

Die Autorin



Cindy Wienke wurde in Suhl geboren und ist auf Rügen aufgewachsen. Sie studierte in Hamburg zunächst ein Jahr Geophysik/Ozeanographie und wechselte anschließend in den Studiengang Geowissenschaften. In ihrer Bachelor-Arbeit befasste sie sich mit der Fraktionierung stabiler Kohlenstoffisotope bei der mikrobiellen Methanoxidation. In der Master-Arbeit untersuchte sie das hydraulische Verhalten aufbereiteten Baggerguts zum Einsatz im Deichbau. In der Dissertation wandte sie sich wieder der mikrobiellen Methanoxidation zu. Im Fokus der Arbeit standen hierbei Biofilter für mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen.

C. Wienke



Cindy Wienke

Optimierung der mikrobiellen Methanoxidation auf verschiedenen Biofiltermaterialien

Verein zur Förderung der Bodenkunde Hamburg
c/o Institut für Bodenkunde - Universität Hamburg
<https://www.geo.uni-hamburg.de/de/bodenkunde.html>

Hamburger Bodenkundliche Arbeiten

Band 88

HBA

Band 88
2017

ISSN: 0724-6382

Hamburger Bodenkundliche Arbeiten

Optimierung der mikrobiellen Methanoxidation auf
verschiedenen Biofiltermaterialien, zur Reduzierung des
klimarelevanten Spurengases Methan, für den Einsatz
im Biofilter einer mechanisch-biologischen
Abfallbehandlungsanlage

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften,
Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg

vorgelegt von

Cindy Wienke

aus Suhl

Hamburg

2017

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg
auf Grund der Gutachten von

Prof. Dr. Eva-Maria Pfeiffer

Dr. Claudia Fiencke

Tag der Disputation: 27. Juni 2017

Inhalt

Abbildungen.....	6
Tabellen.....	8
Abkürzungen.....	9
Zusammenfassung	11
Summary	14
1 Einleitung.....	17
2 Hintergrund	21
2.1 Anthropogene Methanemissionen	21
2.1.1 Globale Methanemissionen	21
2.1.2 Methanemissionen in Deutschland.....	22
2.2 Mikrobielle Methanoxidation	23
2.2.1 Methanotrophe Bakterien	24
2.2.2 Prozesse der mikrobiellen Methanoxidation	26
2.3 Mechanisch-biologische Abfallbehandlung	28
2.3.1 Gesetzliche Rahmenbedingungen.....	28
2.3.2 Aufbau und Funktion von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen	29
2.3.3 Treibhausgasemissionen	30
2.4 Biofilter.....	31
2.4.1 Aufbau	31
2.4.2 Biofilter zur Methanoxidation im Niedrigkonzentrations-bereich	32
2.4.3 Anforderungen an das Filtermaterial	35
3 Material und Methoden	41
3.1 Auswahl der Filtermaterialien	41
3.2 Physikalische Materialeigenschaften.....	41
3.2.1 Dichten.....	41
3.2.2 Porenvolumen	43
3.2.3 Maximale Wasserhaltekapazität	44
3.3 Chemische Materialeigenschaften.....	44
3.3.1 pH-Werte	44
3.3.2 Elektrische Leitfähigkeit.....	44
3.3.3 C/N-Verhältnis.....	45
3.3.4 Verfügbarkeit von Nährstoffen.....	45
3.4 Biologische Materialeigenschaften.....	46
3.4.1 Genereller Aufbau der Atmungsversuche	46

3.4.2	Basalatmung	46
3.4.3	Mikrobielle Biomasse	47
3.4.4	Biologische Abbaubarkeit	47
3.4.5	Zellzahl methanotropher Bakterien	47
3.5	Anzucht und Charakterisierung der methanotrophen Anreicherungskultur	49
3.5.1	Kultivierung	49
3.5.2	Transmissionselektronenmikroskopie	50
3.5.3	16sRNA-Sequenzierung	51
3.6	Potentielle Methanoxidationsaktivität in Batch-Versuchen	51
3.6.1	Versuchsablauf	52
3.6.2	Einflussfaktoren Temperatur und Methankonzentration	53
3.6.3	Bestimmung der potentiellen Methanoxidationsaktivität	54
3.7	Effektive Methanoxidationsaktivität im Säulen-versuch	54
3.7.1	Versuchsaufbau	54
3.7.2	Einflussfaktoren Volumenstrom und Methankonzentration	57
3.7.3	Bestimmung der Abbauleistung	59
3.8	Feldversuche an der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster	59
3.8.1	Der Betriebsbiofilter	60
3.8.2	Messungen der Gaskonzentrationen am Betriebsbiofilter	61
3.8.3	Die Versuchsbiofilter	63
3.8.4	Messungen am Versuchsbiofilter und den IBCs	65
4	Ergebnisse.....	67
4.1	Auswahl potentiell geeigneter Filtermaterialien	67
4.1.1	Literaturüberblick	67
4.1.2	Materialauswahl	69
4.2	Physikalische Materialeigenschaften	72
4.2.1	Dichten	72
4.2.2	Porenvolumen	74
4.2.3	Maximale Wasserhaltekapazität	74
4.3	Chemische Materialeigenschaften	76
4.3.1	pH-Werte	76
4.3.2	Elektrische Leitfähigkeit	77
4.4	Nährstoffzusammensetzung der Filtermaterialien	78
4.4.1	C/N-Verhältnis	78
4.4.2	Weitere Makronährstoffe	79
4.4.3	Mikronährstoffe	82
4.5	Biologische Materialeigenschaften	86
4.5.1	Basalatmung	86
4.5.2	Mikrobielle Biomasse	87
4.5.3	Biologische Abbaubarkeit	88
4.5.4	Zellzahl methanotropher Bakterien	88

4.5.5	Methanoxidationspotentiale.....	89
4.6	Potentielle Methanoxidationsaktivitäten in Batch-Versuchen	91
4.6.1	Einflussfaktor Temperatur	91
4.6.2	Einflussfaktor Methankonzentration	96
4.6.3	Zusammenfassung Batch-Versuche	101
4.7	Effektive Methanoxidationsaktivität im Säulenversuch.....	103
4.7.1	Einstellung 1: 200 ppm CH ₄ / 200 l h ⁻¹	103
4.7.2	Einstellung 2: 130 ppm CH ₄ / 250 l h ⁻¹	105
4.7.3	Einstellung 3: 70 ppm CH ₄ / 430 l h ⁻¹	107
4.7.4	Zusammenfassung Säulenversuche	108
4.8	Charakterisierung der methanotrophen Anreicherungskultur	109
4.8.1	Transmissionselektronenmikroskopie	109
4.8.2	16S- rRNA Sequenzierung	111
4.9	Feldversuche an der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster.....	113
4.9.1	Biofilter-Screening	113
4.9.2	Abbauleistung des Betriebsbiofilters.....	115
4.9.3	Abbauleistung an den IBCs	117
5	Diskussion.....	121
5.1	Eignung verschiedener Biofiltermaterialien.....	121
5.1.1	Analyse der verschiedenen Materialeigenschaften.....	121
5.2	Methanoxidationsaktivitäten in Batch-Versuchen.....	129
5.2.1	Einfluss der Temperatur	130
5.2.2	Einfluss der Methankonzentration.....	132
5.3	Effektive Methanoxidationsaktivität im Säulenversuch.....	135
5.4	Eigenschaften und Zusammensetzung der methanotrophen Anreicherungskultur .	139
5.5	Abbauleistung in den Feldversuchen.....	142
6	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	145
	Literatur	149

Abbildungen

Abbildung 2-1: Anthropogene CH ₄ -Emissionen in Deutschland von 1990 bis 2013	23
Abbildung 2-2: Metabolische Prozesse bei der Methanoxidation.....	27
Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des 3-Phasen-Systems bei der mikrobiellen Methanoxidation im Biofilter	33
Abbildung 3-1: Blähtonbruch, Kokosschale, Kiefernrinde, Bio-Kohle und HDPE-Carrier in den Batch-Gefäßen	53
Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau des Säulenversuchs.....	56
Abbildung 3-3: Aufbau des Säulenversuchs	56
Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Abluftfließwege in der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster.....	60
Abbildung 3-5: Aufbau des Messsystems am Betriebsbiofilter der MBA Neumünster.....	62
Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage.....	63
Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Versuchsbiofilters an der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster.....	64
Abbildung 3-8: Aufbau der 24 stündigen Messkampagne.....	66
Abbildung 4-1: Ausgewählte „neue“ organische Biofiltermaterialien.....	69
Abbildung 4-2: „Alte“ organische Biofiltermaterialien	70
Abbildung 4-3: Anorganische, naturnahe Biofiltermaterialien.	71
Abbildung 4-4: Anorganische, technische Biofiltermaterialien.	71
Abbildung 4-5: Dichten der einzelnen Materialgruppen.....	73
Abbildung 4-6: Porenvolumina der einzelnen Materialgruppen.....	74
Abbildung 4-7: Maximale Wasserhaltekapazitäten der einzelnen Materialgruppen	75
Abbildung 4-8: pH-Werte der einzelnen Materialgruppen	76
Abbildung 4-9: Elektrische Leitfähigkeiten der einzelnen Materialgruppen.....	77
Abbildung 4-10: Die Gehalte an C, N und das C/N-Verhältnis der einzelnen Materialgruppen.....	79
Abbildung 4-11: Makronährstoff-Gehalte der unterschiedlichen Materialgruppen.....	81
Abbildung 4-12: Mikronährstoff-Gehalte der unterschiedlichen Materialgruppen	84
Abbildung 4-13: Basalatmung der einzelnen organischen Materialien	86
Abbildung 4-14: Mikrobielle Biomasse der einzelnen organischen Materialien.....	87
Abbildung 4-15: Biologische Abbaubarkeit der einzelnen organischen Materialien	88
Abbildung 4-16: Zellzahlen methanotropher Bakterien der einzelnen organischen Materialien	89
Abbildung 4-17: Natürliche CH ₄ -Oxidationspotentiale einzelner Materialien unterschiedlicher Materialgruppen.	89
Abbildung 4-18: CH ₄ -Abbau bei 18, 23 und 35 °C Inkubationstemperatur	93
Abbildung 4-19: Entwicklung der CH ₄ -Konzentrationen bei 18 °C, 23 °C und 35 °C Inkubationstemperatur	94
Abbildung 4-20: CH ₄ -Abbau bei 300, 1000 und 3000 ppmv Ausgangskonzentration.....	98

Abbildung 4-21: Entwicklung der CH ₄ -Konzentrationen bei 300, 1000 und 3000 ppmv. ...	99
Abbildung 4-22: CH ₄ -Abbau 300, 1000 und 3000 ppmv Ausgangskonzentration nach der Wiederbefeuchtung	101
Abbildung 4-23: Einstellung 1 bei 200 l h ⁻¹ und 200 ppmv	104
Abbildung 4-24: Einstellung 2 bei 250 l h ⁻¹ und 130 ppmv	106
Abbildung 4-25: Einstellung 3 bei 430 l h ⁻¹ und 70 ppmv	108
Abbildung 4-26: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen	110
Abbildung 4-27: 16S-rRNA Sequenzierung	111
Abbildung 4-28: Screening von 23 Biofilteranlagen.....	115
Abbildung 4-29: CH ₄ - und CO ₂ -Konzentrationen im Roh- und Reingas am Betriebsbiofilter	116
Abbildung 4-30: CH ₄ - Konzentrationen im Roh- und Reingas, anden IBCs.....	118
Abbildung 4-31: CH ₄ -Konzentration im Rohgas des Versuchsbiofilters.....	119
Abbildung 4-32: pH-Werte, Leitfähigkeit und Wassergehalt ider fünf IBCs und des Versuchsbiofilters.	120

Tabellen

Tabelle 3-1:	Zusammenstellung der Versuchsparameter der unterschiedlichen Einstellungen der Säulenversuche	58
Tabelle 3-2:	Zusammenstellung der technischen Daten des Betriebsbiofilters, des Versuchsbiofilters und der fünf IBCs	61
Tabelle 4-1:	Zusammenstellung der in der Literatur genutzten organischen, naturnahen und technischen Biofiltermaterialien.	68
Tabelle 4-2:	Potentielle CH ₄ -Oxidationskapazitäten bei 18, 23 und 35 °C.	95
Tabelle 4-3:	Potentielle CH ₄ -Oxidationskapazitäten bei 300, 1000 und 3000 ppmv . . .	100
Tabelle 4-4:	Potentielle CH ₄ -Oxidationskapazitäten bei 300, 1000 und 3000 ppm nach der Wiederbefeuchtung.	102
Tabelle 4-5:	Befruchtung und effektive Abbauleistungen für die Einstellung 1	104
Tabelle 4-6:	Befruchtung und effektive Abbauleistungen für die Einstellung 2	105
Tabelle 4-7:	Befruchtung und effektive Abbauleistungen für die Einstellung 3	107
Tabelle 4-8:	Betriebsdaten der 23 Biofilteranlagen	114

Abkürzungen

MBA = Mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage

BMUB = Bundesministerium für Bildung und Forschung

CH₄ = Methan

CO₂ = Kohlendioxid

EBRT = Empty Bed Retention Time

EEA = European Environmental Agency

EPS = Extrapolymerische Substanz

FCKW = Fluorchlorkohlenwasserstoff

HDPE = High Density Polyethylene

IBC = Intermediate bulk container

ICM = Intracytoplasmatische Membran

IPCC = Intergovernmental Panel on Climate Change

KOA = Kompostierungsanlage

MPN = Most probable Number

N₂O = Lachgas

pMMO = partikuläre Methan-Monooxygenase

RTO = Regenerative thermische Oxidation

sMMO = gelöste Methan-Monooxygenase

TEM = Transmissionselektronenmikroskopie

Zusammenfassung

Die Treibhausgas-Emissionen in Deutschland wurden seit dem internationalen Referenzjahr 1990 bis zum Jahr 2013 um rund 297 Mio. t Kohlendioxid-Äquivalente (23,7 %) gesenkt. Die deutlichste Verbesserung trat dabei mit knapp 68 % im Bereich der Abfallwirtschaft auf. Diese Verbesserungen wurden hauptsächlich durch die Reduzierung von Methanemissionen, z.B. aus dem Deponiebereich, erzielt. An anderen Stellen gibt es jedoch auch weiterhin erheblichen Verbesserungsbedarf in diesem Bereich. Methan ist ein starkes Treibhausgas, das im Vergleich zu Kohlendioxid mit der 28-fachen Wirksamkeit zum Treibhauseffekt in der Atmosphäre beiträgt (IPCC, 2014).

Obwohl es sich beim Prozess der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung um ein aerobes Verfahren handelt, sind anaerobe Vorgänge innerhalb der Mieten unumgänglich. Die belastete Abluft aus den Rottehallen wird durch Biofilter geleitet. Diese haben derzeit hauptsächlich das Ziel der Geruchsminderung und der Minderung von flüchtigen organischen Verbindungen ohne Methan (NMVOC, engl. non methane volatile organic compounds). Ein Abbau von Methan in diesen Biofiltern erfolgt nur zu max. 10-20 % (Amlinger et al., 2008). In vielen Biofiltern erfolgt sogar eine Methanbildung (gewitra, 2012).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Optimierung der mikrobiellen Methanoxidation in Biofiltern an mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen zur Verringerung der anthropogenen Methanemissionen. Da methanotrophe Bakterien sehr spezifische Anforderungen an ihr Siedlungssubstrat stellen, müssen das Filtermaterial und die methanotrophe Bakterienkultur den hohen Anforderungen angepasst werden, um eine Verbesserung des mikrobiellen Methanabbaus in den Biofiltern zu erzielen. Mit der Verbesserung der Methodik zur Verringerung von Methanquellen aus der Abfallwirtschaft stellt diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zum Klimaschutz dar.

Um eine Beurteilung der Eignung verschiedener Biofiltermaterialien vorzunehmen wurden eine Reihe organischer, naturnaher und technischer Materialien auf ihre grundlegenden physikalischen, chemischen, biologischen sowie ökonomischen und ökologischen Eigenschaften untersucht. An den Ergebnissen dieser Arbeit ist zu sehen, dass die naturnahen und technischen Materialien im Vergleich mit den organischen Materialien im Bereich der physikalischen und biologischen Eigenschaften viele Vorteile besitzen. Diese Materialien sind

aufgrund der genau zu bestimmenden Konzentration an Nährstoffen und Bakterien besser zu kontrollieren und schneller an sich verändernde Bedingungen anzupassen. Jedoch werden sowohl bei den chemischen, als auch bei den ökologischen, ökonomischen und nachhaltigen Eigenschaften deutliche Nachteile sichtbar. So stellen z.B. zu starke Nährstoffauswaschungen und sich verändernde pH-Werte ein Problem für eine langfristig stabil bleibende Methanabbauleistung dar. Aufgrund der unterschiedlich positiven Eigenschaften der organischen und naturnahen/technischen Materialien wird die Verwendung eines Materialgemisches empfohlen.

Um den Einfluss verschiedener Parameter auf die potentielle Methanoxidationsaktivität der einzelnen Materialien zu untersuchen wurden mittels kleinskaliger Laborversuche, sogenannten Batch-Versuchen, im abgeschlossenen System unter kontrollierten Bedingungen die Einflüsse der Parameter Temperatur (18-35 °C) und Methankonzentration (300-3000 ppmv) untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigten eine Abnahme der Methanabbauleistung mit steigender Temperatur. Ein Herunterkühlen der Abluft gerade in den Sommermonaten wird daher empfohlen. Im Gegensatz dazu zeigte sich eine Steigerung der Abbauleistungen mit steigender Methankonzentration. Die Adaption der Bakterien unter hohen Methankonzentrationen bei anschließender Anpassung an niedrigere Konzentrationen hat im besten Fall keinerlei Auswirkungen, im schlechtesten Fall aber negative Auswirkungen. Die beiden Materialien Blähton und HDPE-Carrier zeigten sich in diesen Versuchen als am besten für den Einsatz im Biofilter einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage geeignet. Eine regelmäßige Zugabe von Nährstoffen für die Aufrechterhaltung hoher Methanoxidationsaktivitäten scheint aber unumgänglich.

Zur Charakterisierung der aus dem Biofilter der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage in Wiefels angezogenen Anreicherungskultur wurden mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie Zellen einiger der in der Anreicherungskultur vorhandenen Mikroorganismen abgebildet. Durch die Anordnung der Intracytoplasmatischen Membranen in den Zellen war eine Klassifizierung in Typ I und Typ II Methanotrophe in annähernd gleichen Verhältnissen möglich. Zusätzlich wurde die methanotrophe Anreicherungskultur mittels 16S-rRNA Sequenzierung untersucht. Trotz der stark limitierenden Anreicherungsbedingungen durch die alleinige Zugabe von Methan als Substrat handelt es sich bei der Anreicherungskultur nicht um eine methanotrophe Reinkultur. Bereits auf Höhe der Ordnung wurden keine methanotrophen Bakterien mehr unter den acht am häufigsten auftretenden Ordnungen detektiert. Eine konkrete Bestimmung der in der

Anreicherungskultur enthaltenen methanotrophen Bakterien konnte entsprechend in dieser Arbeit nicht erfolgen.

Auf Basis der in den Materialstudien und Batch-Versuchen erzielten Ergebnisse, wurde in dynamischen Säulenversuchen der Einfluss des Volumenstroms und der Methankonzentration auf die Abbauleistung bestimmt. Hierzu wurde ein Materialgemisch aus organischem (Kiefernrinde) und naturnahem (Blähton) Material verwendet, welches mit der methanotrophen Anreicherungskultur beimpft wurde. Mit einer Abbauleistung von 17-54 % bei einer Methankonzentration zwischen 70 200 ppmv und einem Volumenstrom zwischen 200–430 l h⁻¹ war der Methanabbau somit wesentlich höher als in der Literatur angegeben (Amlinger et al., 2008, Phong, 2012). Diese Arbeit zeigt daher, dass eine Optimierung der Methanoxidaionsleistung in Gegenwart niedriger Methankonzentrationen und hoher Volumenströme unter Laborbedingungen möglich ist.

Um die Erkenntnisse aus den Laborversuchen in die Feldversuche zu integrieren und die Anwendbarkeit unter annähernd realen Bedingungen zu testen wurden die Abbauleistungen über unterschiedlich dimensionierte Biofilteranlagen verglichen. Zur Bestimmung der Abbauleistung wurden in einer 24-stündigen Messkampagne kontinuierlich die Roh- und Reingaskonzentrationen an Methan und Kohlendioxid in diesen Biofilteranlagen ermittelt. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass durch den Einsatz eines geeigneten Biofiltermaterials und der Adaption einiger Faktoren die Methanoxidaionsleistung in Feldversuchen verbessert werden kann. In den kleinsten Versuchseinheiten lagen die in dieser Arbeit erzielten Methanabbauleistungen um den Faktor 1,6-5,7 höher als in Voruntersuchungen an verschiedenen Biofilteranlagen beschrieben (gewitra, 2012).

Den Betreibern von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen steht mit dem untersuchten Biofiltersystem ein geeignetes Instrument zur Reduzierung von Methanemissionen in Gegenwart von niedrigen Methankonzentrationen und hohen Volumenströmen zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Untersuchungen konnten gezielte Vorgaben abgeleitet werden. Einige Faktoren bleiben jedoch vorerst ungeklärt, andere müssen in Einzelfallbetrachtungen an die jeweiligen Anlagen angepasst werden.

Summary

The emissions of greenhouse gases in Germany have been reduced by 297 Mio. t carbon dioxide equivalents (23,7 %) until 2013 compared to the international reference year of 1990. The main improvement occurred with nearly 68 % within the waste management sector. The improvements were reached due to the reduction of methane emissions for example from landfills. In other cases within the waste management sector there still is a huge demand for further improvements. Methane is a strong greenhouse gas with a 28-times higher global warming potential than carbon dioxide (IPCC, 2014).

Although the process of waste conditioning in mechanic-biologic waste treatment facilities generally is aerobic, the occurrence of anaerobic areas within the heaps is unavoidable. The exhaust air from the rotting halls is fed into biofilters. At the current state these biofilters are designed for odor and NMVOC (volatile organic compounds without methane) reduction. A reduction of methane in biofilters is only possible up to 10-20 % (Amlinger et al., 2008). In many cases a production of methane in biofilters is observed (gewitra, 2012).

The aim of this study is the optimization of the microbial methane oxidation in biofilters from mechanic-biologic waste treatment facilities in order to reduce anthropogenic methane emissions. Since methanotrophic bacteria make highly specific demands on their growing substrate, the biofilter material and the methanotrophic culture has to be adapted to these demands to enhance the microbial oxidation of methane in biofilters. With the improvement of the methodology for the reduction of anthropogenic methane sources this study presents an important contribution for climate protection.

To make an estimation about different biofilter materials a set of different organic, inorganic and technical materials were examined for their main physical, chemical, biological as well as economic and ecologic properties. The results obtained by this study lead to the conclusion, that the inorganic and technical materials provide advantages over the organic materials in relation to the physical and biological properties. These materials are easier monitored to determine the exact amount of nutrient concentration and bacteria in order to adapt to changing conditions. On the other hand the organic materials provide a lot of disadvantages within the chemical, ecologic, economic and sustainable properties. Thus high nutrient eluviation and changing pH-values presents a problem for the long-term stability of the methane oxidation activity. Due to the differently positive properties of organic and inorganic/technical materials the application of a mixed material is strongly recommended.

Small-scale laboratory experiments, referred to as batch-experiments, have been conducted to determine the effect of temperature (18-35 °C) and methane concentration (300-3000 ppmv) on the potential methane oxidation activity of the different materials in a closed system under controlled conditions. The results obtained by this study showed a decrease of degradation efficiency with increasing temperature. The controlled cooling of the exhaust air stream, especially in the summer period is therefore recommended. In contrast the increase of methane concentration led to increased methane degradation efficiency. The growth of the methanotrophic bacteria on high methane concentration for the following adaption to low concentrations had at best no consequences, but negative consequences in the worst case. The materials expanded clay and HDPE-carriers appeared to be most suitable for the application to a biofilter at a mechanic-biologic waste treatment facility within these experiments. However, the frequent addition of nutrients seems to be unavoidable to support a constantly high methane oxidation efficiency.

For the characterization of the microorganisms within the enrichment culture, obtained from a material sample of the mechanic-biologic waste treatment facility in Wiefels, pictures of different cells were produced by means of transmission electron microscopy. By identifying the arrangements of the intracytoplasmic membranes a classification into type I and type II methanotrophic bacteria in nearly equal shares was possible. In addition the enrichment culture was analyzed by 16S-rRNA sequencing. Despite the highly limiting enrichment conditions due to the exclusive addition of methane as substrate, the culture is not consisting of methanotrophic bacteria alone. Already at the order classification methanotrophic bacteria are no longer under the first eight most frequently classified orders. A precise classification of the methanotrophic bacteria contained in the enrichment culture could therefore not be carried out in this study.

On basis of the results of the material study and the batch-experiments, the influence of volumetric load and methane concentration were investigated in dynamic column-studies. On this, a mixture of organic (pine bark) and inorganic (expanded clay) materials were applied and inoculated with the methanotrophic enrichment culture. With an oxidation efficiency of 17-54 % at a methane concentration between 70-200 ppmv and a volumetric load between 200-430 l h⁻¹ the methane reduction in this study was therefore significantly higher as expressed in literature (Amlinger et al., 2008, Phong, 2012). We can therefore conclude that the optimization of methane oxidation in the presence of low methane concentrations and high volumetric loads is possible under laboratory conditions.

To integrate the results of the laboratory experiments into the field experiments and thus testing the adaptability among real conditions, the methane oxidation efficiency of three differently scaled biofilter systems were compared. For the determination of the oxidation efficiencies 24-hour measurements of raw- and cleangas streams were performed on these biofilter systems. The results of this study show an improvement of the methane oxidation efficiency in field experiments due to the application of a suitable biofilter material and the adjustment of view environmental factors. Within the smallest tested biofilter system the oxidation efficiencies were 1.6-5.7 times higher than measured in previous biofilter investigations (gewitra, 2012).

The investigated biofilter system represents a highly effective instrument for the reduction of anthropogenic methane emissions in presence of low methane concentrations and high volumetric loads for the use at mechanic-biologic waste treatment facilities. Considering the research investigations on hand precise specifications could be derived. These, however, may have to be modified under consideration of the individual facility.

1 Einleitung

Forschungsziel der angestrebten Promotion ist die Optimierung der mikrobiellen Methanoxidation in Biofiltern an mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen zur Verringerung von Treibhausgas-Emissionen, insbesondere von Methan. Mit der Verbesserung der Methodik zur Verringerung von Methanquellen aus der Abfallwirtschaft stellt diese Arbeit einen wichtigen Beitrag zum Klimaschutz dar. Das Promotionsvorhaben wurde im Rahmen des durch das BMBF geförderten Projektes „Biofilter mit hoher Effizienz zur Methanoxidation in der Land- und Abfallwirtschaft“ (BiMoLA) erstellt.

Die Treibhausgas-Emissionen in Deutschland wurden seit dem internationalen Referenzjahr 1990 bis zum Jahr 2013 um rund 297 Mio. t Kohlendioxid-Äquivalente (23,7 %) gesenkt. Die deutlichste Verbesserung trat dabei mit knapp 68 % im Bereich der Abfallwirtschaft auf. Der Anteil der Abfallwirtschaft an den Gesamtemissionen der Bundesrepublik Deutschland lag im Jahr 2013 nur noch bei 1,2 % (Umweltbundesamt, 2014). Diese Verbesserungen wurden hauptsächlich durch die Reduzierung von Methanemissionen z.B. aus dem Deponiebereich erzielt, allerdings gibt es an anderen Stellen auch weiterhin erheblichen Verbesserungsbedarf in diesem Bereich. Methan ist ein starkes Treibhausgas, das im Vergleich zu Kohlendioxid mit der 28-fachen Wirksamkeit zum Treibhauseffekt in der Atmosphäre beiträgt (IPCC, 2014). Im Jahr 2001 wurde die Abfallablagerungsverordnung aufgestellt, die aufgrund verbesserter Erfassung und energetischer Nutzung der entstehenden Deponiegase zu geringeren Methanemissionen aus Deponien führt. Zusätzlich dürfen nicht vorbehandelte organisch abbaubare Siedlungsabfälle seit 2005 nicht mehr deponiert werden. Restsiedlungsabfälle und ähnlich zusammengesetzte Abfälle können daher nur nach einer Vorbehandlung abgelagert werden. Neben den thermischen Abfallbehandlungsverfahren kommen hierbei verstärkt mechanisch-biologische Verfahren zum Einsatz. Derzeit werden ca. 4,5 Mio. t Abfälle pro Jahr in mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen behandelt (Umweltbundesamt, 2014b).

Seit 2005 dürfen nach neuen rechtlichen Anforderungen (30. BImSchV, 2005) nur noch geschlossene mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen mit Abgaserfassung und anschließender Abgasbehandlung betrieben werden. Obwohl es sich beim Prozess der Kompostierung um ein aerobes Verfahren handelt sind anaerobe Vorgänge innerhalb der Mieten unumgänglich. Das Umsetzen der Mieten, sowie andere Maßnahmen zur Einbringung

von Sauerstoff können nur kurzfristig zur Verminderung der Methanbildung beitragen (Cuhls et al., 2015). Die belastete Abluft aus den Rottehallen wird durch Biofilter geleitet. Diese haben zurzeit hauptsächlich das Ziel der Geruchsminderung und der Minderung von flüchtigen organischen Verbindungen ohne Methan (NMVOC, engl. non methane volatile organic compounds). Diese können bis zu einem Grad von 90 % in herkömmlichen Biofiltern abgereinigt werden (Bartels&Kruse, 2002). Ein Abbau von Methan in Biofiltern hingegen erfolgt nur zu max. 10-20 % (Amlinger et al., 2008). In vielen Biofiltern erfolgt sogar eine Methanbildung (gewitra, 2012).

Einen Lösungsansatz stellt ein mehrstufiges Abluftreinigungssystem dar, indem zusätzlich zu den herkömmlichen Biofiltern ein Add-On-Biofilter mit spezifischen Eigenschaften zur Abreinigung von Methan nachgeschaltet wird. Die Umsetzung des Methans erfolgt dabei über die Oxidation durch methanotrophe Bakterien zu Kohlendioxid und Wasser. Bislang bestehen erhebliche Wissensdefizite über die effektive mikrobielle Biofiltration von Methan im Niedrigkonzentrationsbereich (Limbri et al., 2013). Die Methankonzentrationen in der Abluft einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage rangieren im Bereich von wenigen ppm bis ca. 150 ppm Methan (gewitra, 2012).

Weitere Schwierigkeiten für einen optimalen Methanabbau aus der Abluft von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen ist der sehr hohe Volumenstrom ($20.000-50.000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) mit entsprechend kurzen Verweilzeiten des Gases im Biofilter. Aufgrund der Dimensionierung der Biofilter ist eine Erhöhung der Verweilzeit der Abluft im Biofilter stark begrenzt. Verbesserungen des Systems müssen entsprechend an anderen Stellen ansetzen. Da die methanotrophen Bakterien zusätzlich sehr spezifische Anforderungen an ihr Siedlungssubstrat stellen, ist es Ziel der angestrebten Promotion das Filtermaterial und die Bakterienkulturen den hohen Anforderungen anzupassen, um eine Verbesserung des mikrobiellen Methanabbaus in den Biofiltern zu erzielen.

Daraus ergeben sich folgende Fragestellungen:

- 1) Welche Eigenschaften bringen verschiedene Materialien mit, um Methan bei niedrigen Konzentrationen und hohen Volumenströmen im Biofilter einer mechanisch- biologischen Abfallbehandlungsanlage abzubauen? Wie können diese Eigenschaften bewertet werden?
- 2) Welche Bedingungen führen zu einer optimierten Methanoxidation in Laborversuchen?

-
- 3) Welche Eigenschaften benötigen methanotrophe Bakterien für die Methanoxidation unter hohen Volumenströmen und niedrigen Methankonzentrationen?

 - 4) Wie können die Bedingungen für eine optimierte Methanoxidationsleistung im größeren technischen Maßstab, bis hin zum Einsatz im Biofilter einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage, verbessert werden?

2 Hintergrund

2.1 Anthropogene Methanemissionen

Methan (CH_4) gehört neben Kohlenstoffdioxid (CO_2), Lachgas (N_2O) und Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKWs) zu den langlebigen Treibhausgasen. In der Atmosphäre trägt es mit knapp 18 % ($0,5 \text{ W m}^{-2}$) zum globalen Strahlungsantrieb der langlebigen Treibhausgase von $2,77 \text{ W m}^{-2}$ bei (Hofmann et al., 2006, Forster et al., 2007). Dabei hat es auf eine Zeitspanne von 100 Jahren hochgerechnet ein um den Faktor 28 höheres relatives Treibhauspotential im Vergleich zu CO_2 (IPCC, 2014). Im Gegensatz zu anderen Treibhausgasen hat CH_4 mit ca. neun Jahren eine relativ kurze Verweilzeit in der Atmosphäre (Dlugokencky et al., 2009, Prather et al., 2012). Minderungen der CH_4 -Emissionen hätten entsprechend schnelle Senkungen des globalen Treibhausinventares zur Folge.

2.1.1 Globale Methanemissionen

Die Konzentration von CH_4 in der Atmosphäre hat sich von 722 ± 25 ppb im Jahr 1750 um den Faktor 2,5 auf 1803 ± 2 ppb im Jahr 2015 gesteigert (IPCC, 2014). Direkte Messungen der atmosphärischen CH_4 -Konzentrationen gibt es erst seit 1978, globale umfassende Messungen erst ab 1983. Die CH_4 -Konzentrationen in der Atmosphäre vor 1978 konnten durch die Beprobung von Eiskernen ermittelt werden. Die Wachstumsrate von CH_4 bezeichnet das Verhältnis zwischen CH_4 -Quellen und CH_4 -Senken. Zwischen 1978-1999 hat sie abgenommen, blieb bis 2006 stabil und stieg danach wieder leicht an (Rigby et al., 2008, Dlugokencky et al., 2009). Insgesamt wurden in den letzten 15 Jahren 492-581 Tg CH_4 pro Jahr in die Atmosphäre emittiert (IPCC, 2014).

Die natürlichen CH_4 -Emissionen machen laut Denman et al., 2007 mit 145-260 Tg CH_4 pro Jahr nur noch rund 25-50 % der gesamten globalen CH_4 -Emissionen aus. Die restlichen 50-75 % (50-65 % laut IPCC, 2014) fallen entsprechend auf anthropogene Emissionen zurück. Sie kommen hauptsächlich aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen in der Kohle-, Gas-, und Ölindustrie (85-105 Tg CH_4 pro Jahr, Olivier&Janssens-Maenhout, 2011), aus landwirtschaftlichen Prozessen wie der Zucht von widerkäuendem Vieh (87-94 Tg CH_4 pro Jahr, Olivier&Janssens-Maenhout, 2011) und dem Reisanbau (33-40 Tg CH_4 pro Jahr,

Yan et al., 2009), sowie aus der Abfallwirtschaft von Deponien, Abwasserbehandlungsanlagen und der Gülle-Lagerung und Behandlung (67-90 Tg CH₄ pro Jahr, IPCC, 2014).

2.1.2 Methanemissionen in Deutschland

Der Hauptanteil der Treibhausgas-Emissionen in Deutschland besteht aus Kohlendioxid. Methan hat ähnlich wie im globalen Vergleich den zweitgrößten Anteil. Seit 2008 wird das Kyoto-Ziel für Deutschland von durchschnittlich 974 Gt CO₂-Äquivalenten gehalten bzw. unterschritten (Umweltbundesamt, 2014a).

Die anthropogenen Treibhausgasemissionen in Deutschland wurden seit 1990 kontinuierlich um insgesamt 297 Gt CO₂-Äquivalente (23,7 %) gesenkt. Der Anteil der Methan-Emissionen hat sich während dieser Zeit von 4790 Mt auf 2379 Mt halbiert (Abb. 2-1). Den derzeit größten Anteil der anthropogenen Methan-Emissionen in Deutschland produziert die Landwirtschaft. Ihr Anteil ist in diesem Zeitraum annähernd konstant geblieben, während neben den Anteilen der diffusen Emissionen aus Brennstoffen, auch der Anteil der Abfallwirtschaft um 68 % deutlich reduziert worden ist. Gemessen an den Gesamt-Emissionen erzeugte die Abfallwirtschaft im Jahr 2013 nur noch 1,2 % der Emissionen (Umweltbundesamt, 2014a). Langzeitig sollen die gesamten anthropogenen Treibhausgas-Emissionen in Deutschland weiter bis auf 750 Gt CO₂-Äquivalente und bis 2050 sogar bis max. 250 Gt CO₂-Äquivalente gedrückt werden. Das ist weniger als ein Drittel der derzeitigen Emissionen. Da die weitere Verringerung der CH₄-Emissionen wie oben beschrieben auch auf kürzere Zeit einen erheblichen Einfluss auf die Gesamt-Emissionen hat ist es sinnvoll, auch in diesem Bereich weiterhin technisch aufzurüsten und auch kleine Emissionsquellen zu reduzieren.

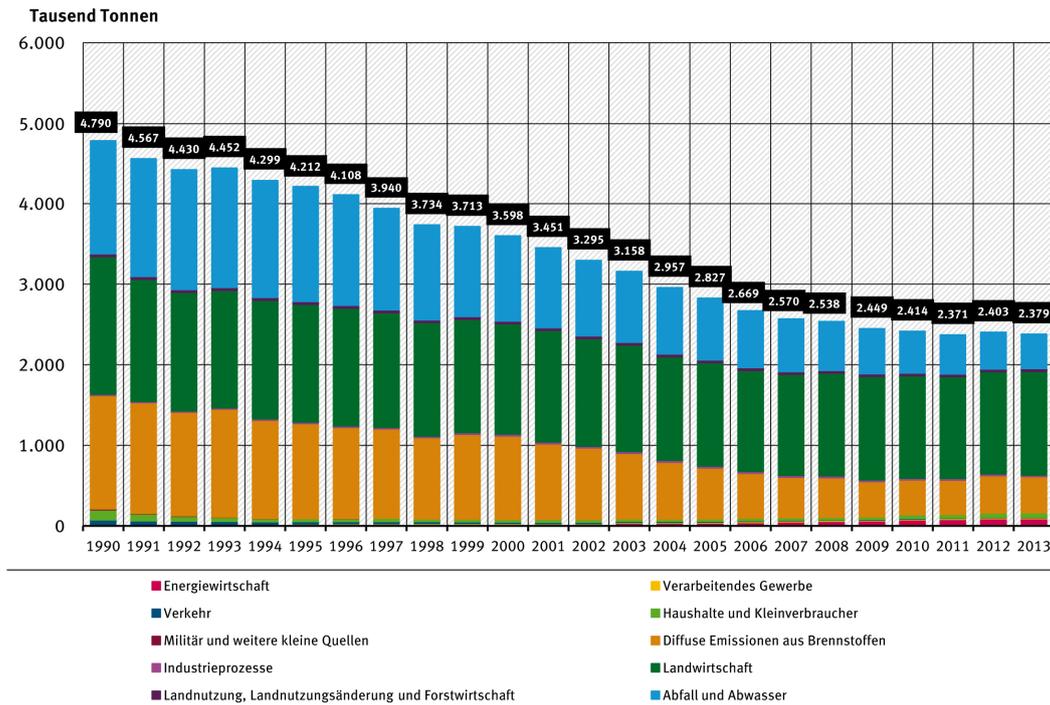


Abbildung 2-1: Anthropogene CH₄-Emissionen in Deutschland von 1990 bis 2013 aufgeteilt nach Quellkategorien. Umweltbundesamt, 2015a

2.2 Mikrobielle Methanoxidation

Die natürliche Oxidation von atmosphärischem CH₄ kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Die mit einem Anteil von knapp 90 % größte Senke für atmosphärisches CH₄ ist die hauptsächlich in der Troposphäre stattfindende photochemische Elimination durch die Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen. Das sind 428–511 Tg CH₄ pro Jahr. Mit einem Anteil von knapp 4 % stellen die hauptsächlich in der Stratosphäre stattfinden chemischen Reaktionen mit Chlor- und atomaren Sauerstoff-Radikalen (30–45 Tg CH₄ pro Jahr) und die hauptsächlich in Böden stattfindende biologische Oxidation durch methanotrophe Bakterien (26–34 Tg CH₄ pro Jahr) die nächstgrößten Senken dar (Bousquet et al., 2006, Allan et al., 2007, Knittel&Boetius, 2009, Dlugokencky et al., 2011, IPCC, 2014). In diesem Zusammenhang stehen methanotrophe Bakterien im Fokus der Forschung zur weiteren Verbesserung der Reduzierung atmosphärischen Methans (Jiang et al., 2010, Knief, 2015).

2.2.1 Methanotrophe Bakterien

Beschrieben wurde das erste methanotrophe Bakterium (*Bacillus methanicus*) bereits von Söhngen, 1906. Detaillierte Forschungen zur Klassifizierung verschiedener methanotropher Bakterien wurden von Whittenbury et al. (1970) veröffentlicht. Seitdem beschäftigte sich eine Vielzahl von Forschern mit den methanotrophen Bakterien (z.B. Hanson&Hanson, 1996a). Geologische Analysen deuten darauf hin, dass methanotrophe Bakterien schon vor mindestens 1,5 Milliarden Jahren auf der Erde existierten (Shukla et al., 2013).

Methanotrophe Bakterien gehören zu den Gram-negativen Proteobakterien und sind strikt aerob. Der Großteil der methanotrophen Bakterien nutzt CH_4 als alleinige Kohlenstoff (C) - und Energiequelle. In Fällen von einer Unterversorgung mit CH_4 können auch andere Einkohlenstoff- (C1-)Verbindungen wie Methanol (CH_3OH), Formiat (CH_2O_2), Formaldehyd (CH_2O) und Methylamin (CH_5N) als Substrat genutzt werden. Diese Gruppe der methanotrophen Bakterien wird als obligate methanotrophe Bakterien bezeichnet. Einige methanotrophe Bakterien können aber neben CH_4 auch Verbindungen mit mehreren Kohlenstoffatomen als Substrat nutzen und werden als fakultative methanotrophe Bakterien bezeichnet (Dedysh&Dunfield, 2011). Klassischerweise werden methanotrophe Bakterien aufgrund ihrer 16S-rRNA Sequenzen, aber auch durch unterschiedliche intrazelluläre Membran-Strukturen, verschiedene physiologische und chemische Eigenschaften und ihre unterschiedliche Art der C-Assimilation in Gamma-Proteobakterien (Typ I) und Alpha-Proteobakterien (Typ II) unterschieden (Whittenbury&Dalton, 1981). Aktuell werden 18 Gattungen von Typ I Methanotrophen und 5 Gattungen von Typ II Methanotrophen mit insgesamt 60 Arten unterschieden (Knief, 2015).

Typ I Methanotrophe (Alpha-Proteobakterien) nutzen zur C-Assimilation den Ribulosemonophosphatweg (RuMP, Abb. 2-2) und sind, bis auf wenige Ausnahmen, nicht in der Lage Stickstoff (N_2) zu fixieren. Sie nutzen fast ausschließlich die partikuläre Methan-Monooxygenase (pMMO). Einige Gattungen können jedoch die lösliche (engl. soluble) Methan-Monooxygenase (sMMO) bilden, Stickstoff fixieren und den Serinweg zur C-Assimilation nutzen (Hanson&Hanson, 1996a). Aufgrund dieser Abweichungen werden die Typ I Methanotrophen in Typ Ia und Typ Ib, früher als Typ X bezeichnet, unterschieden. Eine weitere Untergruppe wurde als Typ Ic kategorisiert. Alle Typen gehören zur Familie der *Methylococcaeae* mit den Typ Ia Gattungen *Methylococcus*, *Methylocaldum* und *Methylogaea*, den Typ Ib Gattungen *Methylobacter*, *Methylomicrobium*, *Methylomonas*,

Methylosphaera, *Methylosarcina*, *Methylosoma*, *Methylovulum* und *Methylomarinum*, sowie den Typ Ic Gattungen *Methylohalobius* und *Methylothermus* (Bowman, 2014).

Typ II Methanotrophe (Gamma-Proteobakterien) hingegen nutzen den Serinweg zur C-Assimilation und sind in der Lage Stickstoff zu fixieren (Scheutz et al., 2009). Um CH₄ zu oxidieren nutzen Typ II Methanotrophe hauptsächlich die partikuläre Methan-Monooxygenase (pMMO), in der Abwesenheit von Kupfer kann aber auch die gelöste Form der Methan-Monooxygenase (sMMO) gebildet werden (Hanson&Hanson, 1996a). Diese Gruppe enthält die Familie *Methylocystaceae* oder auch Typ IIa, mit den Gattungen *Albibacter*, *Hansschlegelia*, *Methylocystis*, *Methylophila*, *Methylosinus*, *Pleomorphomonas* und *Terasakiella* (Webb et al., 2014) und die Familie *Beijerinckiaceae* oder auch Typ IIb, mit den Gattungen *Beijerinckia*, *Chelatococcus*, *Methylocapsa*, *Methylocella*, *Camelimonas*, *Methyloferula*, *Methylorosula* und *Methylovirgula* (Marín&Arahal, 2014).

Mittlerweile ist neben den Typ I und Typ II Methanotrophen auch eine dritte phylogenetische Gruppe, die Verruimicrobia bekannt (Garrity&Holt, 2001, Schlesner et al., 2006, Op den Camp et al., 2009). Diese Familie enthält aktuell die Gattung *Methyloacidiphilium* mit insgesamt 10 Arten (Op den Camp et al., 2009 Shukla et al., 2013) und seit kurzem auch die Gattung *Methylacidimicrobium* mit bislang 3 Arten (van Teeseling et al., 2014).

Im natürlichen System Boden kann aus der Atmosphäre aufgenommenes Methan oxidiert werden. Die Zusammensetzung der im Boden befindlichen methanotrophen Bakteriengemeinschaft erfolgt über die Analyse der *pmoA*-Gensequenz, die eine α -Untereinheit der pMMO kodiert. Die Bakteriengemeinschaften sind sehr divers. Es konnten bislang u.a. Gattungen wie *Methylocystis*, *Methylosinus*, *Methylobacter*, *Methylocaldum* und *Methylocella* nachgewiesen werden (z.B. Knief et al., 2003, Kolb et al., 2005, Kravchenko et al., 2010). Vor allem einige Arten der Gattung *Methylocystis* konnten unter atmosphärischen Methankonzentrationen angereichert werden (Knief&Dunfield, 2005, Vorob'ev&Dedysh, 2008, Hatamoto et al., 2010). Es wurden aber auch Bakteriengemeinschaften nachgewiesen, die bislang nicht kultiviert werden konnten und die vermutlich den Großteil des atmosphärischen Methans oxidieren. Diese formen Cluster innerhalb der Alpha- und Gamma-Proteobakterien, die sog. Upland Soil Cluster (**USC α** und **USC γ**). Die dem USC α am nächsten stehende, kultivierbare Art ist *Methylocapsa acidiphila* (Kolb et al., 2005, Ricke et al., 2005). Die *pmoA*-Sequenz des USC γ ähnelt am ehesten der *pmoA*-Sequenz der Familie der *Methylococcaeae*. Diese wurden auch in Böden mit neutralem pH nachgewiesen, ihr Anteil an der Oxidation des atmosphärischen CH₄ ist jedoch fraglich, da keine der bekannten

kultivierbaren Gattungen dieser Familie atmosphärisches CH₄ oxidieren kann (Kolb, 2009). Weiterhin wurden *pmoA*-Sequenzen nachgewiesen, die ebenfalls nicht zu den bislang kultivierten methanotrophen Bakterien gehören. Dazu zählen die Cluster 1, 2 und 5 (z.B. Kolb et al., 2005, Degelmann et al., 2010).

Diese Bakterien werden als methanotrophe Bakterien mit hoher Methanaffinität bezeichnet. Im Gegensatz dazu stehen die kultivierbaren Methanotrophen, die eine niedrige Methanaffinität besitzen. Im Allgemeinen spricht man von hoher Substrataffinität, wenn Organismen bei geringen Substratkonzentrationen ihre maximale Aktivität erreichen. Organismen, die bei hohen Substratkonzentrationen ihre maximale Aktivität zeigen, besitzen dagegen eine niedrige Substrataffinität. Nach der Theorie von Michaelis und Menten ist die Geschwindigkeit enzymkatalysierter Reaktionen wie der Methanoxidation in erster Linie von der Konzentration des gebildeten Komplexes abhängig und verhält sich zu diesem proportional. Die Substrataffinität wird durch die Michaelis-Menten-Konstante (K_m) dargestellt. Sie entspricht derjenigen Substrat-konzentration, bei der die Geschwindigkeit der katalysierten Reaktion halbmaximal ist. Je höher der K_m -Wert, desto niedriger die Substrataffinität. So haben kultivierbare methanotrophe Bakterien deutlich höhere K_m -Werte als die nicht kultivierbaren Bakterien der unterschiedlichen Cluster (z.B. Bender&Conrad, 1992).

2.2.2 Prozesse der mikrobiellen Methanoxidation

Die mikrobielle Methanoxidation kann vereinfacht mit folgender Gleichung dargestellt werden:



Die Oxidation von CH₄ zu CO₂ und H₂O erfolgt dabei über mehrere Zwischenschritte. Der erste metabolische Schritt beinhaltet die Oxidation von CH₄ zu Methanol (CH₃OH) und Wasser unter der Verwendung von Sauerstoff (O₂) (Shukla et al., 2013). Dabei wird durch das Enzym Methan-Monooxygenase (MMO) das O₂ gespalten. Eines der Sauerstoffatome wird zu Wasser reduziert, während das Zweite ins Substrat (CH₄) eingebaut wird und CH₃OH entsteht (Basch et al., 1999).

Zwei Formen von MMO sind bekannt, die Kupfer und Eisen enthaltende, membran-gebundene pMMO und die kein Kupfer, aber Eisen enthaltende gelöste, cytoplasmische sMMO (Murrell et al., 2000, Lieberman&Rosenzweig, 2004, Jiang et al., 2010, Shukla et al.,

2013). Die pMMO wurde bisher in allen methanotrophen Gattungen außer *Methylocella* nachgewiesen (Theisen et al., 2005). Nur wenige Gattungen können in Abhängigkeit von der Kupfer-Konzentration sowohl pMMO als auch sMMO entwickeln (Hanson&Hanson, 1996a, Murrell et al., 2000).

Im zweiten metabolischen Schritt wird das Methanol mittels Methanol-Dehydrogenase (MDH) in Formaldehyd (CH_2O) und im dritten metabolischen Schritt über die Formaldehyd-Dehydrogenase (FADH) zu Formiat (CH_2O_2) und letztendlich über die Formiat-Dehydrogenase (FDH) zu CO_2 umgewandelt (Lieberman&Rosenzweig, 2004).

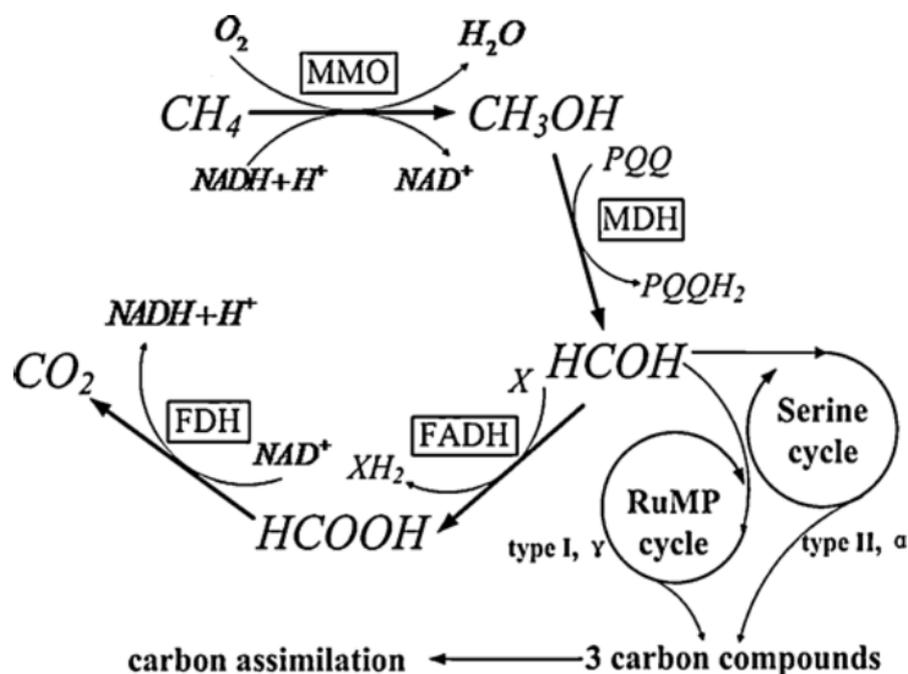


Abbildung 2-2: Metabolische Prozesse bei der Methanoxidation (Jiang et al., 2010). NAD^+ = oxidierte Form des Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid (ein Stoffwechsel-Coenzym); NADH = reduzierte Form des Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid; PQQ = Pyrolochinolinchinon (Co-Faktor von Enzymreaktionen); MDH = Malatdehydrogenase; FADH = Flavin-Adenin-Dinukleotid (ein Co-Enzym); FDH = Formiat-Dehydrogenase

Formaldehyd wird auf verschiedenen Wegen von den Bakterien als Zwischenprodukt zur Synthese von Zellmaterial aufgenommen (Formaldehyd-Assimilation oder C-Assimilation). Typ I Methanotrophe nutzen dazu den Ribulosemonophosphatweg (RuMP), Typ II Methanotrophe den Serinweg (Hanson&Hanson, 1996a). Es gibt nur wenige Methanotrophe, die hauptsächlich den Ribulosemonophosphatweg nutzen, aber auch das Enzym Ribulose-Biophosphat-Carboxylase, das beim Serinweg eingesetzt wird besitzen (Lieberman & Rosenzweig, 2004). Die Nutzung des jeweiligen Stoffwechselweges hängt dann von dem Verhältnis von Kupfer zu Biomasse ab.

2.3 Mechanisch-biologische Abfallbehandlung

In Deutschland ist die Ablagerung (Deponierung) von organischen und biologisch abbaubaren Abfällen seit dem 01. Juni 2005 verboten. Diese Abfälle müssen seither vorbehandelt werden. Ziel ist, neben Material-Recycling und Energiegewinnung, die Produktion eines inertes Materials, um dieses dann ohne unkontrollierte gasförmige Emissionen deponieren zu können (Clemens&Cuhls, 2003). Neben thermischen Abfallbehandlungsverfahren (Verbrennung) kommen dabei hauptsächlich mechanisch-biologische Abfallbehandlungsverfahren zum Einsatz. Im Jahr 2010 wurden bereits 62 % der anfallenden Siedlungsabfälle recycelt. Davon entfallen 45 % (21,3 Mio. Tonnen) auf das Material-Recycling (z.B. Metall, Glas, Plastik, Papier und Pappe) und 17 % (7,6 Mio. Tonnen) auf das Recycling organischer Stoffe (z.B. Kompost) (EEA, 2009). Mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen leisten damit in Deutschland einen erheblichen Beitrag zum Klima- und Ressourcenschutz.

2.3.1 Gesetzliche Rahmenbedingungen

Die deutsche Gesetzgebung im Abfallsektor orientiert sich an der EU-Vorgabe zur Reihenfolge der Prioritäten in Prävention und Material- bzw. Energie-Rückgewinnung. Im Bereich von Siedlungsabfällen entfällt neben dem Recycling ein großer Teil in die Deponierung der nicht-verwertbaren Fraktion. Aus der RICHTLINIE, 1999/31/EG vom 26. April 1999 über Abfalldeponien geht hervor, dass alle Mitgliedsstaaten eine Reduzierung der Deponierung von Siedlungsabfällen auf 35 % (berechnet auf die Gesamtmasse an Siedlungsabfällen im Jahr 1995 (für Deutschland 28,4 Millionen Tonnen) bis zum Jahr 2016 anstreben sollen. Im Jahr 2001 wurde die Abfallablagerungsverordnung aufgestellt, die aufgrund verbesserter Erfassung und energetischer Nutzung der entstehenden Deponiegase zu geringeren Methanemissionen aus Deponien führte. Die deutsche Bundesregierung versprach darüber hinaus eine weitere Reduzierung der Deponierung von Siedlungsabfällen bis zum Jahr 2020 um bis zu 100 %. Dieses Ziel wurde bereits 2006, vor allem mit der Einführung der 30. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz, erreicht. Unbehandelte Siedlungsabfälle durften nicht mehr abgelagert werden.

2.3.2 Aufbau und Funktion von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen

Im Jahr 2011 existierten in Deutschland 61 mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen mit einer Gesamtkapazität von 6,4 Mio. t Siedlungsabfällen pro Jahr (Thiel&Thomé-Kozmiensky, 2011). Seit Juni 2005 werden aufgrund der rechtlichen Grundlagen nur noch geschlossene MBA betrieben, die mit effektiven Abgasreinigungsverfahren ausgestattet sind (Umweltbundesamt, 2014a). Neben einzelnen Detailabweichungen in der Behandlung des Siedlungsabfalles können nach der mechanischen Behandlung grob zwei Behandlungsverfahren, dem Endrotteverfahren und dem Stabilisierungsverfahren, unterschieden werden.

Beim Endrotteverfahren erfolgt zunächst die mechanische Aufbereitung. Diese ist im Normalfall eine materialstromspezifische Behandlung. Dabei werden die gemischten Siedlungsabfälle in verschiedene Fraktionen separiert. Eine heizwertreiche Fraktion, eine Material-Recycling-Fraktion und eine heizwertarme Fraktion, die in die weitere biologische Behandlung überführt wird.

Beim Stabilisierungsverfahren unterscheidet man zwischen biologischer und physikalischer Stabilisierung. Die biologische Stabilisierung soll durch biologische Trocknung bei möglichst geringem Organikabbau eine Stabilisierung des Kohlenstoffs fördern, um dann den Abfall in eine heizwertreiche Fraktion aufzuwerten und der thermischen Verwertung zuzuführen. Die biologische Trocknung erfolgt dabei z.B. in geschlossenen Tunnelsystemen oder sog. Rotte-Modulen über die Erzeugung von Wärme durch die Aktivität von Mikroorganismen (Velis et al., 2009). Durch den Anschluss der geschlossenen Rotte-Module an ein Be- und Endlüftungssystem kann zum einen die Versorgung mit Sauerstoff sichergestellt und zum anderen die Feuchtigkeit mit der Abluft ausgetragen werden (Velis et al., 2009). Nach nur zwei Wochen ist der Wassergehalt des Rotte-Materials von 45 % auf 20 % gesunken (Kranert&Cord-Landwehr, 2010). In der physikalischen Stabilisierung erfolgt die Trocknung des Materials durch die Zuführung von externer Wärme. Der Unterschied zur Kompostierung organischen Materials liegt einerseits im Endprodukt und andererseits in der Zielsetzung der Anlagen. Die mechanisch-biologische Abfallbehandlung liefert ein deponiefähiges, nicht mehr ausgasendes Material aus Restsiedlungsabfällen mit organischem Anteil zur Minimierung der Umweltbelastung, während in Kompostierungsverfahren ein hochwertiges Bodenverbesserungsmittel, der Kompost, aus Bio- und Grünabfällen hergestellt wird.

Je nach Art und Stellung der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage im kommunalen Abfallwirtschaftskonzept fallen die Massenbilanzen unterschiedlich aus. Das Gesamtaufkommen an gemischten Siedlungsabfällen in MBA lag 2014 bei knapp 4,5 Millionen Mg (Umweltbundesamt, 2014a). Der Anteil der inerten deponierbaren Fraktion liegt zwischen 10-50 % (0,5 Mio. Mg), Der Anteil der heizwertreichen Fraktion zur energetischen Nutzung liegt bei 20-70 % (2,5 Mio. Mg), der Anteil der Wertstoffe (vor allem Metalle) liegt bei 1-8 % und der Rotteverlust bei 10-50 % (1,5 Mio. Mg) (Kranert&Cord-Landwehr, 2010, Umweltbundesamt, 2014a).

2.3.3 Treibhausgasemissionen

Bei der biologischen Behandlung kommt es aufgrund hoher mikrobieller Aktivität zur Entstehung von gasförmigen Emissionen während der Rottephase. Während der Rotte wird die organische Substanz unter Luftzufuhr durch Mikroorganismen zu Kohlendioxid (CO_2), Wasser, Biomasse und Huminstoffen umgewandelt. Obwohl es sich um ein aerobes Verfahren handelt, kommt es aber immer wieder zu anaeroben Bereichen innerhalb der Mieten und entsprechend zu Emission von klimarelevanten Treibhausgasen wie Methan (CH_4) und Lachgas (N_2O) (Bogner et al., 2007, Amlinger et al., 2008). CH_4 entsteht dabei als metabolisches Produkt bei der Umsetzung von leicht abbaubaren organischen Komponenten wie Fetten, organischen Säuren, Proteinen und Kohlenhydraten durch methanogene Archaeen unter anaeroben Bedingungen (Khan et al., 1997). Yamamoto et al., 2011 und Thummes et al., 2007 fanden verschieden zusammengesetzte Gemeinschaften methanogener Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen während Kompostierungsvorgängen von organischen Materialien. Obwohl die Methode der biologischen Stabilisierung in geschlossenen Systemen unter Zwangsbelüftung sehr effizient ist, so ist nach aktuellem Stand der Technik die Entstehung von CH_4 dennoch unvermeidbar (Pardo et al., 2015). Die Höhe der Emissionen kann aber stark zwischen den einzelnen Anlagen und deren Management, sowie der Zusammensetzung des behandelten Abfalls variieren (Chadwick et al., 2011, Sánchez et al., 2015).

Nach den Anforderungen der 30. Verordnung zum Bundes-Immissionsschutzgesetz müssen mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlagen strenge technische Anforderungen erfüllen und anspruchsvolle Grenzwerte einhalten. Es darf demnach ein Emissionsfaktor von 55 g CH_4 pro Mg Abfall nicht überschritten werden. Um die Abgabe von Emissionen an die Atmosphäre gering zu halten sind alle emissionsrelevanten Verfahrensschritte gekapselt, bzw.

in geschlossenen Gebäuden befindlich (Kranert&Cord-Landwehr, 2010). Bei der Intensivrotte in Rotte-Modulen befinden sich diese abgeschlossenen und mit einem Be- und Entlüftungssystem ausgestatteten Module zusätzlich in einer großen Halle. Die weniger stark belastete Hallenabluft mit durchschnittlich $200 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-3}$ wird durch biologische Verfahren abgereinigt. Hierfür kommen vor allem Biofilter zum Einsatz. Für die stärker belastete Abluft aus den Modulen reichen biologische Abluftreinigungsverfahren nicht aus. Diese Abluft wird mit thermischen Abluftreinigungsverfahren wie der regenerativen thermischen Oxidation (RTO) behandelt. Dieses Verfahren ist allerdings erst ab einem Bereich von $1600 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-3}$ ökologisch und ökonomisch sinnvoll.

2.4 Biofilter

Neben chemischen Methoden wie sauren Wäschern und physikalischen Methoden wie der Adsorption an aktiven Oberflächen oder der thermischen Oxidation, stellen biologische Verfahren ein gängiges Mittel zur Reduzierung von leicht abbaubaren Luftschadstoffen dar (Burgess et al., 2001). Die biologische Abluftreinigung kann dabei durch Biofilter, Biowäscher oder Anlagenkombinationen aus diesen beiden erfolgen. Allen Verfahren gemein sind folgende Wirkprinzipien (Malhautier et al., 2005):

1. Zuführung von belasteter Abluft (Rohgas) zur biologischen Abluftreinigungs-anlage.
2. Absorption der Abluftinhaltsstoffe in der wässrigen Phase durch chemisch-physikalische Vorgänge und die Adsorption an die Trägermaterialien.
3. Biologische Oxidation der Abluftinhaltsstoffe zu weniger stark umweltbelastenden Endprodukte wie beispielsweise CO_2 und H_2O im Reingas, sowie Biomasse.

2.4.1 Aufbau

Bei Biofiltern handelt es sich um Festbettreaktoren. Der Grundaufbau ist im Prinzip immer gleich. Ein mit Schadstoffen befrachteter Abluftstrom wird durch ein poröses Filtermedium geleitet, auf dem sich Bakterien ansiedeln, die die Schadstoffe für ihren eigenen Stoffwechsel nutzen. Die Stoffwechselendprodukte werden gasförmig mit der Abluft oder gelöst mit dem Abwasser aus dem System ausgetragen (z.B. Groenestijn&Hesselink, 1993, Swanson&Loehr, 1997, Burgess et al., 2001, Delhomenie&Heitz, 2005).

Es gibt offene und geschlossene Biofilter-Konfigurationen. Geschlossene Biofilter sind häufig stabiler in der Abbauleistung und einfacher zu betreiben, da das Material nicht den natürlichen Prozessen wie Niederschlägen und starken Temperaturschwankungen ausgesetzt ist. Je nachdem ob das Rohgas in den oberen Teil des Biofilters eingeleitet wird und nach unten strömt, oder von unten eingeleitet wird und nach oben strömt, handelt es sich um ein Downflow- oder Upflow-System. Durch den Druckunterschied zwischen Filtereinlass und atmosphärischem Luftdruck am Filterauslass, bei geschlossenen Biofiltern meist eine Art Kaminabzug, erfolgt ein konvektiver Abluftstrom durch den Biofilter (Deshusses, 1997). Bei offenen Biofiltern erfolgt der Durchstrom immer in einem Upflow-System.

Biofilter zur Reduzierung von Geruchskomponenten wurden in Abwasserbehandlungsanlagen bereits seit den 1920er Jahren eingesetzt (Leson&Winer, 1991). In den 1950er-1960er Jahren entstanden in den USA und in Europa die ersten Biofilter, die zusätzlich VOC-Komponenten (volatile organic compounds) und andere Luftschadstoffe oxidierten (Janni et al., 2001, Ergas&Gonzalez, 2004). Als in den 1980er und 1990er Jahren landwirtschaftlich und industriell entstandene Luftschadstoffe stark zunahmen und auch die staatlichen Regulierungen verstärkt wurden, erfuhren Biofilter (zunächst in Europa) aufgrund ihrer Effizienz, ihrer Kosten-Effektivität und des ökologischen Prinzips einen starken Aufschwung (Burgess et al., 2001, Ergas&Gonzalez, 2004, Kennes et al., 2009, Fulazzaky et al., 2013). Ein besonderer Vorteil von Biofiltern gegenüber anderen Verfahren ist die leichte und wartungsarme Unterhaltung (Groenestijn&Hesselink, 1993). Biofilter arbeiten im normalen atmosphärischen Temperaturbereich, müssen im Normalfall nicht geheizt werden und sind dadurch energieeffizient (Delhoménie et al., 2008). Sie finden seither vor allem bei niedrigen Konzentrationen von Geruchsstoffen, NMVOC-Komponenten (non methane volatile organic compounds) oder anderen organischen und anorganischen Schadstoffen in großen Abluftströmen Anwendung (Deshusses, 1997). Diese können bis zu einem Grad von 90 % in herkömmlichen Biofiltern abgereinigt werden (Bartels&Kruse, 2002).

2.4.2 Biofilter zur Methanoxidation im Niedrigkonzentrationsbereich

Die Oxidation von Methan ist ein relativ neues Anwendungsgebiet für den Einsatz von Biofiltern (Hettiarachchi et al., 2011) und bislang bestehen erhebliche Wissensdefizite über die effektive mikrobielle Biofiltration von Methan im Niedrigkonzentrationsbereich mit einer Methankonzentration von < 1 % (Limbri et al., 2013).

Generell ist davon auszugehen, dass es sich bei dem Stofftransport aus der Gasphase zu den Bakterien um einen mehrstufigen Prozess handelt, der sowohl durch konvektive, wie auch diffusive Prozesse geprägt ist (z.B. Whalen et al., 1990, Swanson&Loehr, 1997, De Visscher et al., 2007, Hettiarachchi et al., 2007, Pokhrel et al., 2011). Der Stoffübergang des im Gasstrom vorhandenen Sauerstoffs und des jeweiligen Schadstoffs muss aber über diffusive Prozesse durch die auf dem Biofilm befindliche Wasserphase und in einem weiteren Schritt durch den ebenfalls als wässrig anzusehenden Biofilm bis an die Zellwände der Bakterien gelangen (Abb. 2-3).

Das Henry-Dalton-Gesetz beschreibt dabei den Übergang eines Stoffes von der gasförmigen in die gelöste Phase. Die Konzentration eines Gases in der Flüssigkeit ist demnach proportional zum Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit. Der Stofftransport innerhalb der einzelnen Phasen wird durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben. Dieses gibt an, wie viele Teilchen einer Stoffmenge sich pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit, die senkrecht zur Diffusionsrichtung liegt, bewegen.

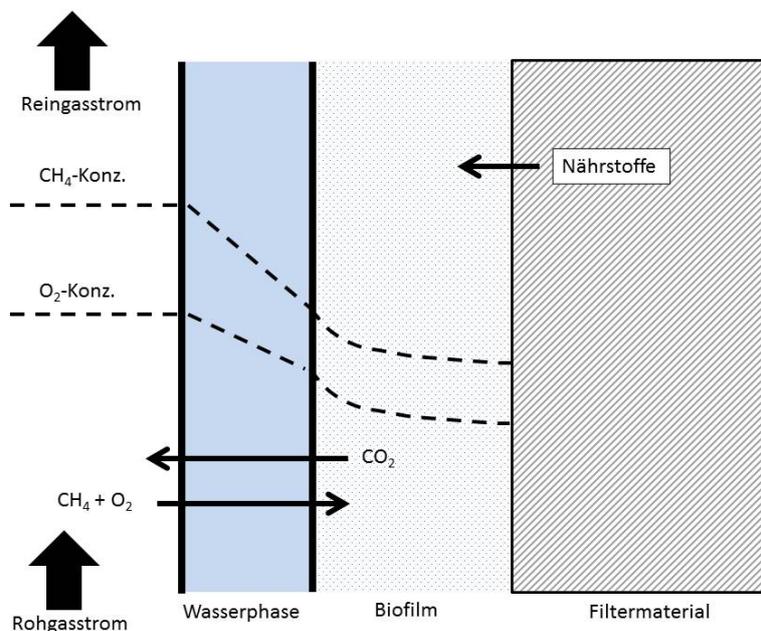


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung des 3-Phasen-Systems bei der mikrobiellen Methanoxidation im Biofilter, inklusive Stofftransport (schwarze Pfeile) und Konzentrationsgradienten bei Phasenübergang (gestrichelte Linie). Verändert nach Swanson&Loehr (1997).

Eines der größten Hindernisse ist die schwache Löslichkeit von CH_4 und O_2 in Wasser. Die Wasserlöslichkeit verschiedener Gase ist durch den Ostwald-Koeffizienten gekennzeichnet. Dieser beschreibt das Verhältnis des Gasvolumens zum Volumen der absorbierenden Flüssigkeit bei bekannter Temperatur und bekanntem Gasdruck. Sowohl CH_4 als auch O_2

haben mit einem Koeffizienten von 0,03 bei einer Temperatur von 20 °C im Gegensatz zum CO₂ mit 0,93 sehr niedrige Koeffizienten. Mit zunehmender Temperatur nehmen diese sogar noch ab. Während der Sommermonate sind Temperaturen im Biofilter von 40 °C (teilweise sogar darüber hinaus) keine Seltenheit und auch in den Wintermonaten sinken die Temperaturen aufgrund der angewärmten Hallenabluft und der im organischen Material auftretenden mikrobiellen Aktivitäten kaum unter 20 °C. Bender&Conrad (1995b) weisen darauf hin, dass die schlechte Wasserlöslichkeit von CH₄ bei niedrigen Konzentrationen noch einen größeren Einfluss auf die CH₄-Oxidationsleistung haben kann als bei höheren CH₄-Konzentrationen. Durch Zugabe von bestimmten Tensiden und Silikonöl kann es gelingen die Wasserlöslichkeit von CH₄ zu verbessern (Rocha-Rios et al., 2009, García-Aguilar et al., 2011, Avalos Ramirez et al., 2012a, Avalos Ramirez et al., 2012b). Avalos Ramirez et al. (2012a) erzielten durch die Zugabe von nicht-ionischen Tensiden eine Steigerung der CH₄-Oxidation von 35 auf 65 %. Jedoch wird aufgrund der durch die Zugabe von chemischen Stoffen nicht gegebenen Umweltverträglichkeit ein Reinigungsprozess des Materials nach Ausbau aus dem Biofilter, sowie des entstehenden Sickerwassers notwendig. Aus ökologischen und ökonomischen Beweggründen ist innerhalb dieser Arbeit davon abgesehen worden chemische Zusatzstoffe zu verwenden. Eine Verbesserung des Prozesses der CH₄-Oxidation auf rein biologische Weise wird angestrebt.

Zusammen mit der geringen Wasserlöslichkeit von CH₄ und O₂ ist auch die Verweilzeit (engl. empty bed residence time, EBRT) des Gases im Biofilter ein für die CH₄-Oxidation im Niedrigkonzentrationsbereich kritischer Punkt. Die Verweilzeit τ ist folgendermaßen definiert:

$$\tau = \frac{V_M}{V_{\text{Luft}}} \quad (\text{Gl. 2})$$

mit τ = Verweilzeit in s

V_M = Volumen des Materials in m³

V_{Luft} = Volumenstrom in m³ h⁻¹

Eine hohe Verweilzeit des Gases im Biofilter ist für eine optimale CH₄-Oxidation anzustreben. Für Biofilter zum Abbau von CH₄ sind Verweilzeiten von wenigen Minuten bis mehr als zehn Stunden angegeben (Park et al., 2002, Du Plessis et al., 2003, Nikiema et al., 2005).

Ist der Volumenstrom groß, so haben die einzelnen Gaskomponenten wenig Zeit zu den Mikroorganismen transportiert zu werden (Nikiema&Heitz, 2009). Der Volumenstrom

gängiger Biofilter aus mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen liegt bei 20.000-50.000 m³ h⁻¹. Da aber die während des Rotteprozesses entstehende Hallenabluft kontinuierlich abgesaugt werden muss, um eine Anreicherung der Gase zu verhindern, ist der Faktor Volumenstrom kaum zu reduzieren. Um die Verweilzeit zu erhöhen bleibt demnach nur die Vergrößerung des Filtervolumens. Da man die Biofilter aber nicht unendlich groß gestalten kann sind die Verhältnisse stark begrenzt und in den bestehenden Anlagen bereits bis auf ein Maximum ausgereizt. Die angegebenen Verweilzeiten sind entsprechend in der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung nicht einzuhalten.

Trotz aller Schwierigkeiten, die mit der biologischen Oxidation von CH₄ im Niedrigkonzentrationsbereich verbunden sind, besteht ein großes Interesse an der Optimierung dieser Technik. Eine Verbesserung der mikrobiellen CH₄-Oxidation in Biofiltern könnte zur Entlastung der reduktiven thermischen Oxidationsanlagen genutzt werden. Diese haben hohe Betriebskosten und weisen im Vergleich zu Biofiltern ein ungleich höheres Treibhausgaspotential auf, da ein autothermer Betrieb aufgrund der geringen C-Konzentrationen nicht möglich ist und die Anlagen nur unter der Zugabe fossiler Energieträger betrieben werden können (Kranert&Cord-Landwehr, 2010). Die mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage Neumünster beispielsweise benötigt jährlich rund 400.000 m³ fossiles Erdgas, um im wesentlichen CH₄ thermisch zu oxidieren. Einen Lösungsansatz stellt ein mehrstufiges Abluftreinigungssystem dar, indem zusätzlich zu den herkömmlichen Biofiltern ein Add-On-Biofilter mit spezifischen Eigenschaften zur Abreinigung von CH₄ nachgeschaltet wird.

2.4.3 Anforderungen an das Filtermaterial

Methanotrophe Bakterien stellen sehr spezifische Anforderungen an ihr Siedlungssubstrat. Dieses Siedlungssubstrat ist das Filtermaterial des Biofilters. Um die Abbauleistung des CH₄-Filters im Niedrigkonzentrationsbereich unter hohen Volumenströmen zu optimieren, müssen entsprechende allgemeine Anforderungen an das Filtermaterial definiert werden.

Die wichtigsten Faktoren für Biofiltermaterialien allgemein sind bereits durch Bohn (1996) beschrieben worden. Für eine effektive Methanoxidaionsleistung der methanotrophen Bakterien können diese weitestgehend übernommen werden (Pawlowska et al., 2011). Vor allem die Versorgung mit Sauerstoff über die gesamte Höhe des Biofilters, sowie das Wasserhaltevermögen des Materials sind wichtige Parameter. Diese werden bestimmt durch

die Porenraumstruktur. Weitere wichtige Anforderungen werden an die Nährstoffversorgung, die spezifische Oberfläche, das pH-Milieu, sowie die Verwitterungs- und Abbauresistenz gestellt. Das ausgewählte Material sollte möglichst homogen sein, um ein Auftreten von präferentiellen Fließwegen zu vermeiden.

Zusätzlich zu den rein physikalischen, chemischen und biologischen Anforderungen an das Filtermaterial bleiben auch ökonomische Anforderungen nicht außen vor. Der Aufbau und der Betrieb von Biofilteranlagen sind mit einem hohen Aufwand an Arbeitszeit und Material-, sowie Instandhaltungskosten verbunden. Ein Filtermaterial muss entsprechend wenig kosten, in großen Mengen jederzeit verfügbar sein und eine lange Standzeit aufweisen.

Die Porenraumstruktur eines Filtermaterials setzt sich aus Poren verschiedener Größen zusammen. Kann das überschüssige Wasser im Filter abfließen, so liegt die Entwässerungsgrenze im Normalfall bei einer Porengröße von 10-0,2 μm bei einer Wasserspannung (pF) zwischen 1,8 und 2,5. Dieser Bereich wird allgemein als nutzbare Feldkapazität bezeichnet und ist der Bereich, in dem das Wasser von Pflanzen und Mikroorganismen aufgenommen werden kann. Das Wasser in den Poren $< 0,2 \mu\text{m}$ gilt ab einer Wasserspannung von 4,2 nicht mehr als pflanzenverfügbar und wird als permanenter Welkepunkt bezeichnet. Die Porenraumstruktur sollte entsprechend einen möglichst hohen Anteil an Grobporen, bei einem ausreichenden Anteil an Mittelporen aufweisen.

Wie zuvor beschrieben kann eine Umwandlung von CH_4 in CO_2 nur unter dem Einfluss von O_2 stattfinden. Eine hohe Porosität des Filtermaterials mit hoher Luftkapazität ist zwingend erforderlich. Zwar ist die Versorgung mit O_2 des gesamten Biofilters zu jedem Zeitpunkt sichergestellt, da es sich um eine aktive Abluftführung handelt, sind aber zu viele wassergefüllte Mittelporen oder gar Feinporen vorhanden, können weder O_2 noch CH_4 effektiv durch die Wasserphase zu den Mikroorganismen diffundieren. Stein&Hettiaratchi (2001) fanden maximale Oxidationsraten bei einer O_2 -Konzentration zwischen 0,75-1,6 %, Wang et al. (2011) beschreiben ihrerseits maximale CH_4 -Oxidationsraten ab einer O_2 -Konzentration von $> 5 \% \text{ v v}^{-1}$. Amaral&Knowles (1995), Hanson&Hanson (1996a) und Henckel et al. (2000) fanden eine Präferenz von Typ I Methanotrophen aus Böden zu hohen O_2 -Konzentrationen ($21 \% \text{ v v}^{-1}$) bei niedrigen CH_4 -Konzentrationen ($< 1000 \text{ ppmv}$) und umgekehrt für Typ II Methanotrophe eine Präferenz von niedrigen O_2 -Konzentrationen ($1 \% \text{ v v}^{-1}$) bei CH_4 -Konzentrationen $> 1 \% \text{ v v}^{-1}$. Im Gegensatz dazu fanden Knief&Dunfield (2005) Typ II Methanotrophe in Böden, deren Optimum an CH_4 -Konzentration im Bereich zwischen 1,7-100 ppmv lag.

Die Zusammensetzung der Porenraumstruktur bestimmt auch die maximale Wasserhaltekapazität des Materials. Auch hier bestimmt nicht der Wassergehalt des Materials, sondern die vorhandene Luftkapazität die CH_4 -Oxidationsleistung (Scheutz et al., 2009). Gebert et al. (2003) fanden nur geringfügigen Einfluss des Wassergehalts auf die CH_4 -Oxidationsleistung eines Biofilters gefüllt mit Blähton, aufgrund der hohen Luftkapazität des Materials. Park et al. (2002) beschreiben maximale Oxidationsraten bei einem Wassergehalt mittig zwischen permanentem Welkepunkt und Wassersättigung. Liegt der Wassergehalt darüber, kommt es zu einer unzureichenden Versorgung der Bakterien mit O_2 , der Entstehung von anoxischen Bereichen, dadurch bedingter Bildung von CH_4 durch Archaeen, Druckverlusten und einer Auswaschung von Nährstoffen. Liegt der Wassergehalt darunter, kann es zu einer Unterversorgung mit Nährstoffen (Morales et al., 2003, Nikiema et al., 2005, Scheutz et al., 2009) und im Extremfall zur Austrocknung des Biofilms kommen (Malhautier et al., 2005).

Eine hohe Porosität erhöht auch die spezifische Oberfläche eines Materials und somit eine erhöhte Adsorptionsfläche für die Bakterien und die Ausbildung eines Biofilms (Cohen, 2001).

Auch die Verfügbarkeit von Nährstoffen beeinflusst das Wachstum und die Aktivität der methanotrophen Bakterien. Die Kenntnis über die Nährstoffzusammensetzung der Filtermaterialien und deren Freisetzung im Filterwasser zur Verfügbarkeit für die Bakterien ist wichtig, um die Notwendigkeit der Zugabe von Nährstoffen zur Verbesserung der Oxidationsaktivitäten zu prüfen. Neben Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) zählen Calcium (Ca), Kalium (K), Magnesium (Mg) und Natrium (Na) zu den Makronährstoffen. Chrom (Cr), Eisen (Fe), Kupfer (Cu) und Mangan (Mn) zählen zu den Mikronährstoffen, auch Spurenelemente genannt. Die Menge an Nährstoffen im Eluat im Vergleich zu der Menge an Nährstoffen im Feststoff gibt einen Anhaltspunkt über die Anfälligkeit gegenüber Auswaschungen der Nährstoffe aus den Materialien. Ist die Menge an verfügbaren Nährstoffen für die Mikroorganismen zu gering kann ein ausreichendes Wachstum und damit einhergehend eine optimale Methanoxidationsleistung nicht gewährleistet werden. Eine zu starke Löslichkeit von Nährstoffen macht das Material anfällig gegenüber Auswaschungen. Dies führt langfristig zu Nährstoffverlusten und somit zum Absterben der Bakterienpopulation.

Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) sind die beiden wichtigsten Makronährstoffe. Das C/N-Verhältnis ist ein gängiger Indikator der Stickstoffverfügbarkeit für die Mikroorganismen.

Generell gilt, je kleiner der Wert, desto enger ist das Verhältnis der beiden Stoffe zueinander und entsprechend höher ist die N-Verfügbarkeit. Nikiema et al. (2005) beschreiben einen optimalen N-Gehalt bei einer Konzentration von $0,75 \text{ g L}^{-1}$. Dabei komme es aber zu Unterschieden in Abhängigkeit vom Organikgehalt des Filtermaterials.

Calcium (Ca) spielt eine wichtige Rolle bei verschiedenen zellinternen Prozessen wie z.B. der Aufrechterhaltung der Zellstrukturen, der Zellbeweglichkeit (Motilität), der Zellteilung und der Genexpression (Dominguez, 2004). Ca-Ionen (Ca^{2+}) fungieren zudem als intrazelluläre sekundäre Botenstoffe. Kalium (K) ist bei nahezu allen Zellen an der Regulation des Wasserhaushaltes beteiligt. Darüber hinaus hat K stoffwechselregulatorische Aufgaben. Magnesium (Mg) ist intrazellulär für die Aktivierung von Enzymen und für die Stabilisierung der Nucleinsäuren und Ribosomen erforderlich. Natrium (Na) spielt eine wichtige Rolle im Wasserhaushalt, u.a. zur Regulation des osmotischen Drucks in der Zelle und aktiviert als Co-Faktor wichtige enzymatische Reaktionen. Chrom (Cr) ist als Co-Faktor an vielen enzymatischen Reaktionen beteiligt. Mangan (Mn) ist ebenfalls Bestandteil des Enzymsystems und trägt zur optimierten Nährstoffaufnahme bei. Eisen (Fe) ist ein wichtiger Faktor für die Zellatmung und den Elektronentransport. Zusätzlich ist es ein wichtiger Bestandteil des für die CH_4 -Oxidation benötigten Enzyms Methan-Monooxygenase. Dieses kann in zwei verschiedenen Formen vorliegen, die unter anderem vom Cu-Gehalt abhängig sind. Bei nicht Vorhandensein oder kleinen Kupfer-zu-Biomasse-Verhältnissen ist häufig eine gelöste Form der Methan-Monooxygenase (sMMO) anzutreffen, bei höheren Kupfer-zu-Biomasse-Verhältnissen hingegen überwiegt das Vorhandensein von partikulärer Methan-Monooxygenase (Hanson&Hanson, 1996a, Yoon et al., 2009). Einige Autoren haben gezeigt, dass eine Zugabe von Cu bis zu einem bestimmten Punkt eine CH_4 -Oxidation fördern kann. Mohanty et al. (2000) fanden eine maximale Verbesserung der CH_4 -Oxidation von Böden in Reisanbaugebieten durch die Zugabe von $9,5 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ Boden. Xin et al. (2002) fanden eine optimale CH_4 -Oxidation von *Methylosinus trichosporium* IMV 3011 bei Cu-Zugabe von $6 \text{ }\mu\text{mol}$. Eine Zugabe von höher konzentriertem Cu führte aber in allen Fällen zu einer Hemmung der CH_4 -Oxidation. Schnell&King (1995) fanden keine Veränderung der Oxidationsraten sowohl von Typ I als auch Typ II Methanotrophen durch Zugabe von Cu zwischen $0,01 \text{ nmol}$ - $10 \text{ }\mu\text{mol gBoden}^{-1}$ und niedrigen CH_4 -Konzentrationen.

Die Zufuhr von Nährstoffen auf der Grundlage von organischen Filtermaterialien ist generell als gegeben anzusehen (Delhomenie&Heitz, 2005, Janni et al., 2001), dennoch kann die Zusammensetzung der Nährstoffe verschiedener Materialien stark schwanken und durch Zugabe von Nährlösungen können Optimalwerte überschritten werden. Andererseits kann es

auch zu starken Auswaschungen von Nährstoffen kommen (z.B. Weckhuysen et al., 1993, Delhomenie et al., 2001). Die gezielte Zugabe von Nährstoffen ermöglicht eine maximale Oxidationsleistung organischer Materialien bis zu 15 Wochen (Chan&Lin, 2005). Nikiema et al. (2005) erzielten auf anorganischen Filtermaterialien durch gezielte N-Zugabe um 50 % höhere Oxidationsraten als auf einem organischen Filtermaterial. Bei anorganischen Filtermaterialien ist die Verfügbarkeit von Nährstoffen demnach zu prüfen. Unter Umständen ist in beiden Fällen eine Zugabe von gezielten Nährstoffen über eine Nährlösung anzuraten (Kennes et al., 2009). Bei technischen Filtermaterialien ist eine Zugabe von Nährlösung unumgänglich (Girard et al., 2011).

Durch den Nährstoffverbrauch der methanotrophen Bakterien nimmt die Nährstoffversorgung im Biofilter mit der Zeit immer mehr ab (Moe&Irvine, 2001). Um die Effizienz der Biofilter auf einem hohen Niveau zu halten, müssen also in regelmäßigen Abständen neue Nährstoffe zugeführt werden. Chan&Lin (2006) empfehlen eine Zugabe von 1,5–3 ml Nährlösung pro m³ Gaszufuhr jeden zweiten Tag. Nikiema et al. (2010) empfehlen sogar eine tägliche Zugabe von Nährlösung.

Es ist hinlänglich bekannt, dass die Temperatur die CH₄-Oxidation in Böden beeinflusst (King, 1997). Dieser Einfluss variiert in Abhängigkeit der Bakterienzusammensetzung und der Bodenbeschaffenheit (Mohanty et al., 2007). Die meisten Methanotrophen sind mesophil, die optimalen Temperaturen liegen entsprechend im Bereich zwischen 25-30 °C (Hanson&Hanson, 1996a). Die Reaktionsgeschwindigkeit biochemischer Prozesse ist grundsätzlich temperaturbeeinflusst. Das Absenken der Aktivierungsenergie bei höheren Temperaturen führt zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dem entgegen wirkt aber die Absenkung der Löslichkeit von CH₄ mit zunehmender Temperatur. Der optimale Temperaturbereich jeder methanotrophen Kultur in Abhängigkeit von der CH₄-Konzentration muss entsprechend individuell angepasst werden.

Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration in der wässrigen Phase eines Systems, in diesem Fall des Biofilters. Für mikrobielle Prozesse spielt der pH-Wert eine ausschlaggebende Rolle. Die Stoffwechselaktivität wird außerhalb des angepassten pH-Bereiches durch die Hemmung von der Nährstofffreisetzung aus dem Material stark eingeschränkt oder fällt durch Zerstörung der Zellmembranen komplett aus. Nach Hanson&Hanson (1996a) sind Methanotrophe neutrophil und bevorzugen einen pH-Bereich zwischen 5,5-8,5 für Reinkulturen. Da bei der Oxidation von Methan keine

Zwischen- oder Endprodukte entstehen, die einen Einfluss auf den pH-Wert haben (Nikiema et al., 2007), ist das pH-Milieu und dessen Veränderungen über die Zeit ausschließlich vom Biofiltermaterial abhängig. Im Gegensatz dazu berichten andere Autoren Veränderungen des pH-Wertes in Säulenversuchen mit dem Trend zu einem saureren pH-Wert (Scheutz et al., 2009, Chi et al., 2012a). Möglicherweise kommt diese Veränderung durch die Lösung von CO_2 in der wässrigen Phase. Je nach Materialart können die optimalen pH-Bereiche stark schwanken. Bei der CH_4 -Oxidation von Böden beschreiben Arif et al. (1996) einen optimalen pH-Bereich von 5,9-7,7. In Filtern mit Bodenmaterial wird von Bender&Conrad (1995b) ein Bereich von 6,7-8,1 angegeben. In organisch basierten Filtermaterialien wie Torf wird von Le Mer&Roger (2001) ein Bereich zwischen 5-6,5 angegeben.

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für den Gesamtgehalt an gelösten Ionen in der wässrigen Phase eines Systems. Je höher die Leitfähigkeiten, desto höher auch das osmotische Potential. Übersteigt das osmotische Potential der wässrigen Phase in einem Biofilter das osmotische Potential der physiologischen Strukturen der Mikroorganismen, so wird den Zellen Wasser entzogen und die Stoffwechselaktivität wird stark eingeschränkt. Im Extremfall sterben die Mikroorganismen ab. Ein Salzgehalt von mehr als $380 \mu\text{S cm}^{-1}$ (im Extrakt 1:10 bei 25°C) gilt nach VDLUFA (1991) als nicht mehr pflanzenverträglich. Versuche mit Methanoxidanten auf Biofiltermaterialien ergaben aber eine deutlich höhere Anpassung an Salzgehalte von bis zu $6000 \mu\text{S cm}^{-1}$ ohne Aktivitätsverluste (Gebert, 2004).

Zusammenfassend ergeben sich folgende Anforderungen an ein Siedlungssubstrat für die Methanoxidation im Niedrigkonzentrationsbereich: Der Porenraum des Materials muss so beschaffen sein, dass einerseits die Versorgung mit Sauerstoff (O_2) und Methan (CH_4) über den gesamten Biofilter sicher gestellt ist und andererseits eine ausreichende Menge an Wasser (H_2O) gehalten werden kann, um unter anderem eine Austrocknung des Biofilms zu verhindern. Der pH-Wert, sowie die Versorgung mit Salzen und Nährstoffen sollten auch auf lange Zeit möglichst stabil und gleichmäßig sein. Um eine Setzung des Materials mit damit einhergehenden Druckverlusten und Verringerung des Porenraumes vorzubeugen, sollte das Material nur geringfügig biologisch abbaubar sein. Eine natürliche Entwicklung der methanotrophen Bakterienpopulation auf den Materialien ohne die Zugabe von Nährmedium und im Labor angezogenen Bakterien ist aus ökonomischen Gründen wünschenswert, ordnet sich aber dem Vorrang der Effizienz des Systems unter.

3 Material und Methoden

Im folgenden Kapitel werden die Materialien und Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Biofiltermaterialeigenschaften, zur Anreicherung der Bakterienpopulation und deren Populationsanalyse, zur Bestimmung der potentiellen Oxidationsaktivitäten und Abbauraten der verschiedenen Materialien in Abhängigkeit verschiedener Einflussfaktoren im Labor, sowie die Bestimmung der Abbauraten verschiedener Materialien in Feldversuchen beschrieben. Die in den Methoden angegebenen DIN-Normen beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf die Untersuchung von Böden und sind für die Untersuchung von Biofiltermaterialien abgewandelt worden.

3.1 Auswahl der Filtermaterialien

Die Auswahl an verschiedenen Filtermaterialien erfolgte mittels Literaturrecherche. Die Suchkriterien beschränkten sich dabei auf die Biofiltration von Abluftströmen mit hohen Abluftvolumina und möglichst niedrigen CH₄-Konzentrationen, wie sie beispielsweise in der Abwasserbehandlung, der Viehhaltung (Schweine) oder in Minen vorkommen. Das Suchsystem stellte dabei bei allgemeinen Suchen mittels Schlagworten das Web of Science dar. Es wurden zusätzlich konkrete Literaturverweise über das Web of Science oder direkt über das im Verweis angegebene Journal gesucht. Eine Einschränkung der Publikationen auf eine bestimmte Zeitspanne wurde dabei nicht vorgenommen.

3.2 Physikalische Materialeigenschaften

3.2.1 Dichten

Als Dichte wird generell das Verhältnis einer bestimmten Masse zu einem bestimmten Volumen bezeichnet. Es wurden die Korndichte, die Trockenrohddichte und die Schüttdichte bestimmt.

Die Korndichte oder auch Partikeldichte bezeichnet das Verhältnis des stofflichen Teils eines Materials zum Volumen des Materials ohne den Porenraum. Die Berechnung erfolgt mittels Heliumpyknometer.

Das Material wurde im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, aus dem Trockenschrank genommen, in einem Exsikator abgekühlt und das Gewicht bestimmt. Das getrocknete Material wurde mit einem Mörser grob zerkleinert, homogenisiert und in den Messraum des Pyknometers (AccuPyc II 1340 der Fa. Micromeritics®) mit bekanntem Volumen von 100 cm³ eingebracht. Das Gasvolumen im Messraum wird um das Partikelvolumen der Probe verringert. Die dreifache Bestimmung der Korndichte erfolgte über den Computer am Messgerät mittels folgender Formel:

$$\rho_{\text{Korn}} = \frac{m_d}{V_p} \quad (\text{Gl. 3})$$

mit: ρ_{Korn} = Korndichte in g cm⁻³
 m_d = Masse der bei 105 °C getrockneten Probe in g
 V_p = eingenommenes Volumen der Partikel in cm³

Die Trockenrohddichte oder auch Lagerungsdichte ist das Verhältnis der ofentrockenen Masse des Materials zum Volumen des Materials einschließlich des Porenraumes. Die Trockenrohddichte wird zusammen mit der Korndichte (Partikeldichte) zur Berechnung des Gesamtporenvolumens für die Bewertung des Materials und für die Umrechnung von Stoffkonzentrationen im Material von Masse pro Volumen zu Masse pro Masse und umgekehrt, benutzt. Sie erlaubt aber keine Aussage über die Porengrößenverteilung.

Die Bestimmung der Trockenrohddichte erfolgte dabei abgewandelt nach DIN, EN ISO 892-2:2015-03 und Akdeniz et al. (2011). Das Material wurde dazu in ein Gefäß mit bekanntem Volumen und Gewicht eingefüllt und gewogen. Es wurden drei Parallelen bearbeitet, die Einwaage war auf 0,01 g genau. Das Material wurde im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, aus dem Trockenschrank genommen, in einem Exsikator abgekühlt und das Gewicht erneut bestimmt.

$$\rho_{\text{tr.}} = \frac{m_d}{V_M} \quad (\text{Gl. 4})$$

mit: $\rho_{\text{tr.}}$ = Trockenrohddichte in g cm⁻³
 m_d = Masse der bei 105 °C getrockneten Probe in g
 V_M = eingenommenes Volumen des Materials in cm³

Die Schüttdichte (engl. bulk density) ist das Verhältnis der feldfeuchten Masse des Materials inklusive der mit Wasser und Luft gefüllten Poren zum Volumen des Materials. Die Bestimmung der Schüttdichte dient der Beurteilung bautechnischer Eigenschaften eines Materials und ist für die Berechnung des Porenanteils erforderlich.

Die Bestimmung der Schüttdichte erfolgte dabei abgewandelt nach DIN, EN ISO 892-2:2015-03 und Akdeniz et al. (2011). Das Material wurde dazu in ein Gefäß mit bekanntem Volumen und Gewicht eingefüllt und gewogen. Es wurden drei Parallelen bearbeitet, die Einwaage war auf 0,01 g genau. Die Bestimmung der Schüttdichte erfolgte mittels folgender Formel:

$$\rho_{\text{Schütt.}} = \frac{m}{V_{\text{M}}} \quad (\text{Gl. 5})$$

mit: $\rho_{\text{Schütt.}}$ = Schüttdichte in g cm^{-3}
 m = Masse der feldfeuchten Probe in g
 V_{M} = eingenommenes Volumen des Materials in cm^3

3.2.2 Porenvolumen

Der Anteil des Porenvolumens (engl. void fraction) aus dem gesamten Volumen einer Schüttung der verschiedenen Materialien ließ sich nach Nicolai&Janni, 2001b folgendermaßen bestimmen. Das Material wurde in ein Gefäß bekannten Volumens zunächst zu einem Drittel, dann bis zur Hälfte, dann bis zu Dreiviertel und schließlich auf das volle Volumen aufgefüllt und je zehnmals aus einer Höhe von ca. 15 cm fallen gelassen. Die Obergrenze des Materials wurde am Gefäßrand markiert und das Gefäß bis zu dieser Markierung mit Wasser befüllt. Aus dem bekannten Volumen des Materials und der bekannten Menge an zugefügtem Wasser lässt sich das Gesamtporenvolumen nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$V_{\text{Schütt.}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{M}}} * 100 \quad (\text{Gl. 6})$$

mit: $V_{\text{Schütt.}}$ = Porenvolumen der Schüttung in %
 $V_{\text{H}_2\text{O}}$ = Volumen des zugegebenen Wassers in cm^3
 V_{M} = Volumen des Materials in cm^3

3.2.3 Maximale Wasserhaltekapazität

Die maximale Wasserhaltekapazität ist definiert als die Kapazität mit der das Material Wasser entgegen der Schwerkraft bindet. Zur Bestimmung wurden ca. 20 g feldfrisches Material in Trichter mit Faltenfiltern eingewogen, mit 100 ml destilliertem Wasser in kleinen Portionen versetzt, zur Vermeidung von Verdunstung mit Aluminium-Folie abgedeckt und über Nacht stehen gelassen. Das Probenmaterial wurde aus dem Filter entfernt und gewogen. Die Bestimmung des Wassergehalts erfolgte mittels folgender Formel:

$$WG = \frac{m_{\text{feucht}} - m_{\text{tr.}}}{m_{\text{tr.}}} * 100 \quad (\text{Gl. 7})$$

mit: WG = Wassergehalt in %
 m_{feucht} = Gewicht des feuchten Materials in g
 $m_{\text{tr.}}$ = Gewicht des trockenen Materials in g

3.3 Chemische Materialeigenschaften

3.3.1 pH-Werte

Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte nach DIN, ISO 10390 in der Materialsuspension, sowohl in 0,01 molarer CaCl_2 -Suspension, als auch in destilliertem Wasser. 10 g Material wurden auf 0,01 g genau in PE-Flaschen eingewogen, mit 25 ml Suspensionslösung versetzt, eine Stunde geschüttelt und eine weitere Stunde stehen gelassen. Die Messung des pH-Wertes erfolgte mittels einer Glaselektrode als Einstabmesskette am pH-Meter. Eine Eichung des Gerätes mit drei Eichlösungen mit den pH-Werten 4 und 7 ging der Messung voraus. Die Bestimmung erfolgte in drei Parallelen und der Messwert wurde als konstant angesehen, sobald die Drift innerhalb von fünf Sekunden nicht größer als 0,02 pH-Einheiten betrug.

3.3.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte nach DIN, ISO 11265:1997-06. In drei Parallelen wurden 20 g Probe eingewogen, mit 100 ml Wasser versetzt, für 30 Minuten geschüttelt und anschließend abfiltriert. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt

mittels Leitfähigkeitsmessgerät (WTW LF90), ausgestattet mit Leitfähigkeitszelle, einstellbarem Messbereich und Temperaturkorrektur, Fehlergrenze 1 mS m^{-1} bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.3.3 C/N-Verhältnis

Die Bestimmung des C/N-Verhältnis erfolgte nach DIN, EN 15936:2012-11 in einfacher Bestimmung im Vario MAX Elementaranalysator der Firma Elementar Analyse Systeme GmbH. Die bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 16 bis 24 Stunden getrocknete und zerkleinerte Probe wurde bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ im Sauerstoffstrom verbrannt. Dabei entstehen Kohlendioxid (CO_2), Stickstoff (N_2) und Stickoxide (NO_x), wobei die NO_x in einem Reduktionsrohr zu N_2 reduziert wurden. CO_2 und N_2 wurden über die Adsorption des CO_2 in einer Adsorptionssäule getrennt und beide Komponenten mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors quantifiziert.

3.3.4 Verfügbarkeit von Nährstoffen

Es wird zwischen den gebundenen Nährstoffen im Feststoff und den gelösten Nährstoffen im Eluat unterschieden.

Zur Bestimmung der gebundenen Nährstoffe im Feststoff wurde das Material gemahlen und die einzelnen Nährstoffkomponenten mittels Königswasseraufschluss freigesetzt. Dazu wurden in drei Parallelen je $1,5 \text{ g}$ gemahlenes und bei $105 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknetes Material in ein Teflonaufschlussgefäß eingewogen und unter dem Abzug mit $13,4 \text{ ml}$ Salzsäure (HCl , $30 \text{ } \%$ suprapur) und $3,5 \text{ ml}$ Salpetersäure (HNO_3 , $1,4 \text{ g ml}^{-1}$, mind. $65 \text{ } \%$, MERCK suprapur) versetzt und für 10 Minuten stehen gelassen. Anschließend wurde das Gefäß mit Teflonstopfen und Schraubdeckeln verschlossen und manuell geschüttelt, so dass eine vollständige Befeuchtung des Materials mit der Säure gewährleistet wurde. Die Proben wurden in der Mikrowelle (Fa. CEM, Modell MarsXPress) auf $160 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt, die Temperatur für 15 Minuten gehalten und 10 Minuten in der Mikrowelle und weitere 15 Minuten unter dem Abzug abgekühlt. Nach dem Öffnen der Aufschlussgefäße wurde der Aufschluss mit Bidest in einen 50 ml säuregespülten Messkolben bis auf Höhe des Eichstrichs überführt und über einen Faltenfilter (Macherey und Nagel $619 \text{ G } \frac{1}{4}$) in eine 50 ml PE-Flasche filtriert. Die Messung erfolgte mittels Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS).

Zur Bestimmung des Gehaltes an gelösten Nährstoffen im Eluat wurden Suspensionen im Schüttelversuch, entsprechend DIN, 19529:2015-12, hergestellt. 100 g Probe wurde in drei Parallelen eingewogen und destilliertes Wasser als Elutionsmittel mit einem Wasser/Feststoff-

Verhältnis von 10:1 hinzugefügt. Die Gefäße wurden sicher verschlossen und in einem Überkopfschüttler für die Dauer von 24 Stunden bei 5-10 Umdrehungen die Minute (UpM) geschüttelt und anschließend 15 Minuten stehen gelassen, um die Feststoffe abzusenken und die Suspension zu dekantieren. Die Suspensionen wurden anschließend durch Membranfilter filtriert und die Nährstoffe in den Lösungen mit der Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie bestimmt.

3.4 Biologische Materialeigenschaften

Die im folgenden Kapitel dargelegten Methoden zur Bestimmung biologischer Eigenschaften der Biofiltermaterialien wurden nur bei der Gruppe der organischen Filtermaterialien durchgeführt. Die Methoden dienen der Bestimmung der natürlich auf den Materialien vorhanden mikrobiellen methanotrophen Biomasse.

3.4.1 Genereller Aufbau der Atmungsversuche

In Anlehnung an die DIN, EN ISO 16072:2011-09 wurden alle Proben drei Tage bei Raumtemperatur konditioniert, in Reaktionsgefäße auf 50 g Trockengewicht eingewogen und fest verschlossen im Respirometer (Fa. Selutec, inkl. 12 Messkanälen und temperiertem Inkubationsschrank) 24 Stunden inkubiert. Die Basalatmung, der Anteil der mikrobiellen Biomasse und die biologische Abbaubarkeit lassen sich mit Atmungsversuchen bestimmen.

3.4.2 Basalatmung

Die metabolischen Aktivitäten von Mikroorganismen werden häufig anhand des Parameters Atmung erfasst. Die mittlere Atmungsrate der Mikroorganismen während der ersten 24 Stunden wird als Basalatmung bezeichnet und mittels Respirometer kontinuierlich über die O₂-Aufnahme bestimmt. Über den linearen Anstieg des Sauerstoffverbrauchs kann die Atmungsrate nach Gleichung 12 berechnet werden. Eine Einheit am Respirometer entspricht 0,025 g O₂.

$$Resp. = \left(\frac{a}{m_{tr.}} \right) * 0,025 \quad (Gl. 8)$$

mit: $Resp.$ = Atmungsrate (engl. respiration) in mg O₂ h⁻¹ gTS⁻¹

a = Steigung der Regressionsgraden

$m_{tr.}$ = Gewicht des trockenen Materials in g

3.4.3 Mikrobielle Biomasse

Atmungsmessungen werden auch zur Abschätzung der im Boden vorhandenen mikrobiellen Biomasse (C_{mik}) verwendet. Die Umsatzgeschwindigkeit der organischen Substanz ist abhängig von der Verfügbarkeit leicht mineralisierbarer organischer Verbindungen, dies ist auch als Substratlimitierung bekannt. Die Bestimmung der mikrobiellen Biomasse erfolgt über die Substrat induzierte Respiration (SIR). Dazu werden nach DIN, EN ISO 14240-1:2011-09 die Proben aus dem Atmungsversuch mit einem Glucose-Talkum-Gemisch versetzt, um eine Konzentration von 0,8 % oder 8 mg g⁻¹ Trockengewicht Glucose zu erhalten. Die Proben werden wie oben beschrieben über 24 h im Respirometer inkubiert. Die Bestimmung der mikrobiellen Biomasse erfolgt nach Anderson&Domsch, 1978 mittels folgender Gleichung:

$$C_{\text{mik}} = 40 \text{ Resp.} + 0,37 \quad (\text{Gl. 9})$$

mit: C_{mik} = Masse des mikrobiellen Kohlenstoffs in mg kg⁻¹
 Resp. = Atmungsrate in mg O₂ h⁻¹ gTS⁻¹

3.4.4 Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit ist ein Maß für die Langzeitstabilität eines organischen Materials. Die Menge an organischer Substanz, die leicht durch Mikroorganismen abgebaut werden kann und sowohl zum Gasbildungspotential, als auch zur Langzeitstabilität des Materials im Biofilter beiträgt, wird nach der Deponieverordnung, mit dem AT₄-Parameter angegeben. Dazu wurde entsprechend der oben dargestellten Methode die Atmungsrate der Materialien über vier Tage hinweg bestimmt.

3.4.5 Zellzahl methanotropher Bakterien

Die Zellzahlen der natürlich auf den Materialien vorkommenden CH₄-Oxidanten wurden mit Hilfe der Most Probable Number-Methode (MPN) ermittelt. Dies ist ein statistisches Verfahren, das auf dem qualitativen Nachweis einer für die Zielorganismen spezifischen Stoffwechselaktivität beruht. Es wird dabei mit einer Verdünnungsreihe gearbeitet, in der die Grenzverdünnung ermittelt wird. Als Grenzverdünnung bezeichnet man das geringste noch wirksame Volumen der ursprünglichen, unverdünnten Probenflüssigkeit, mit dem eine Stoffwechselleistung erzielt werden kann. Als Basis für die Mikroorganismen wurde ein flüssiges Nitrat-Mineral Salz-Medium (NMS) verwendet. Die Zusammensetzung dieses

Mediums orientiert sich an der nach Whittenbury et al., 1970 entwickelten Zusammensetzung für CH₄-Oxidanten und beinhaltet lediglich für das Wachstum notwendige Nährsalze, jedoch keine organischen Substanzen. Es wird wie folgt hergestellt:

- Stammlösung für CH₄-Oxidanten (10fach), 1 x sterilisiert 100 ml
- aqua deion. ad 1000 ml
- Spurenelementelösung für CH₄-Oxidanten (1000fach) 1 x sterilisiert 0,5 ml
- Fe-EDTA Lösung (1.000fach), 1x sterilisiert 1 ml

Die einzelnen Komponenten setzen sich folgendermaßen zusammen:

Stammlösung:	KNO ₃	10,0 g
	MgSO ₄ * 7 H ₂ O	10,0 g
	CaCl ₂ * 6 H ₂ O	2,0 g
	(bzw. CaCl ₂ * 2 H ₂ O	3,0 g)
	aqua deion.	ad 1000 ml
Spurenelementelösung:	Na ₂ -EDTA (Triplex III)	500 mg
	FeSO ₄ · 7 H ₂ O	200 mg
	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O	10 mg
	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	3 mg
	H ₃ BO ₃	30 mg
	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	20 mg
	CuSO ₄ · 2 H ₂ O	1000 mg
	NiCl ₂ · 6 H ₂ O	2 mg
	Na ₂ MoO ₄ · 2 H ₂ O	3 mg
	aqua deion.	ad 1000 ml
	FE-EDTA Lösung:	Fe(III)NH ₄ -EDTA
aqua deion.		ad 1000 ml

Zur Bestimmung der Zellzahl methanotropher Bakterien wurden pro Material 30 Serumflaschen mit 5 ml NMS-Medium befüllt, mit Stopfen und Bördelkappen verschlossen und im Autoklaven bei 120 °C für 30 Minuten sterilisiert. In jeweils drei der Serumflaschen wurde Material eingewogen und über neun Schritte á drei Serumflaschen mit jedem Schritt weiter verdünnt. Der Luftraum der Serumflaschen wurde mit 10 % v v⁻¹ Methan befüllt und

über acht Wochen im Dunkeln bei 28 °C inkubiert. Die Ermittlung der Gasraumkonzentration an Methan erfolgte am Gaschromatographen (Agilent JAS 2, ausgestattet mit einem FID und einem TCD, betrieben bei 300 °C und 250 °C, Trägergas: Helium). Für die Auswertung werden die drei Verdünnungsstufen herangezogen, die als letzte noch lebende Organismen enthalten. Es ergibt sich pro Verdünnungsstufe eine individuelle Zahl an noch bewachsenen Serumflaschen und somit aus allen drei Verdünnungsstufen eine dreistellige Nummer, die Indexziffer (teilweise auch als Stichzahl bezeichnet). Mittels der Auswerte-Tabellen nach McCrady (1918) ergibt sich die wahrscheinlichste Keimzahl nach folgender Gleichung:

$$MPN = IZ * dil.* \frac{1}{m_{tr.}} \quad (Gl. 10)$$

mit: MPN = wahrscheinlichste Keimzahl pro g TS

IZ = Indexziffer

$dil.$ = Verdünnungsstufe der Grenzverdünnung

$m_{tr.}$ = Gewicht des trockenen Materials in g

3.5 Anzucht und Charakterisierung der methanotrophen Anreicherungskultur

Für die Beimpfung der Biofiltermaterialien in den Batch- und Säulenversuchen zur Steigerung der Methanoxidationsleistung wurde eine methanotrophe Anreicherungskultur verwendet. Diese wurde von einem Biofiltermaterial aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage in Wiefels (Niedersachsen, Deutschland) isoliert und anschließend im Labor kultiviert. Eine Charakterisierung der Kultur erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und DNA-Sequenzierung.

3.5.1 Kultivierung

Die Kultivierung der methanotrophen Anreicherungskultur erfolgte in NMS-Medium (Zusammensetzung siehe Kapitel 3.4). Je 250 ml Medium wurde in 1-L-Schottflaschen überführt, mit 25 ml der Anreicherungskultur beimpft und mit Gummistopfen und Lochkappen gasdicht verschlossen. Als alleinige Kohlenstoffquelle wird CH_4 in den Kopfraum der Schottflaschen zugeführt, um ein selektives Wachstum zugunsten der CH_4 -Oxidanten aus der Anreicherungskultur zu fördern. Die Konzentration von CH_4 im Kopfraum betrug 10 % v v⁻¹ in Luft. Die Serumflaschen wurden im Dunkeln bei 28 °C im

Inkubationsschrank als Standkultur gelagert und wöchentlich neu begast. Dazu wurde zunächst in dreifacher Wiederholung mittels Injektionskanülen und einer Vakuumpumpe der Gasraum evakuiert und anschließend mit Frischluft geflutet. Die Zugabe von CH₄ erfolgte druckfrei mittels Spritze und Injektionskanüle mit CH₄ (100 % v v⁻¹) aus einem vorher abgefüllten Gasbeutel. Nach etwa vier Wochen wurde die Kultur im Verhältnis 1:10 auf frisches Medium überimpft.

3.5.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Mithilfe der Transmissionselektronenmikroskopie können Bilder der in der Anreicherungskultur enthaltenen Bakterien hergestellt werden. Die unterschiedlich angeordneten intracytoplasmatischen Membranen (ICMs) der jeweiligen Typen von methanotrophen Bakterien können sichtbar gemacht und die Bakterien klassifiziert werden.

Die Probenvorbereitung erfolgte am Biozentrum der Universität Hamburg in Klein Flottbek. Dazu wurden 50 ml der Bakterienkultur zu einem Pellet abzentrifugiert und mit 2 % Glutaraldehyd in 7,5 mM Cacodylatpuffer (pH 7,0) fixiert. Anschließend wurde die Probe dreifach mit 75 mM Cacodylatpuffer (pH 7,0) gewaschen. Das zweite und dritte Mal Waschen erfolgte in einem Zeitabstand von 5 und 10 Minuten. Die Einbettung erfolgte in 2 % Agar in 75 mM Cacodylatpuffer (pH 7,0) und die Nachfixierung in 1 % Osmium(VIII)-oxid (OsO₄) in 75 mM Cacodylatpuffer (pH 7,0). Die Probe wurde daraufhin erneut dreifach mit 75 mM Cacodylatpuffer (pH 7,0) gewaschen. Die anschließende Entwässerung mit Aceton erfolgte schrittweise über 30, 50, 70, 90 und 100 % Aceton bei 4 °C für jeweils 10 Minuten, gefolgt von zwei weiteren Durchgängen mit 100 % Aceton bei Raumtemperatur für ebenfalls je 10 Minuten. Die anschließende Einbettung erfolgte nach Spurr, 1969 schrittweise über 3 Teile Aceton + 1 Teil Spurr (1 h), 1 Teil Aceton + 1 Teil Spurr (1 h), 1 Teil Aceton + 3 Teile Spurr (3,5 h) und 100 % Spurr (über Nacht).

Die Ultradünnschnitte wurden an einem Ultramikrotom (Ultracut E, Leica-Reichert-Jung, Nußloch, Deutschland) angefertigt und mit Uranylacetat und Bleicitrat (Reynolds, 1963) nachkontrastiert.

Die mikroskopische Untersuchung fand am LEO 906 E TEM (LEO, Oberkochen, Deutschland), ausgestattet mit einer MultiScan CCD Camera (Model 794) von Gatan (München, Deutschland), unter Verwendung der Software Digital Micrograph Version 2.02 von Gatan bei 100 kV ebenfalls am Biozentrum der Universität Hamburg in Klein Flottbek statt.

3.5.3 16sRNA-Sequenzierung

Metagenom Studien von Prokaryoten werden in der Regel durch die Bestimmung von 16S ribosomaler RNA Gene (16S-rRNA) bestimmt. Diese Region ist ca. 1500 Basenpaare groß und in neun variable Regionen unterteilt, welche durch konservierte Bereiche getrennt sind. Variable Regionen der 16S rRNA werden zur phylogentischen Einteilung mikrobieller Populationen genutzt. Für die Extraktion wurde zunächst 50 ml der Anreicherungskultur zu einem Pellet abzentrifugiert und die 16sRNA mit dem Soil-Extraction-Kit der Firma MoBio laut Anweisung extrahiert. Dabei wurden die Zellmembranen mit Lysozym destabilisiert und mechanisch, durch starkes Whirlmischen mit kleinen Kügelchen (Microbeats) gesprengt. Die Proteine werden ausgefällt und die 16sRNA auf einer Silica-Membran mit Ethanol greinigt.

Die Sequenzierung erfolgte am Heinrich-Pette-Institut, Leibniz-Institut für Experimentelle Virologie in Hamburg. Die in dieser Arbeit verwendeten NGS-Daten wurden unter Verwendung der Regionen V3 und V4 generiert. Nach der Amplifikation der entsprechenden Bereiche wurden in einer PCR Illumina XT Adapter eingefügt. Die Sequenzierung erfolgte mittels Paired-End-Sequenzierung (2x250) auf dem HiSeq 2500 von Illumina.

Die hier verwendeten genspezifischen Primer der V4 – V4 Region wurden ursprünglich von Klindworth et al. (2013) beschrieben. Unterstrichen sind die Illumina Adaptersequenzen:

16S Amplicon PCR Forward Primer 5'-3'

TCGTCCGGCAGCGTCAGATGTGTATAAGAGACAGCCTACGGGNGGCWGCAG

16S Amplicon PCR Reverse Primer 5'-3'

GTCTCGTGGGCTCGGAGATGTGTATAAGAGACAGGACTACHVGGGTATCTAATCC

3.6 Potentielle Methanoxidationsaktivität in Batch-Versuchen

Kleinskalige Laborversuche im abgeschlossenen System unter kontrollierten Bedingungen werden als Batch-Versuche bezeichnet. Es können die Einflüsse einzelner Parameter auf ein System untersucht werden. Die Aufhebung der Stoffwechsellimitierung, bezogen auf alle anderen die CH₄-Oxidation beeinflussenden Faktoren, gibt einen Aufschluss über die maximal mögliche, somit potentielle, CH₄-Oxidationsaktivität. Die Initialrate wird als Parameter für die im System selbst vorliegende Aktivität gewertet, da zu Beginn der Messungen noch kein Wachstum der Bakterien erfolgen konnte. Die induzierte Rate

charakterisiert die Aktivität der Bakterien nach Anpassung an die Umgebungsbedingungen. Alle Materialien wurden mit der angezogenen CH₄-Oxidationskultur beimpft.

Im folgenden Kapitel werden die Faktoren Temperatur und CH₄-Konzentration auf ihren Einfluss auf die verschiedenen Biofiltermaterialien untersucht.

3.6.1 Versuchsablauf

Im Folgenden wird der generelle Versuchsablauf der Batch-Versuche beschrieben, der in allen Versuchsansätzen bis auf die Abweichungen durch den jeweils zu untersuchenden Faktor identisch ist. Die Versuche wurden an folgenden fünf Biofiltermaterialien durchgeführt:

- Kiefernrinde
 - Kokosschale
 - Bio-Kohle
 - Blähtonbruch
 - HDPE-Carrier
- } **Organisch**
- } **Naturnah**
- } **Technisch**

Alle Materialien wurden in drei Parallelen und einer Kontrolle in 1-L-Schottflaschen eingewogen. Ein Wassergehalt zwischen 40 und 60 % der maximalen Wasserhaltekapazität wurde anstelle von Wasser mit NMS-Medium eingestellt, um bei allen Materialien inklusive der Kontrollen eine ausreichende Versorgung mit Nährstoffen zu gewährleisten. Anschließend wurden alle Materialien inklusive der Kontrollen mit der Anreicherungskultur beimpft. Es wurde dazu pro 100 g Material 1 ml angezogenen CH₄-Oxidationskultur hinzugegeben. Alle Schottflaschen wurden gasdicht mit Gummistopfen und Lochkappen verschlossen (Abb. 3-1).

Alle Schottflaschen außer den Kontrollen wurden mittels Injektionskanülen und Spritze mit Methan begast. Die Kontrollen dienten der Überprüfung der Kohlendioxid- und Methanbildung der Materialien ohne den Einfluss der CH₄-Oxidation. Die Inkubation aller Versuchsansätze erfolgte im Dunkeln im Inkubationsschrank über einen Zeitraum von vier Wochen.



Abbildung 3-1: Dargestellt sind die fünf Materialien (von links nach rechts: Blähtonbruch, Kokoschale, Kiefernrinde, Bio-Kohle und HDPE-Carrier) in den Batch-Gefäßen (1-L-Schottflaschen, gasdicht verschlossen mit Gummistopfen und Lochkappe).

3.6.2 Einflussfaktoren Temperatur und Methankonzentration

Zwei der wesentlichen Einflussfaktoren der CH_4 -Oxidation stellen die Temperatur und die CH_4 -Konzentration dar. In verschiedenen Versuchsansätzen wurden die Materialien unterschiedlichen Temperaturen und CH_4 -Konzentrationen ausgesetzt. Außer den jeweils zu testenden Faktoren wurden alle anderen Faktoren auf einen Optimalbereich eingestellt, um die Abhängigkeit der mit der Anreicherungskultur beimpften Materialien auf den jeweiligen Faktor zu ermitteln.

Um den Einfluss der Temperatur auf die verschiedenen mit der Anreicherungskultur beimpften Biofiltermaterialien zu untersuchen wurden alle Materialien bei 18 °C, 23 °C und 35 °C über einen Zeitraum von vier Wochen inkubiert. Diese Temperaturspanne ist im Verlauf eines Jahres in einem Biofilter einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage zu erwarten. Die CH_4 -Konzentration wurde bei allen Temperaturversuchen auf ca. 700 ppmv eingestellt.

Um den Einfluss unterschiedlich hoher Methankonzentrationen auf die verschiedenen mit der Anreicherungskultur beimpften Biofiltermaterialien zu untersuchen, wurden alle Materialien bei 300 ppmv, 1000 ppmv und 3000 ppmv CH_4 über einen Zeitraum von vier Wochen bei 28 °C inkubiert.

3.6.3 Bestimmung der potentiellen Methanoxidationsaktivität

Die potentielle CH₄-Oxidationsaktivität wurde mittels linearer Regression bestimmt. Die initiale Aktivität zu Beginn des Versuchs und die induzierte Aktivität nach vier Wochen Inkubationszeit wurden bestimmt. Dazu wurde jeweils die Veränderung der Gaskonzentrationen im Kopfraum gaschromatographisch (Agilent JAS 2, ausgestattet mit einem FID und einem TCD, betrieben bei 300 °C und 250 °C, Trägergas: Helium) über einen Zeitverlauf von vier bis sechs Stunden erfasst. Die CH₄-Oxidationsaktivität berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$CH_{4Ox.} = \frac{dCH_4}{dt} * \frac{V_{CH_4} * MM_{CH_4}}{M_{Vol} * m_{tr.}} \quad (Gl. 11)$$

mit: $CH_{4Ox.}$ = potentielle CH₄-Oxidationsaktivität in g CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹
 dCH_4/dt = Veränderung der CH₄-Konzentration in g h⁻¹
 V_{CH_4} = Methanvolumen in der Schottflasche in L
 MM_{CH_4} = Molare Masse von CH₄ = 16,04 g mol⁻¹
 M_{Vol} = Molares Gasvolumen (bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck) in L
 $m_{tr.}$ = Gewicht des trockenen Materials in g

3.7 Effektive Methanoxidationsaktivität im Säulen-versuch

Eine Annäherung an reale Verhältnisse im Labor kann mittels Säulenversuchen mit kontinuierlichem Durchfluss in einem offenen System erzielt werden. Im folgenden Kapitel werden die Faktoren Volumenstrom und CH₄-Konzentration auf ihren Einfluss auf ein Gemisch von zwei mit der Anreicherungskultur beimpften Biofiltermaterialien untersucht.

3.7.1 Versuchsaufbau

Zwei der Materialien wurden zu einem Materialgemisch zusammengefasst und in drei kontinuierlich begaste PVC-Säulen mit einem Durchmesser von 35 cm und einer Höhe von 1 m eingebaut. Bei dem Materialgemisch handelt es sich um ein organisches (Kiefernrinde) und ein anorganisches (Blähton) Material in einem 50/50 Vol. %-Gemisch. Das Alter des Materials ist unbestimmt, aber nicht frisch. Das Gemisch wurde mit der angezogenen CH₄-Oxidationskultur beimpft. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Kultur seit ca. einem Jahr

kultiviert, es wurde das Maximum der Wachstumsphase ca. vier Wochen nach Überimpfung auf ein neues Medium abgewartet. Die Kultur wurde bis zu diesem Zeitpunkt im Dunkeln bei 28 °C als Standkultur und bei 10 % v v⁻¹ CH₄ inkubiert, der Gasraum wurde wöchentlich ausgetauscht. Pro 35 Liter Materialvolumen (entspricht der Füllung einer Säule) wurden 2 Liter Kultur hinzugegeben. Die Einstellung des Wassergehaltes auf 40 – 60 % der maximalen Wasserhaltekapazität erfolgte anstelle von Wasser mit NMS-Medium. Der Säulenaufbau ist schematisch in Abbildung 3.2 und fotografisch in Abbildung 3.3a dargestellt. Der Versuchsaufbau beinhaltete neben den drei mit dem Material gefüllten Säulen einen Gasmischer (HTK Hamburg GmbH), der ein manuell festzulegendes Gasgemisch aus Druckluft und CH₄ (100 %, v v⁻¹) erstellte. Dieses wurde mit einem ebenfalls manuell festzulegenden Volumenstrom während des Durchlaufs durch eine Wassersäule befeuchtet und in den unteren Bereich der Säulen eingeleitet. Es handelte sich entsprechend um ein „Up-flow“-System. Jede Säule hatte dabei einen eigenen unabhängigen Gaszustrom aus dem Gasmischer. Das Gas wurde nach Austritt aus den Säulen nicht in das System zurückgeführt. Zusätzlich zur Konzentration des Rohgases und Reingases wurde das Gasgemisch auf dem Weg durch die Säule an fünf weiteren Stellen (5, 25, 45, 65 und 85 cm) ca. einmal pro Woche beprobt. Die Schlauchverbindung zur Gasprobenahme lag dabei zentriert in der Säule um Randeffekte auszuschließen (Abb. 3-3b). Es wurden zur Probennahme zunächst 12 ml Gasvolumen aus der Schlauchverbindung entnommen und mittels Dreiwegehahn verworfen. Diese Menge entspricht dem sich aus Dicke und Länge der Schlauchverbindung ergebenden Volumen des Schlauches. Direkt anschließend wurden 1 ml Probenvolumen entnommen, die der Gasanalyse dienten. An drei Messstellen pro Säule (5, 45, 85 cm) wurde an jedem Messtag die Temperatur im Material, sowie einmalig die Außentemperatur mittels Temperaturlogger festgestellt.

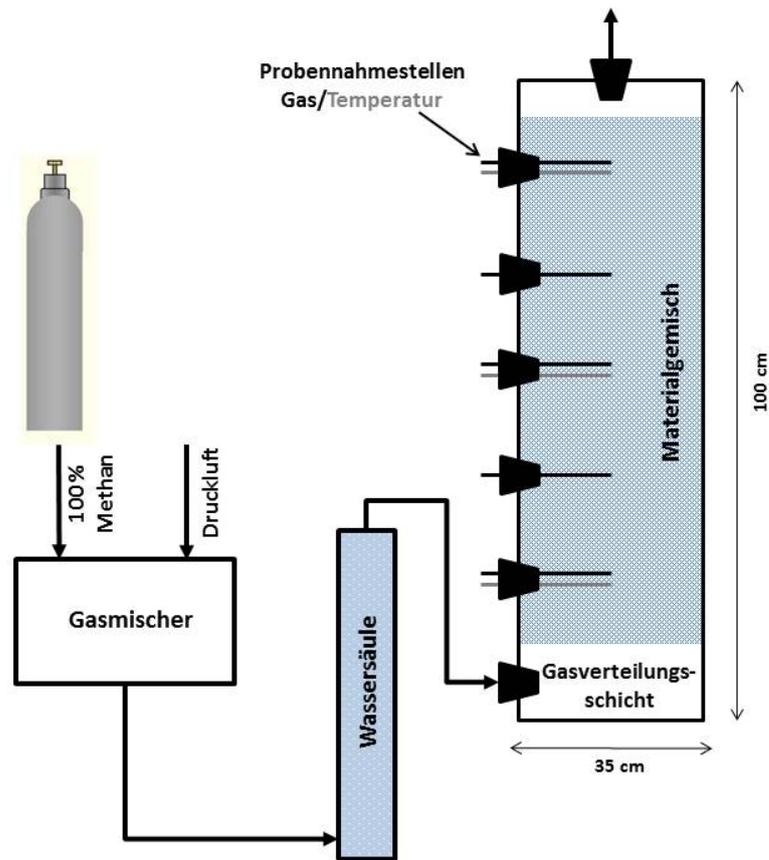


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau des Säulenversuchs.



Abbildung 3-3: Aufbau des Säulenversuchs, nicht im Bild sind die Wassersäulen. (a) Gesamtansicht des Versuchsaufbaus; (b) Lage der Schlauchverbindung (blauer Schlauch) in jeweils fünf Tiefen und der Temperatursensoren in jeweils drei Tiefen im Biofiltermaterial mittig in den Säulen.

3.7.2 Einflussfaktoren Volumenstrom und Methankonzentration

Neben der CH_4 -Konzentration stellt in Biofiltern an mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen der Volumenstrom einen limitierenden Faktor für die mikrobielle CH_4 -Oxidation dar. Die Verweilzeit des Gases im Biofilter sinkt mit zunehmendem Volumenstrom und umgekehrt. In dynamischen Säulenversuchen kann der Einfluss von Volumenstrom und CH_4 -Konzentration bestimmt werden. Eine ausreichende Wasserversorgung des Materials wurde durch das Befeuchten des eingeleiteten Gasgemisches gewährleistet, die Temperatur in den Säulen schwankte im Bereich der normalen Raumtemperatur und wurde mit Temperatursonden überwacht.

Da die Zumischung von sehr gering konzentriertem CH_4 zu einem Druckluft-Volumenstrom technisch aufwendig ist, sind die Parameter Volumenstrom und CH_4 -Konzentration gegenläufig miteinander gekoppelt. Je niedriger die CH_4 -Konzentration, desto höher musste der Volumenstrom sein, um die Mindestmenge an CH_4 einzumischen. Es war daher leider nicht möglich die Parameter einzeln zu untersuchen. Im Verlauf des Versuches wurden verschiedene Einstellungen an Verhältnissen von Volumenstrom zu CH_4 -Konzentration untersucht. Es ergaben sich entsprechend unterschiedliche Filtervolumenbelastungen, CH_4 -Frachten und Verweilzeiten. Die Filtervolumenbelastung bezeichnet den Abluftdurchsatz pro Zeit- und Filtervolumeneinheit. Sie steigert sich in den einzelnen Einstellungen um mehr als das Doppelte von $5,7 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ auf $12,3 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Die Fracht ist die Masse des Abluftinhaltsstoffes, in diesem Fall CH_4 , pro Zeit- und Filtervolumeneinheit. Sie steigert sich ebenfalls um etwas mehr als das Doppelte von $3,81 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ auf $8,2 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Die Verweilzeit ist die Zeiteinheit, die der Abluftinhaltsstoff im Filter verbringt. Mit zunehmendem Volumenstrom wird sie proportional kleiner. Entsprechend halbiert sie sich von knapp 10 Minuten (630 Sekunden) auf knapp 5 Minuten (300 Sekunden). Alle Parameter der einzelnen Einstellungen sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Zusammenstellung der Versuchsparameter der unterschiedlichen Einstellungen der Säulenversuche. CH₄-Konzentration und Volumenstrom sind manuell eingestellte Parameter, die Filtrervolumenbelastung, CH₄-Fracht und die Verweilzeit des Gases in der Säule sind manuell eingestellte Parameter, die Filtrervolumenbelastung, CH₄-Fracht und die Verweilzeit des Gases in der Säule sind berechnet.

Parameter	Einheit	Einstellung		
		1	2	3
CH₄-Konzentration	ppm	200	130	70
Volumenstrom	l h ⁻¹ (m ³ h ⁻¹)	200 (0,2)	250 (0,25)	430 (0,43)
Filtrervolumenbelastung	m ³ m ⁻³ h ⁻¹	5,7	7,1	12,3
CH₄-Fracht	g m ⁻³ h ⁻¹	3,81	4,76	8,20
Verweilzeit	min (sec.)	10 (630)	8 (504)	5 (300)

Dabei berechnen sich die Parameter Filtrervolumenbelastung, CH₄-Fracht und die Verweilzeit wie folgt:

$$\text{Filtrervolumenbelastung} = \frac{V_{\text{Luft}}}{V_F} \quad (\text{Gl. 12})$$

$$E_{\text{CH}_4} = \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{\text{Filtrervolumenbelastung}} \quad (\text{Gl. 13})$$

$$\tau = \frac{V_F}{V_{\text{Luft}}} \quad (\text{Gl. 14})$$

mit: *Filtrervolumenbelastung* = in m³ m⁻³ h⁻¹

V_{Luft} = Volumenstrom in m³ h⁻¹

V_F = Filtrervolumen in m³

E_{CH₄} = CH₄-Fracht in g m⁻³ h⁻¹

ρ_{CH₄} = Normdichte von CH₄ in g m⁻³ bei bekannter Temperatur und bekanntem Druck

τ = Verweilzeit in h

3.7.3 Bestimmung der Abbauleistung

Die Bestimmung der Abbauleistung der Säulen erfolgte über die gaschromatographische Erfassung der Konzentrationen von CH₄ und CO₂ in den einzelnen Tiefen der Säulen (Agilent JAS 2, ausgestattet mit einem FID und einem TCD, betrieben bei 300 °C und 250 °C, Trägergas: Helium). Aus diesen Daten wurden Gasprofile erstellt, die den Verlauf der Konzentrationen über die gesamte Höhe der Säule abbilden. Die Messung der Säulen erfolgte einmal wöchentlich. Die Abbauleistung errechnet sich wie folgt:

$$EC = \frac{Q \cdot (CH_{4in} - CH_{4out})}{V_F} \quad (Gl. 15)$$

$$RE = \frac{CH_{4in} - CH_{4out}}{CH_{4in}} * 100 \quad (Gl. 16)$$

mit: EC = Abbauleistung (elemination capacity) in g m⁻³ h⁻¹
 Q = Flussrate in m³ h⁻¹
 CH_{4in/out} = Konzentration an CH₄ bei Eintritt in die Säule/Austritt aus der Säule in g m³
 V_F = Filtervolumen in m³
 RE = Abbaueffizienz (engl. removal efficiency) in %

3.8 Feldversuche an der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster

Die mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage in Neumünster ist Partner im BMBF-Verbundprojekt „BiMoLA“ und stellte seinen Betriebsbiofilter für Messungen und den Anschluss von einem größeren und fünf kleineren Versuchsbiofiltern zur Verfügung. Die mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage Neumünster gehört mit einem Input von jährlich fast 250.000 Tonnen an Siedlungsabfällen zu den größten mechanisch-biologischen Abfallverwertungsanlagen in Deutschland und nutzt die Methode der mechanisch-biologischen Stabilisierung. Nach internen Angaben (Schneider, 2014) werden nur sechs Prozent der eingehenden Abfallmenge am Ende deponiert.

Im folgenden Abschnitt werden die Methoden zur Messung der Gaskonzentrationen im Betriebsbiofilter, der Aufbau der Feldversuche, sowie die Labormethoden zur Bestimmung einiger Materialparameter beschrieben.

3.8.1 Der Betriebsbiofilter

In den Betriebsbiofilter wird ausschließlich die weniger belastete Abluft aus der Rotte-Halle zugeführt (Abb. 3-4).

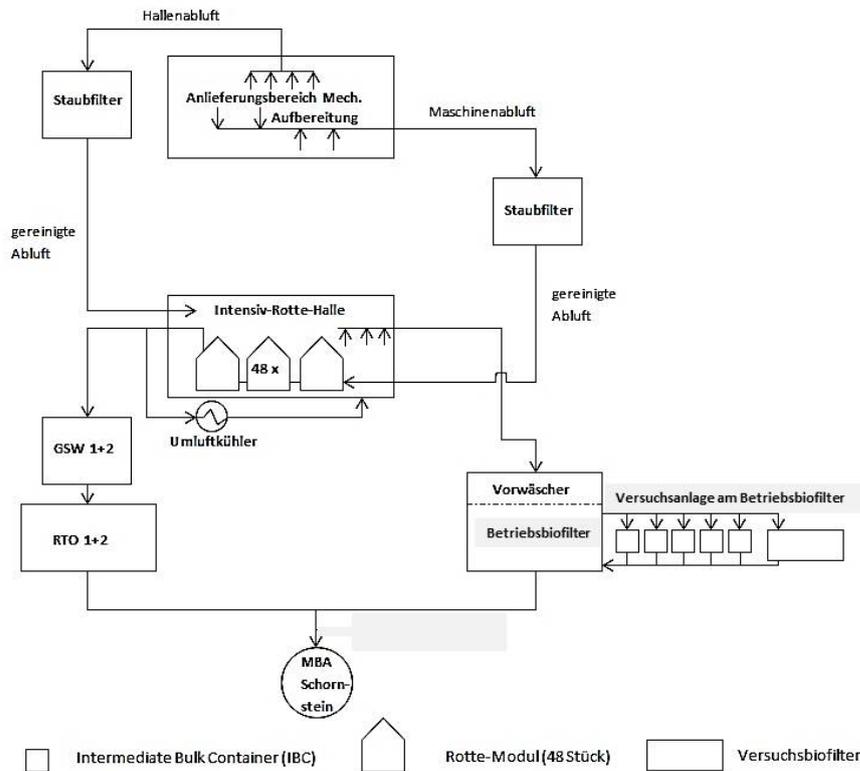


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der Abluftfließwege in der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster. GSW = Gaswäscher; RTO = reduktive thermische Oxidation; MBA = mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage. Geändert nach Kurzbuch (2015).

Diese wird zunächst durch einen Vorwäscher geleitet, um Ammoniak und Staub zu reduzieren. Die stärker belastete Abluft aus den Rotte-Modulen wird nicht im Biofilter, sondern in einer Anlage zur reduktiven thermischen Oxidation (RTO) behandelt.

Der Betriebsbiofilter der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster hat eine Filterfläche von 225 m² und fasst ein Materialvolumen von 360 m³. Der Volumenstrom liegt in der Regel bei 10.000–20.000 m³ h⁻¹, der Biofilter ist aber für bis zu 28.000 m³ h⁻¹ ausgelegt. Die technischen Daten des Betriebsbiofilters, sowie der installierten Versuchsbiofilter an der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage (MBA) Neumünster sind in Tabelle 3-2 dargestellt.

Tabelle 3-2: Zusammenstellung der technischen Daten des Betriebsbiofilters, des Versuchsbiofilters und der fünf IBCs am Standort MBA Neumünster. Die Gastemperatur bei Eintritt in den Versuchsbiofilter und die IBCs ist abhängig von der Austrittstemperatur des Gases aus dem Betriebsbiofilter.

	Filter- fläche	Material- volumen	Betthöhe m	Volumen- strom m ³ h ⁻¹	Druckverlust Pa	Verweil- zeit sec	Gastemperatur bei Eintritt °C
	m ²	m ³					
Betriebs- biofilter	225	360	1,6	10.000 - 28.000	100 - 400	32 ¹⁾	15-40
Versuchs- biofilter	12,4	11,3	0,9	1000- 1620	n.B	25 ²⁾	18-35
IBCs	1,16	0,93-1,0	0,8-1,0	40-80	n.B.	45-83	18-35

¹⁾ bei einer maximalen Auslastung von 28.000 m³h⁻¹; ²⁾ bei einer maximalen Auslastung von 1620 m³h⁻¹.

3.8.2 Messungen der Gaskonzentrationen am Betriebsbiofilter

Zur Bestimmung der Abbauleistung des Betriebsbiofilters wurden in einer 24-stündigen Messkampagne (24.04.2014, 12:00 bis 25.04.2014, 12:00) kontinuierlich die Roh- und Reingaskonzentrationen an CH₄ und CO₂ ermittelt. Zum Vergleich stellte der BiMoLA Projektpartner „gewitra“ Daten zu Roh- und Reingaskonzentrationen von CH₄ von 23 Biofiltern verschiedener mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland zur Verfügung. Diese Daten wurden im Zeitraum vom 01.03.2013 - 07.08.2013 erhoben. Es handelte sich dabei um punktuelle Messungen.

Der Aufbau des Messsystems ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Gaskonzentrationen wurden mit dem Ultra-Portable Greenhouse Gas Analyzer (Los Gatos Research Inc., Modell 915-0011, Messbereich CH₄: 0-500 ppm, CO₂: 0-20000 ppm; Präzision CH₄: < 2, < 0.6 und < 0,25 ppb (1, 10 und 100 sec), CO₂: < 300, < 100 und < 40 ppb (1, 10 und 100 sec)) bestimmt. Die Gasanalyse im Gerät erfolgte mithilfe der Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS).

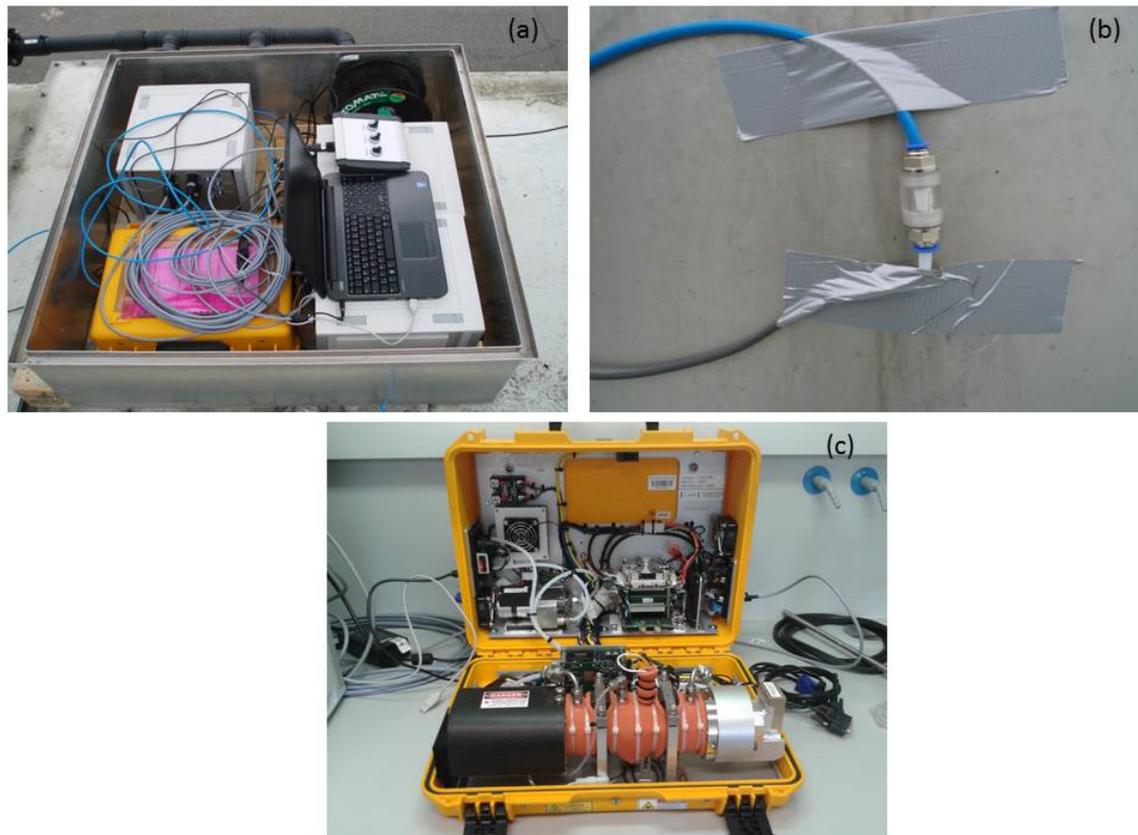


Abbildung 3-5: Aufbau des Messsystems am Betriebsbiofilter der MBA Neumünster. (a) Aufbau des Messsystems bestehend aus dem Ultra-Portable Greenhouse Gas Analyzer (gelber Kasten) und dem Multiplexer; (b) Messstellenanschluss an die Roh- und Reingasleitung mit Staubfilter; (c) geöffneter Ultra-Portable Greenhouse Gas Analyzer.

Dieses Gerät verfügt lediglich über einen Messkanal zum Anschluss einer einzigen Messstelle. Um die Roh- und Reingaskonzentration, sowie die Konzentrationen in der Umgebungsluft kontinuierlich aufzeichnen zu können wurde der Greenhouse Gas Analyzer mit einem Multiplexer der Firma HTK (24 Messkanäle, Firma HTK Hamburg GmbH) verbunden. Die Aufzeichnung der Konzentrationen aus der Umgebungsluft dient dabei als Kontrolle. Um Staubeinträge und Kondenswasser aus der wassergesättigten Abluft über den Luftstrom in den Analyzer zu verhindern wurden direkt an den Messstellen Staubfilter (Abb. 3-5b) und vor dem Einlass des Gases in den Analyzer eine Wulf'sche Flasche installiert. Der Messzeitraum an jeder der drei Messstellen im Wechsel betrug fünf Minuten. Die jeweils ersten beiden Minuten wurden für die Auswertung nicht berücksichtigt, da durch den Weg von der Messstelle bis zum Messgerät (ca. 5 Meter) eine Verzögerung der angezeigten Messergebnisse auftrat.

3.8.3 Die Versuchsbiofilter

Um verschiedene Materialien testen zu können, wurden im Rahmen des BiMoLA-Projektes neben einem großen Versuchsbiofilter fünf kleinere Versuchsbiofilter, im folgenden IBCs (engl. Intermediate Bulk Container) genannt, installiert. Die technischen Betriebsdaten der Versuche sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Die Verortung der Versuchsanlage an der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster ist in Abb. 3-4, der schematische Aufbau der Versuchsanlage in Abb. 3-6 zu sehen.

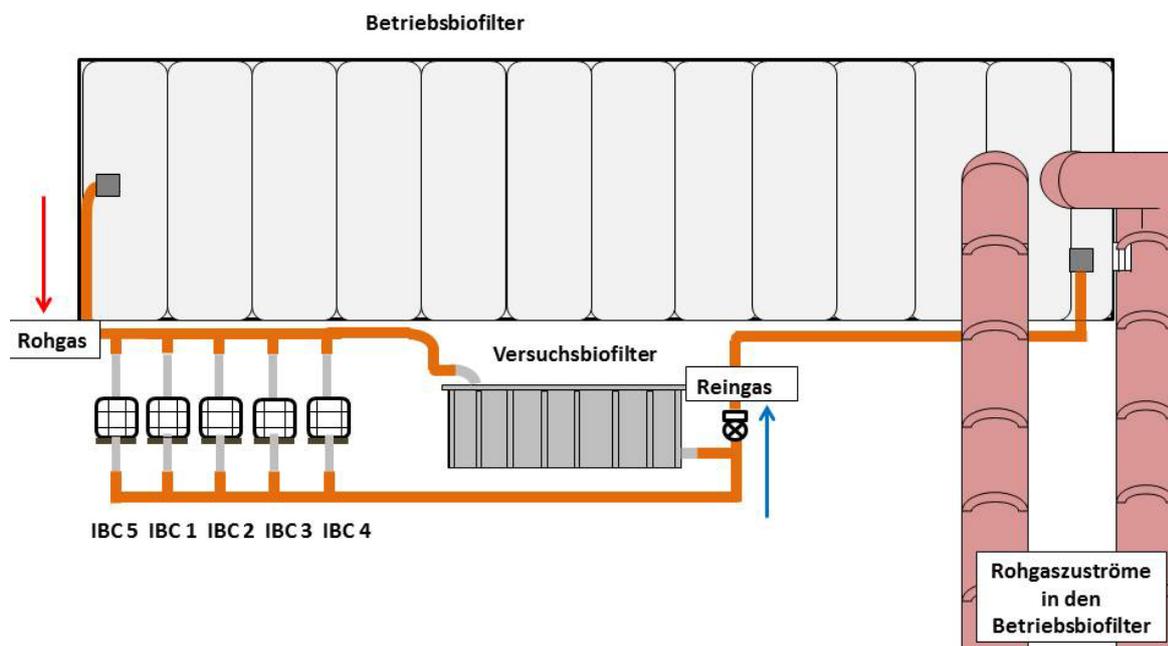


Abbildung 3-6: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage. Der Versuchsbiofilter und die IBCs beziehen das Rohgas aus dem Betriebsbiofilter der MBA Neumünster. Es handelte sich dabei nicht um eine Reihenschaltung. Jeder IBC saugte je nach Ventileinstellung am Gasaustritt im unteren Bereich der IBCs eine eigene Menge an Rohgas ab, das Reingas wurde in einem Gesamtstrom abgeführt. Quelle: Kurzbuch (2015).

Der schematische Aufbau des **Versuchsbiofilters** ist in Abb. 3-7 dargestellt. Es handelte sich um einen aus Edelstahl gefertigten, geschlossenen Biofilter in Containerbauweise. Er hatte eine Fläche von $12,4 \text{ m}^2$ und ein fasste ein Materialvolumen von $11,2 \text{ m}^3$ (Tab. 3-2). Er war damit um den Faktor 32 kleiner als der Betriebsbiofilter. Im oberen Bereich des Versuchsbiofilters befand sich eine Gasverteilungsschicht mit einem Volumen von $2,5 \text{ m}^3$. Im unteren Bereich lag das Material in 44 cm Höhe auf einem Lochblech mit einem Lochdurchmesser von je 10 mm auf, unter dem sich ebenfalls eine Gasverteilungsschicht mit einem Volumen von $5,4 \text{ m}^3$ befand. Überschüssiges Wasser konnte ablaufen ohne sich im Material zu stauen. Um präferentielle Fließwege an den Seitenwänden des Containers zu

verhindern befand sich etwa auf halber Materialfüllhöhe eine eingeschweißte Schwelle, die horizontal ca. 20 cm in das Material hineinragte. Als Filtermaterial wurde Kiefernrinde mit einer Korngröße von > 20 cm verwendet.

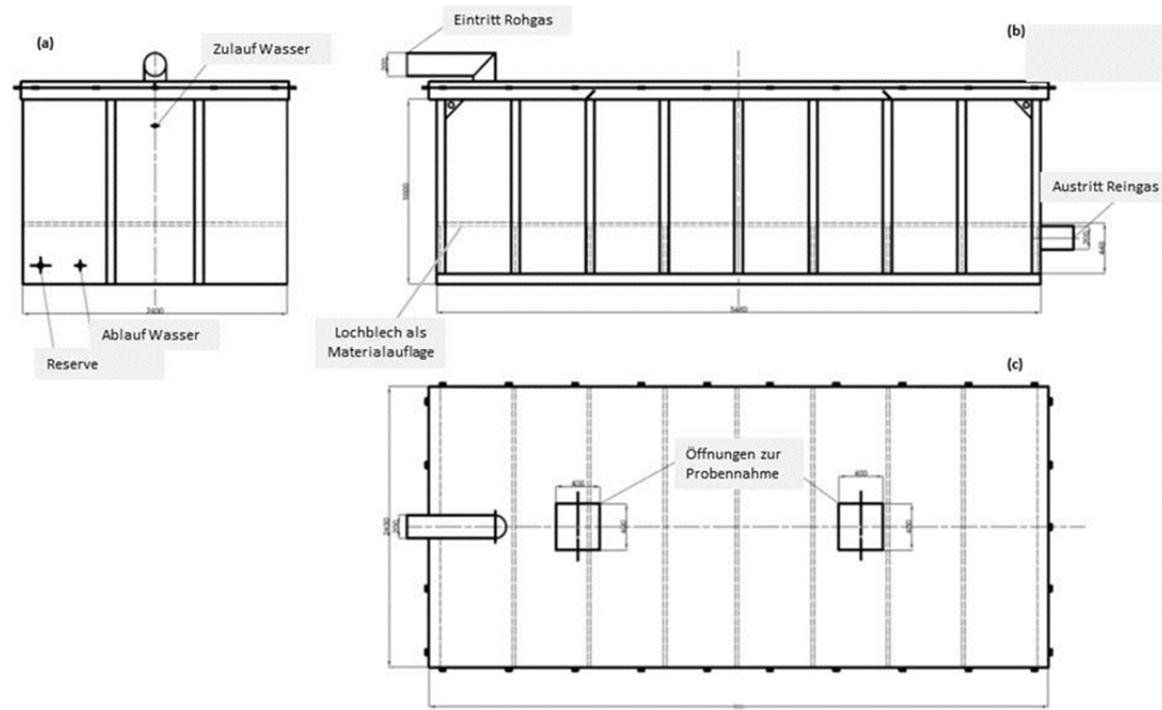


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung des Versuchsbiofilters an der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster. (a) Seitenansicht mit Zu- und Ablauf des Wassers; (b) Seitenansicht mit Eintritt des Rohgases und Austritt des Reingases; (c) Aufsicht mit den zwei Öffnungen zur Materialprobenahme. Quelle: MBA Neumünster (2014).

Um Materialproben zu entnehmen waren im Deckel des Versuchsbiofilters zwei Luken eingebaut, die mit Schraubverbindungen und Gummidichtungen gasdicht verschlossen wurden. Das Rohgas wurde mittels eines hinter dem Versuchsbiofilter verorteten Ventilators aus dem Betriebsbiofilter abgesaugt (siehe Abb. 3-6). Dieser hatte eine Leistung von 5,5 kW und eine maximale Frequenz von 100 Hz. Daraus ergab sich ein aus dem Betriebsbiofilter abgesaugtes Volumen von maximal $1620 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, wobei für die Versuche nur ein Bereich von $1000\text{--}1400 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ notwendig wurde. Die Gaszusammensetzung, sowie die Temperatur des Gases hingen von bereits vorangegangenen Umsetzungsvorgängen im Betriebsbiofilter ab. Bei den IBCs handelte es sich um 1 m^3 große, aus HDPE (High Density Polyethylene) bestehende Container, die von einem Metallgitter von außen verstärkt wurden. Die insgesamt fünf IBCs waren mit drei verschiedenen Materialien befüllt. In drei der IBCs befand sich Kiefernrinde, in einem Blähtonbruch und in einem weiteren Plastik-Wäscherkörper. Alle

IBCs verfügten im oberen Bereich über einen gasdicht zu verschraubenden Deckel mit 150 mm Durchmesser inklusive einem 50 mm dicken Durchlass für die Rohgaszuleitung und einer etwa 20 cm hohen Gasverteilungsschicht. Im unteren Bereich der IBCs befanden sich die ebenfalls 50 mm dicken Leitungen zur Ableitung des Reingases und des austretenden Sickerwassers. Um die IBCs im unteren Bereich gegen die Auflast des Filtermaterials zu stabilisieren und das Verstopfen des Auslasses durch ausgetragenes Material zu verhindern, wurden die oben beschriebenen Plastik-Wäscherkörper in einer Höhe von 11,5-13 cm mit darüber liegender Gewebematte aus Armierungsgewebe mit Glasfasern mit einer Maschenweite von 5x5 mm eingebracht. Die Rohgaszuleitung erfolgte über einen Abzweig aus dem Betriebsbiofilter. Es handelte sich dabei nicht um eine Reihenschaltung der IBCs. Die Höhe des Volumenstromes der einzelnen IBCs konnte durch das Öffnen/Schließen von Ventilen am Gasaustritt im unteren Bereich der IBCs beeinflusst und verändert werden. Das Reingas wurde als gemeinsamer Gesamtstrom abgeführt.

3.8.4 Messungen am Versuchsbiofilter und den IBCs

Zur Bestimmung der Abbauleistung des Versuchsbiofilters und der IBCs wurde in einer 24-stündigen Messkampagne (Versuchsbiofilter: 21.08.2014, 14:00 bis 22.08.2014, 10:00; IBCs: 22.08.2014, 12:00 - 23.08.2014, 12:00) kontinuierlich die Roh- und Reingaskonzentrationen an CH₄ und CO₂ mithilfe der oben beschriebenen Methode ermittelt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3-8 dargestellt.

Pro IBC gab es je eine Messstelle im Roh- und Reingas, sowie insgesamt eine Messstelle für die Umgebungsluft. Die Messzeit pro Messstelle betrug fünf Minuten, wobei die jeweils ersten beiden Minuten bei der Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Bei einer Anzahl von 11 Messstellen ergab sich eine Gesamtzeit pro Durchlauf aller Messstellen von ca. einer Stunde. Die Versuche waren zu diesem Zeitpunkt bereits einen Monat (Start des Versuches: 16.07.2014) in Betrieb. Zur Bestimmung des materialeigenen Potentials zur Methanoxidation fand keine Beimpfung der Materialien mit methanoxidierenden Bakterien statt. Zusätzlich zur Messung der Gaskonzentrationen wurden am Ende des Versuchs (08.10.2014) Materialproben entnommen. Bei den IBCs erfolgte diese Probenahme über die Verschlusskappen auf der Oberseite aus einer Tiefe von 0-15 cm, beim Versuchsbiofilter erfolgte die Probenahme während der Öffnung des Filters zum Austausch des Filtermaterials aus 0-20 cm, 40-60 cm und 70-90 cm Tiefe. Mittels der MPN-Methode (siehe Kapitel 2.4) wurden die Zellzahlen der methanotrophen Bakterien auf den einzelnen Materialien im Labor



Abbildung 3-8: Aufbau der 24 stündigen Messkampagne zur kontinuierlichen Bestimmung der Roh- und Reingaskonzentrationen von Methan und Kohlendioxid. (a) Gesamtansicht des Aufbaus mit den fünf IBCs und dem Messsystem bestehend aus Ultra-Portable Greenhouse Gas Analyzer und Multiplexer im Vordergrund. Aufbau für den Versuchsbiofilter (nicht abgebildet) identisch. (b) Gasprobenahmestelle des Reingases; (c) Gasprobenahmestelle des Rohgases.

ermittelt. An insgesamt neun Tagen (Probennahmen in ein bis zweiwöchigem Rhythmus) wurden die pH-Werte, Leitfähigkeiten und Wassergehalte der Materialien aller Materialien bestimmt.

Über den gesamten Versuchszeitraum von drei Monaten wurden vom BiMoLA Projektpartner „gewitra“ wöchentlich manuelle Gasproben des Roh- und Reingases entnommen, die Volumenströme vor jeder Messung, die Gas- und Materialtemperaturen mittels Datenlogger erfasst. Die Ergebnisse sind in Kurzbuch (2015) veröffentlicht.

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Auswahl und Charakterisierung der potentiell geeigneten Biofiltermaterialien, der Charakterisierung der verwendeten Biofilter-Anreicherungskultur zur Methan (CH_4)-Oxidation, der Batch- und Säulenversuche zur Bestimmung des Einflusses von Temperatur, Volumenstrom und Methankonzentration auf die Methanoxidationsleistung der verschiedenen Materialien, sowie der Feldmessungen zur Abschätzung der Übertragbarkeit der Labormessungen auf reale Systeme dargestellt.

4.1 Auswahl potentiell geeigneter Filtermaterialien

Wie in Kapitel 2.4.3 dargestellt, stellen methanotrophe Bakterien sehr spezifische Anforderungen an ihr Siedlungssubstrat. Im folgenden Abschnitt werden die Vorauswahl der potentiell geeigneten Biofiltermaterialien, sowie die für die CH_4 -Oxidation grundlegenden physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften dieser Materialien beschrieben.

4.1.1 Literaturüberblick

In Tabelle 4-1 ist ein Überblick über die aktuell in der Literatur verwendeten Materialien für die Biofiltration von Abluftströmen mit hohen Abluftvolumina und niedrigen CH_4 -Konzentrationen gegeben.

In der Literatur werden aktuell organische, anorganische und künstliche Materialien als Filtermedien für die Biofiltration von Abluftströmen mit hohen Abluftvolumina und möglichst niedrigen CH_4 -Konzentrationen verwendet. Solche Bedingungen finden sich beispielsweise in der Abwasserbehandlung, der Viehhaltung (vor allem Schweine) oder in Minen.

Tabelle 4-1: Zusammenstellung der in der Literatur genutzten organischen, naturnahen und technischen Biofiltermaterialien.

Gruppe	Quelle	Material	Filterart	Verwendung
Organische Materialien	Akdeniz et al. (2011)	Kiefern-Chips	Biofilter	Abluftbehandlung von Güllelagern und Abwasserbehandlung
	Andres et al. (2006)	Kiefernrinde	Biofilter	Abluftbehandlung von VOCs
	Chen et al. (2008)	Zedernholz und Hartholz	Biofilter	Abluftbehandlung Gülle
	Mostafid et al. (2012)	Kompost-Holzchips, organische Abfallstoffe	Biofilter	Abluftbehandlung CH ₄
	Nikiema et al. (2005)	Kompost	Biofilter	Abluftbehandlung CH ₄
	Nicolai&Janni (2001)	Holzhäcksels und Kompost	Biofilter	Abluftbehandlung Schweinestall
	Pokhrel et al. (2011)	Boden-Kompost Mix	Biofilter	Abluftbehandlung CH ₄
	Ramírez-López et al. (2003)	Erdnusschalen, Kokoschalen, Reisspelzen, Bagasse, Maistängel	Biofilter	Abluftbehandlung verschiedener Schadstoffe
	Akdeniz et al. (2011), Andreasen et al. (2012)	Vulkangestein	Biofilter	Abluftbehandlung von Güllelagern und Abwasserbehandlung, Staub und Biomasse
	Avalos Ramirez et al. (2012b)	Hydroton, Steine	Biotrickling	Abluftbehandlung CH ₄
Naturnahe Materialien	Ganendra (2014,15)	Beton (gebläht)	Biofilter	Abluftbehandlung CH ₄
	Girard et al. (2011), Girard et al. (2012)	Steine	Biofilter	Abluftbehandlung Schweinestall
	Nikiema et al. (2009a), Nikiema&Heitz (2010)	Kies, Steine	Biofilter	Abluftbehandlung CH ₄
	Pawlowska et al. (2011)	Perlit	Biofilter	CH ₄ aus Deponieentgasung
	Sakuma et al. (2006)	Perlit, Kuhknochen, Porzellan	Biofilter	Abluftbehandlung von Schadstoffen
	Xiong&Ye (2006)	Austernschalen	Biofilter	Nitrifikation in Abwasserbehandlungsanlagen
	Apel et al. (1991)	Polypropylene Bioringe	Biofilter	Abluftbehandlung von Minenabluft
	Avalos Ramirez et al. (2012a)	Polypropylene (versch. Formen)	Biotrickling	Abluftbehandlung CH ₄
	Moe&Irvine (2000a, b), Sakuma et al. (2006), Andreasen et al. (2012), Estrada et al. (2014)	Polyurethaner Schaum	Biofilter	Abluftbehandlung von Toluol, Staub und Biomasse, Schadstoffen
	Sly et al. (1993), Andreasen et al. (2012)	Glasröhren	Biofilter	Abluftbehandlung von Minenabluft, Staub und Biomasse
Technogene Materialien	Keuter (2011)	HDPE-Biocarrier	Bewegtbett-Biofilter	Nitrifikation in marinen Aquakulturen

4.1.2 Materialauswahl

In Anlehnung an die Einteilung der Materialien in organisch, anorganisch naturnah und anorganisch technogen in der Literatur, wurden auch die für die Experimente ausgewählten Materialien diesen drei Gruppen zugeordnet.

Die Gruppe der organischen Materialien besteht vor allem aus verschiedenen Holzarten (Abb. 4-1). Ausgewählt wurden verschiedene Größen an reiner Kiefernrinde, sowie Gemische aus gehäckseltem Wurzel- und Rindenholz.

Weitere organische Materialien sind ein Gemisch aus Kokosfasern und Torf, gehäckselte Kokoschale (ohne Fasern), sowie Xylit. Letzteres ist ein stark inkohltes Holzmaterial, welches im Braunkohleabbau anfällt. Die Materialien dieser Gruppe werden nachfolgend als „neue“ organische Materialien bezeichnet.



Abbildung 4-1: Ausgewählte „neue“ organische Biofiltermaterialien; (a) Rindenholzhäcksel, (b) Wurzelholzhäcksel, (c) Wurzelholz, (d) und (e) Kiefernrinde, (f) Xylit, (g) Kokosfaser-Torf-Mix, (h) gehäckselte Kokoschale (ohne Fasern).

Da verschiedene Holzarten bereits in den Biofiltern von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen verwendet werden und alle Schadstoffkomponenten außer CH_4 zufriedenstellend abreinigen, wurden aus vier verschiedenen Biofiltern von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen und zwei Kompostierungsanlagen Proben analysiert und mit dem frischen Material verglichen. Diese Proben bestanden ebenfalls aus Wurzel- und Rindenholz-Gemischen (Abb. 4-2) und befanden sich zum Zeitpunkt der Probenahme bis zu fünf Jahre im Biofilter. Sie werden im Folgenden als „alte“ organische Materialien bezeichnet.

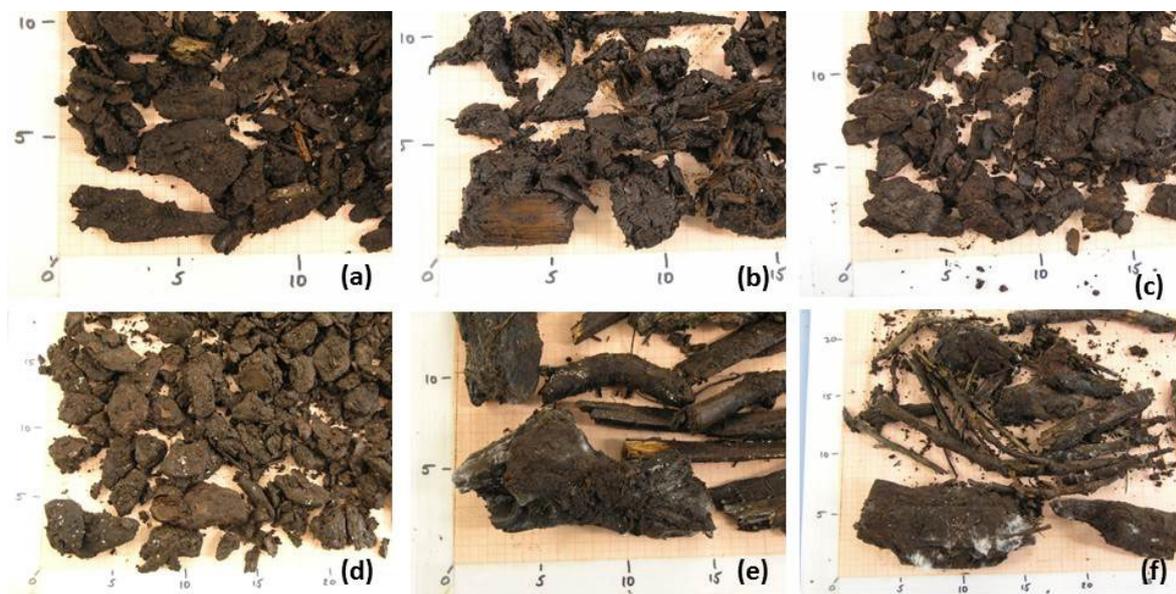


Abbildung 4-2: „Alte“ organische Biofiltermaterialien aus Biofiltern von verschiedenen mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen (MBA) und Kompostierungsanlagen (KOA). (a) MBA Neumünster Biofilter 1 oben, (b) MBA Neumünster Biofilter 1 unten, (c) MBA Neumünster Biofilter 2 oben, (d) MBA Neumünster Biofilter 2 unten, (e) KOA Bassum, (f) MBA Wiefels. Die genaue Zusammensetzung ist unbekannt, es handelt sich aber um Gemische aus verschiedenen Wurzel- und Rindenhölzern. Die Materialien sind zum Zeitpunkt der Beprobung seit 4-5 Jahren im Biofilter.

Die Gruppe der anorganischen Materialien ist noch einmal in zwei Untergruppen aufzuteilen, die naturnahen und die technischen Materialien.

Die Gruppe der naturnahen Materialien (Abb. 4-3) besteht unter anderem aus den drei Gesteinsarten Lavabruch, Blähtonbruch und Perlit. Perlit ist ein alteriertes vulkanisches Glas. Es wird ähnlich wie Blähton bei hohen Temperaturen gebläht und bläht sich dabei auf ein vielfaches seines Ursprungsvolumens auf. Die Gruppe der naturnahen Materialien enthält neben den Gesteinen auch Austernschalen, Biokohle und Glafoam. Beim Glafoam handelt es sich um ein halbertechnisches Material, da es aus den Komponenten Muschelkalk und

recyceltem Glas künstlich hergestellt wird. Da es aber nicht rein aus künstlichen Materialanteilen besteht wird es in dieser Einteilung der Gruppe der naturnahen Materialien zugewiesen.



Abbildung 4-3: Anorganische, naturnahe Biofiltermaterialien. (a) Lavabruch, (b) Blähtonbruch, (c) Perlit, (d) Austernschalen, (e) Glafoam, (f) Biokohle.

Die Gruppe der **technischen Materialien** besteht aus den High Density Polyurethane (HDPE-) Kunststoffen Biochips und Biocarrier (Abb. 4-4).

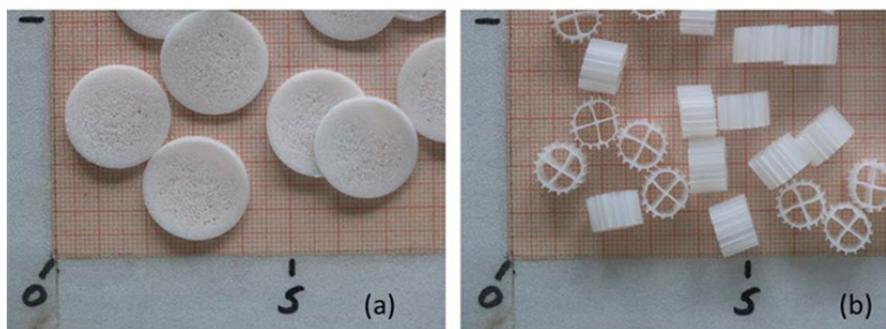


Abbildung 4-4: Anorganische, technische Biofiltermaterialien. (a) Biochips, (b) Biocarrier.

4.2 Physikalische Materialeigenschaften

Im folgenden Kapitel werden die physikalischen Eigenschaften der vier Materialgruppen untereinander verglichen. Es wurden verschiedene Dichten (Korn-, Trockenroh-, und Schüttdichte), der Porenanteil und die maximale Wasserhaltekapazität bestimmt.

4.2.1 Dichten

Wie in Abbildung 4-5 zu sehen, schwankte die Spannbreite der einzelnen Dichten sowohl innerhalb einer Materialgruppe, als auch zwischen den Materialgruppen stark.

Bei den beiden organischen Materialien waren zwischen „altem“ und „neuem“ Material deutliche Unterschiede zu erkennen. Die Korndichten lagen bei den „alten“ organischen Materialien im Bereich um $1,5 \text{ g cm}^{-3}$, die „neuen“ organischen Materialien schwankten zwischen $1,0\text{-}1,5 \text{ g cm}^{-3}$. Die „alten“ organischen Materialien hatten mit $0,3\text{-}0,5 \text{ g cm}^{-3}$ im Gegensatz zu den „neuen“ organischen Materialien mit $0,04\text{-}0,2 \text{ g cm}^{-3}$ deutlich höhere Schüttdichten.

Die Materialgruppe mit der stärksten internen Schwankung war die Gruppe der naturnahen Materialien. Die Spannbreite reichte bei den Korndichten von $0,9\text{-}3,0 \text{ g cm}^{-3}$, bei der Trockenroh-dichte von $0,1\text{-}1,0 \text{ g cm}^{-3}$ und bei den Schüttdichten von $0,1\text{-}1,1 \text{ g cm}^{-3}$. Die bei weitem höchste Dichte hatte dabei in allen Fällen das Material Lavabruch, die niedrigste Dichte hatte das Material Perlit.

Die technischen Materialien hatten mit $0,9\text{-}1,0 \text{ g cm}^{-3}$ geringe Korndichten und auch die Trockenroh- und Schüttdichten lagen mit je $0,16 \text{ g cm}^{-3}$ im unteren Bereich.

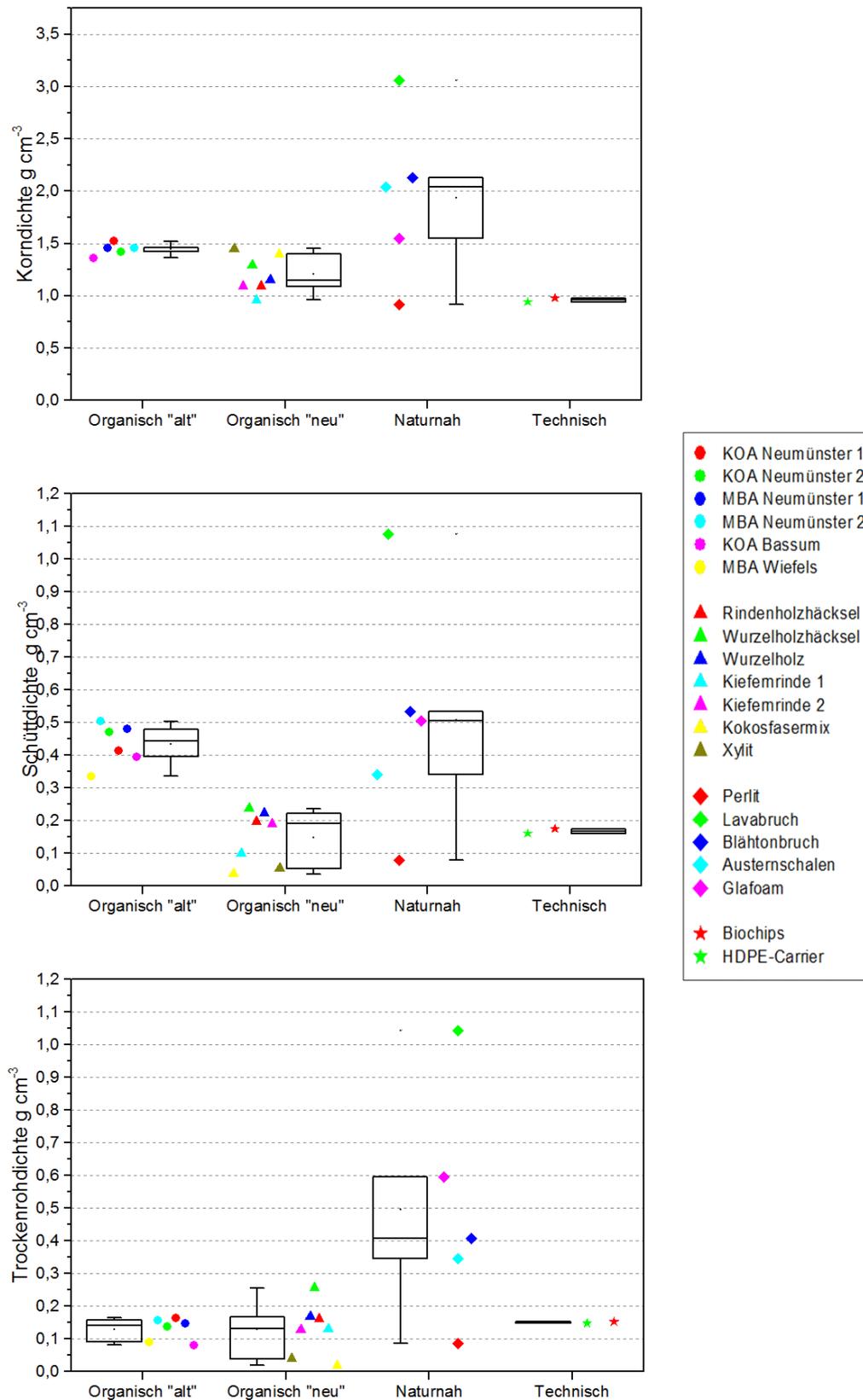


Abbildung 4-5: Dichten in g cm^{-3} der einzelnen Materialgruppen im Vergleich. (a) Korndichte, (b) Schüttdichte und (c) Trockenrohddichte. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

4.2.2 Porenvolumen

Die Porenvolumina der einzelnen Materialgruppen sind in Abbildung 4-6 dargestellt.

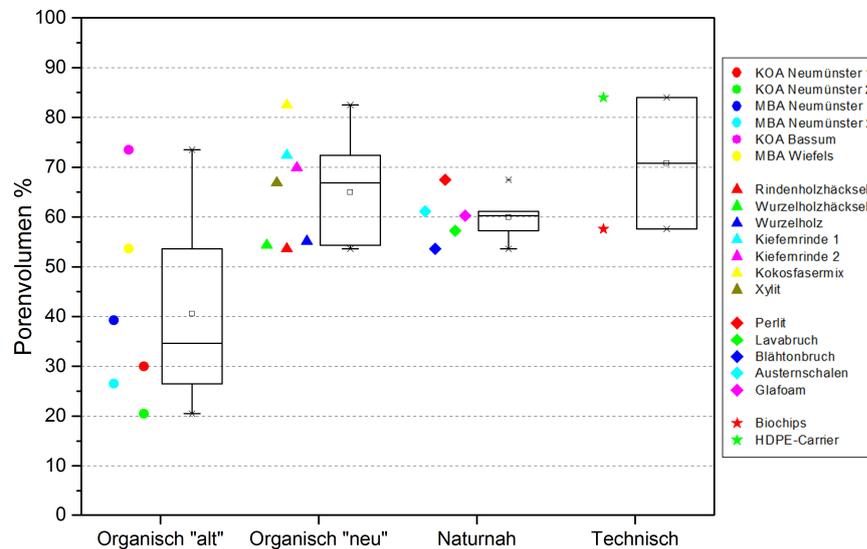


Abbildung 4-6: Porenvolumina in % der einzelnen Materialgruppen im Vergleich. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

Da sich das Porenvolumen als der Anteil der Poren am Gesamtvolumen einer Schüttung definiert, steht es in Abhängigkeit zur Schüttdichte. Entsprechend war auch hier ein großer Unterschied zwischen den „alten“ und den „neuen“ organischen Materialien sichtbar. Bei den „alten“ organischen Materialien sind die Porenvolumina mit einer Spannweite von 20-72 % deutlich geringer als bei den „neuen“ organischen Materialien mit einer Spannweite von 53-82 %. Die naturnahen und technischen Materialien liegen bei 53-67 %, bzw. 57-84 % Porenvolumen.

4.2.3 Maximale Wasserhaltekapazität

Die maximalen Wasserhaltekapazitäten der einzelnen Materialgruppen sind in Abbildung 4-7 dargestellt.

Die „neuen“ **organischen** Materialien hatten mit 9-50 % im Vergleich zu den „alten“ organischen Materialien mit 11-17 % einen sehr weiten Kapazitätsbereich. Die **naturnahen** und **technischen** Materialien hatten mit einer Ausnahme (21 %, Perlit) sehr geringe Wasserhaltekapazitäten zwischen 0-2 %.

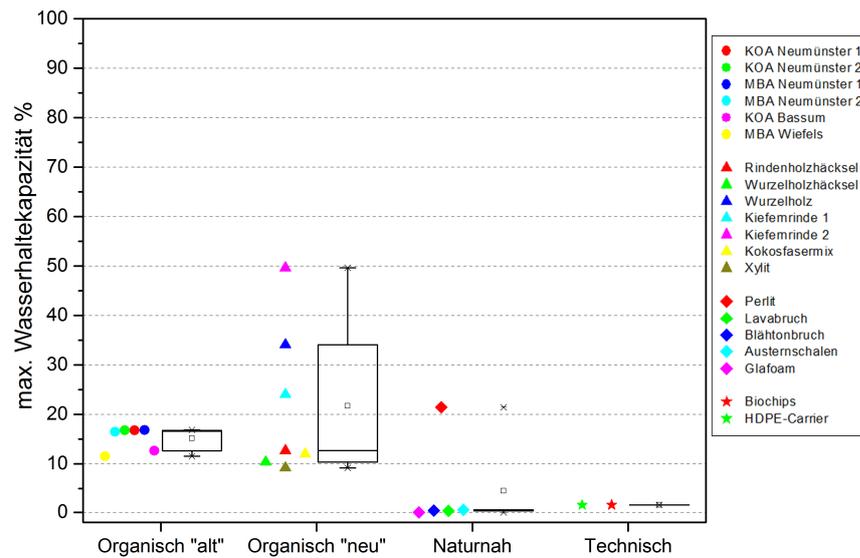


Abbildung 4-7: Maximale Wasserhaltekapazitäten in % der einzelnen Materialgruppen im Vergleich. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

Zusammenfassung physikalische Materialeigenschaften

Bei den physikalischen Materialeigenschaften haben die „neuen“ organischen Materialien deutlich geringere Schüttdichten, bei ähnlichen Trockenrohdichten. Der mikrobiologische Abbau der Organik im Material hat entsprechend auch bis zu fünf Jahre nach Einbringung in den Filter kaum stattgefunden, eine Vernässung der „alten“ organischen Materialien ist hier wahrscheinlicher. Die Porenvolumen und auch die Wasserhaltekapazitäten der „neuen“ organischen Materialien sind ebenfalls im Schnitt deutlich höher als die der „alten“ organischen Materialien. Die naturnahen und technischen Materialien weisen hinsichtlich ihrer Dichten starke Unterschiede auf, haben durchweg hohe Porenvolumen und können kein bis kaum Wasser halten.

4.3 Chemische Materialeigenschaften

Im folgenden Kapitel werden die chemischen Eigenschaften der vier Materialgruppen untereinander verglichen. Es wurden der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, das C/N-Verhältnis, sowie die Nährstoffgehalte im Feststoff und im Eluat bestimmt.

4.3.1 pH-Werte

Die pH-Werte der einzelnen Materialgruppen, gemessen in H₂O, sind in Abbildung 4-8 dargestellt.

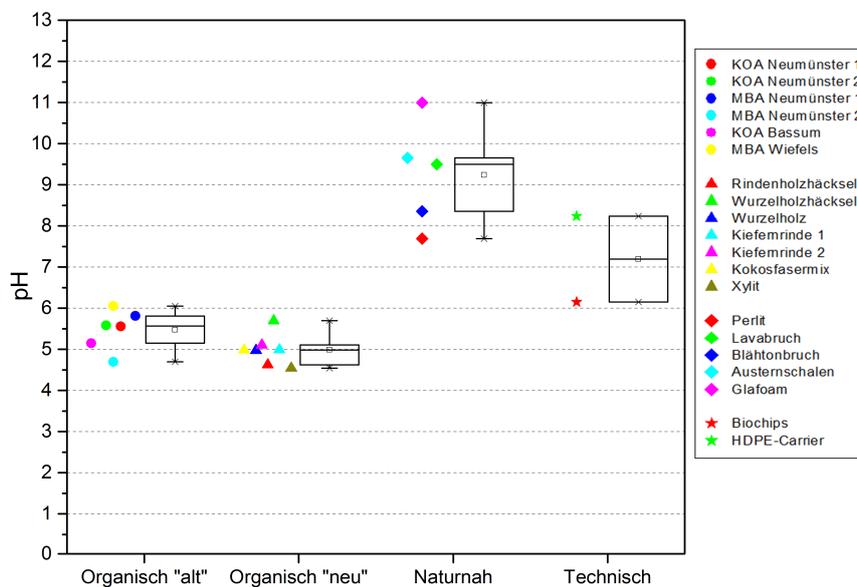


Abbildung 4-8: pH-Werte der einzelnen Materialgruppen im Vergleich. Gemessen in H₂O. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

Es gab große Unterschiede zwischen den einzelnen Materialgruppen. Die pH-Werte lagen mit 4,7-6,0 für die „alten“ und 4,5-5,7 für die „neuen“ organischen Materialien im unteren Bereich des als optimal angesehenen pH-Bereichs (5-8,5). Sie veränderten sich aber auch nach bis zu fünf Jahren im Biofilter nur geringfügig.

Die naturnahen Materialien befanden sich mit Werten zwischen 7,7-11 im leicht bis teilweise stark alkalischen Bereich. Die technischen Materialien wiesen Werte im Bereich von 6,1-8,2 auf und lagen damit im optimalen Bereich.

4.3.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der einzelnen Materialgruppen im Vergleich ist in Abbildung 4-9 dargestellt.

Alle Materialgruppen lagen in etwa im selben Bereich. Sie befanden sich mit einer Ausnahme (594 $\mu\text{S cm}^{-1}$, Kokosfasermix) in einem Bereich zwischen 8-315 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Die größte Spannbreite innerhalb einer Materialgruppe trat dabei bei den naturnahen Materialien auf.

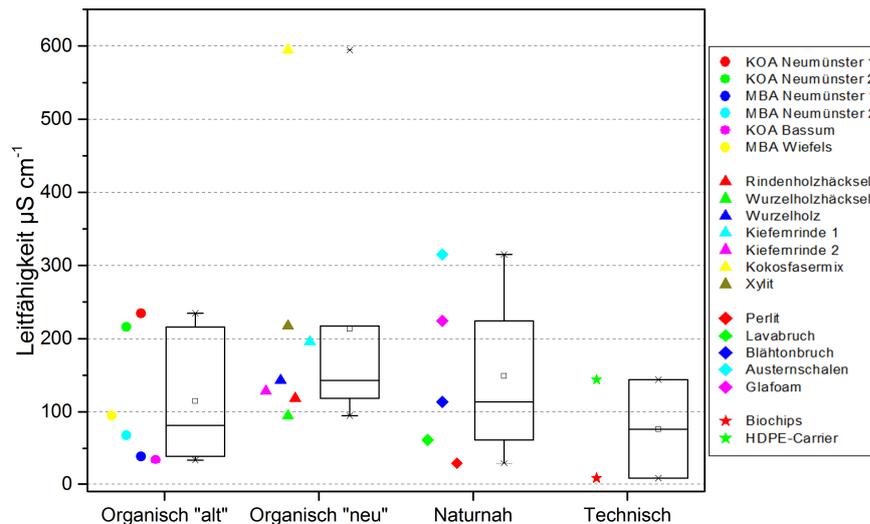


Abbildung 4-9:: Elektrische Leitfähigkeiten in $\mu\text{S cm}^{-1}$ der einzelnen Materialgruppen im Vergleich. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

Zusammenfassung chemische Materialeigenschaften

Bei den chemischen Materialeigenschaften gibt es, bezogen auf die pH-Werte, große Unterschiede zwischen den organischen und den anorganischen Materialien. Sowohl die „alten“ als auch die „neuen“ organischen Materialien lagen im sauren Bereich zwischen 4,5-6,0. Sie haben sich somit über die Zeit von fünf Jahren im Biofilter nicht verändert. Bei den Leitfähigkeiten war lediglich der Kokosfasermix mit einer sehr hohen Leitfähigkeit von knapp 600 $\mu\text{S cm}^{-1}$ auffällig.

Die naturnahen Materialien hatten mit 7,7-11,0 pH-Werte im (leicht) alkalischen Bereich. Die besten Werte hatten hier der Blähtonbruch und das Perlit. Die Leitfähigkeiten waren mit Werten zwischen 8-13 $\mu\text{S cm}^{-1}$ sehr gering.

4.4 Nährstoffzusammensetzung der Filtermaterialien

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Nährstoffe im Vergleich der unterschiedlichen Materialgruppen und der Unterschied zwischen Feststoff- und Eluatgehalten dargestellt. Dabei fehlen bei den Feststoffgehalten die Gruppe der technischen Materialien, bei den „frischen“ organischen Materialien das stark faserige Xylit und aus der Gruppe der naturnahen Materialien der Lavabruch. Diese konnten nicht gemahlen werden.

4.4.1 C/N-Verhältnis

Die Gehalte an Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N), sowie das C/N-Verhältnis der einzelnen Materialgruppen im Vergleich ist in Abbildung 4-10 dargestellt. Die Gruppe der technischen Materialien kann nicht dargestellt werden, da diese nicht gemahlen werden konnten.

Der C-Gehalt beider organischen Materialgruppen lagen im Bereich von 47-54 %. Bei den naturnahen Materialien enthielten lediglich die Austernschalen C in Höhe von 12 %. Alle Materialgruppen übergreifend befand sich der N-Gehalt im Bereich von 0-3 %. Dabei lagen die „alten“ organischen Materialien im Schnitt etwas höher als die „neuen“ organischen Materialien.

Das C/N-Verhältnis der „alten“ organischen Materialien war mit 16–55 im Vergleich zu den „neuen“ organischen Materialien mit 96-166 (Ausnahme Wurzelholz mit 284) deutlich niedriger. Die naturnahen Materialien wiesen C/N-Verhältnisse von 3-102 auf.

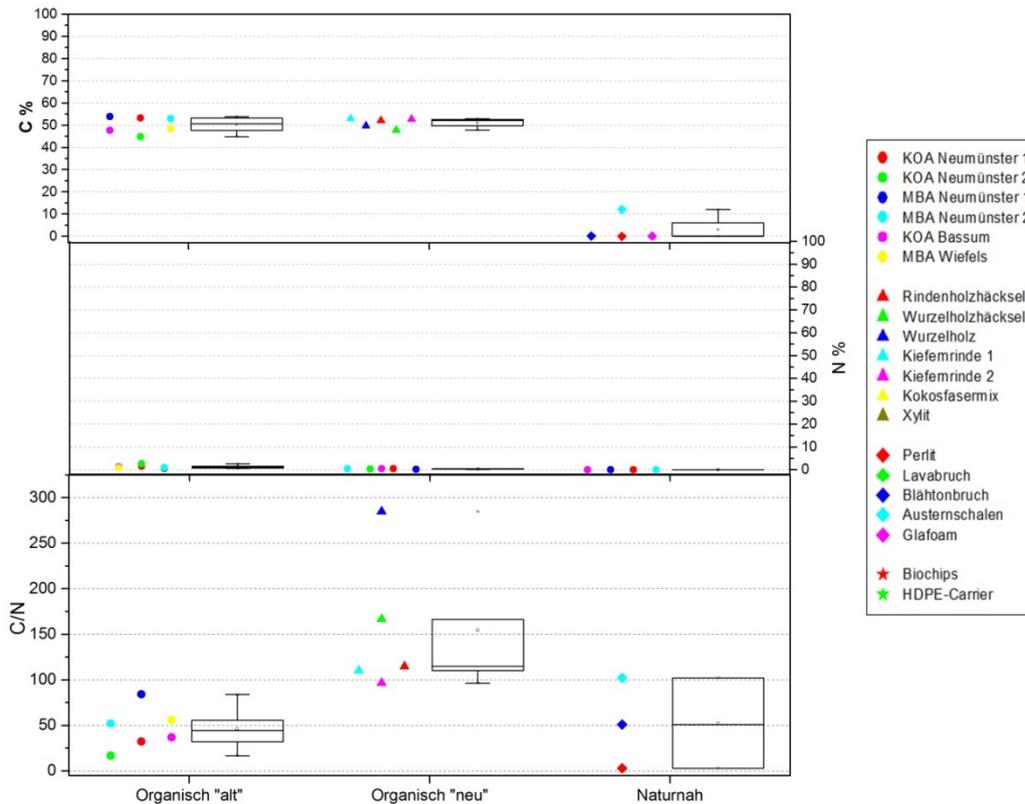


Abbildung 4-10: Die Gehalte an C, N und das C/N-Verhältnis der einzelnen Materialgruppen im Vergleich. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

4.4.2 Weitere Makronährstoffe

Die Makronährstoff-Gehalte an Calcium (Ca), Kalium (K), Magnesium (Mg) und Natrium (Na) der Materialien und ihrer Eluate sind in Abbildung 4-11 dargestellt.

Calcium:

Die „alten“ organischen Materialien hatten mit 4300-21.200 mg Ca kg⁻¹ im Vergleich zu den „neuen“ organischen Materialien mit 1200-9000 mg Ca kg⁻¹ im Schnitt einen höheren Gehalt im Feststoff. Im Eluat hingegen hatten die „alten“ organischen Materialien mit 1,6-3,9 mg Ca L⁻¹ im Vergleich zu den „neuen“ organischen Materialien mit 1,3-12,4 mg Ca L⁻¹ niedrigere Gehalte. Eine Ausnahme bildet mit 15,5 mg Ca L⁻¹ die KOA Neumünster 2. Es wurde im Vergleich bei den „alten“ organischen Materialien weniger Ca in das Eluat freigegeben, als bei den „neuen“ organischen Materialien. Die naturnahen Materialien enthielten mit 100-10.500 mg Ca kg⁻¹ Feststoffgehalte in derselben Größenordnung wie die organischen Materialien. Die Austernschalen wiesen mit 382.599 mg Ca kg⁻¹ den höchsten Gehalt auf. Dieser ist um den Faktor 380 höher als bei den anderen Materialien. Die

technischen Materialien gaben mit 0,1 und 0,2 mg Ca L⁻¹ nur sehr wenig Ca-Ionen an das Eluat ab.

Alle Materialgruppen übergreifend verglichen lagen die Feststoffgehalte um einen Faktor zwischen 100-2000 höher als die Eluatgehalte.

Kalium:

Die Feststoffgehalte der „alten“ und „neuen“ organischen Materialien waren sehr unterschiedlich. Die Gehalte der „alten“ organischen Materialien lagen im Bereich zwischen 60-150 mg K kg⁻¹. Zwei „alte“ organische Materialien (KOA Bassum; MBA Wiefels) hatten mit 880 und 1900 mg K kg⁻¹ deutlich höhere Gehalte. Sie lagen im selben Bereich wie die „neuen“ organischen Materialien mit Werten zwischen 920-1700 mg K kg⁻¹. Bei den Eluatgehalten ist die Verteilung ähnlich. Die „alten“ organischen Materialien hatten mit 0,6-7 mg K L⁻¹ im Vergleich zu den „neuen“ organischen Materialien mit 22-40 mg L⁻¹ deutlich niedrigere Werte. Die Spannbreite bei den „neuen“ organischen Materialien war sehr hoch. Das Xylit und der Kokosfasermix bildeten dabei jeweils das Minimum und Maximum.

Die naturnahen Materialien lagen mit Feststoffgehalten zwischen 40-500 mg K kg⁻¹ im unteren Bereich. Blähtonbruch und Perlit hatten dabei höhere Werte, Austernschalen und Glafoam hatten niedrige Werte. Die Eluatgehalte sind mit Werten von 0,2-1,9 mg K L⁻¹ für die naturnahen und 0,29-0,31 mg K L⁻¹ für die technischen Materialien durchweg sehr niedrig.

Magnesium:

Die Feststoffgehalte der „alten“ organischen Materialien wiesen mit 190-800 mg Mg kg⁻¹ eine deutlich höhere Spannbreite auf als die „neuen“ organischen Materialien mit 530-650 mg Mg kg⁻¹. Nur das Wurzelholz hatte einen niedrigeren Feststoffgehalt von 225 mg Mg kg⁻¹. Die Mittelwerte der beiden organischen Materialgruppen waren mit 540 und 500 mg Mg kg⁻¹ fast identisch. Die Eluatgehalte zeigten, dass die „alten“ organischen Materialien nach bis zu fünf Jahren im Biofilter mit 0,1 - 1,4 mg Mg L⁻¹ nur noch wenig ins Eluat abgeben. Die „neuen“ organischen Materialien geben mit 0,7-4,1 mg L⁻¹ im Vergleich noch deutlich mehr Mg ab. Beim Xylit waren es sogar 10,7 mg Mg L⁻¹.

Die Feststoffgehalte der naturnahen Materialien wiesen mit 50-1660 mg Mg kg⁻¹ ebenfalls eine sehr hohe Spannbreite auf. Im Gegensatz zu den „alten“ organischen Materialien

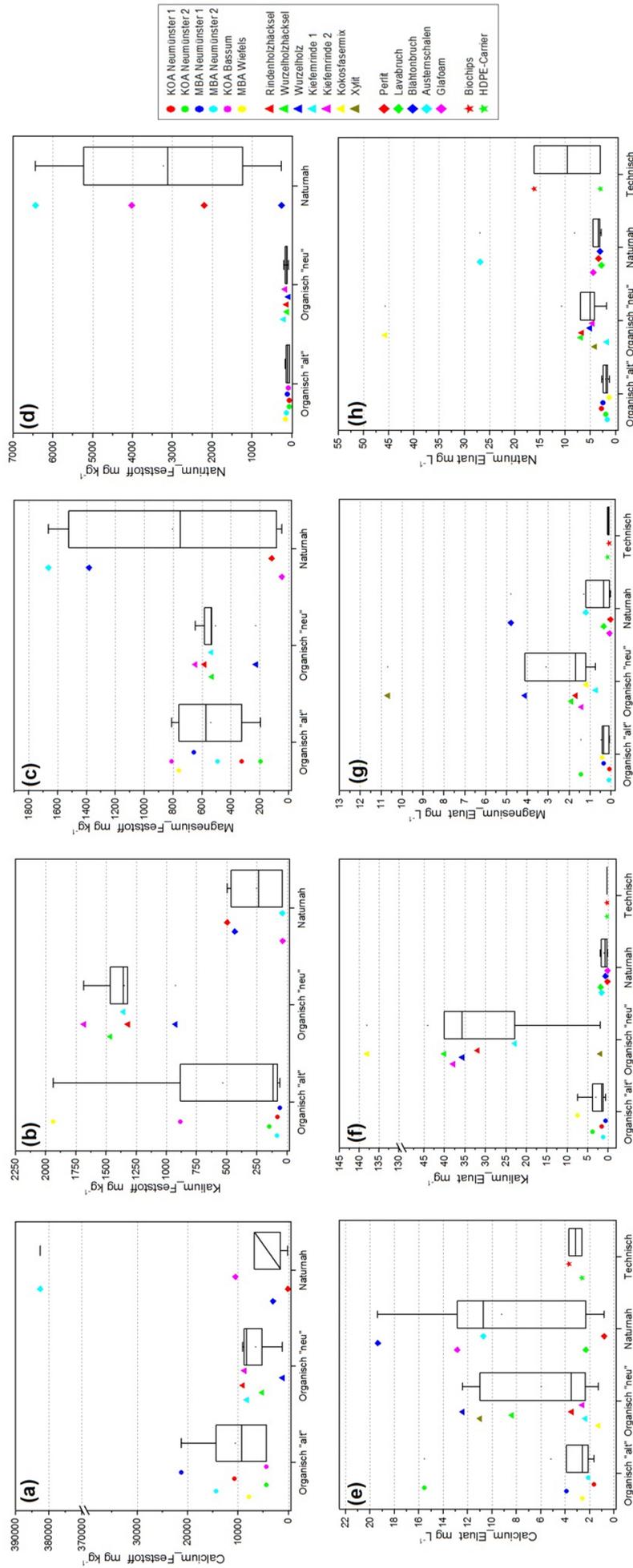


Abbildung 4-11: Makronährstoff-Gehalte der unterschiedlichen Materialgruppen im Vergleich. Feststoffgehalte in mg kg⁻¹: (a) Calcium, (b) Kalium, (c) Magnesium, (d) Natrium. Gehalte im Eluat in mg L⁻¹: (e) Calcium, (f) Kalium, (g) Magnesium, (h) Natrium. KOA = Kompostierungsanlage; MBA = mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

waren sie innerhalb dieses Bereiches jedoch nicht gleichmäßig verteilt. Glafoam und Perlit befanden sich im unteren Bereich dieser Spanne, Blähtonbruch und Austernschalen im oberen Bereich. Die naturnahen Materialien deckten damit sowohl die niedrigsten, als auch die höchsten Feststoffgehalte ab. Die Eluatgehalte lagen mit $0,0-1,2 \text{ mg Mg L}^{-1}$ für die naturnahen Materialien und $0,1-0,2 \text{ mg Mg L}^{-1}$ für die technischen Materialien im selben Bereich wie die „alten“ organischen Materialien. Der Blähtonbruch wies als einziges anorganisches Material mit $4,8 \text{ mg Mg L}^{-1}$ einen höheren Gehalt im Eluat auf.

Natrium:

Bei den Feststoffgehalten gab es einen großen Unterschied zwischen den organischen und den naturnahen Materialien. Die organischen Materialien wiesen mit $60 - 160 \text{ mg Na kg}^{-1}$ für die „alten“ und $90-200 \text{ mg Na kg}^{-1}$ für die „neuen“ organischen Materialien eher niedrige Werte auf. Die naturnahen Materialien wiesen hingegen mit einer Spannbreite von $260-6430 \text{ mg Na kg}^{-1}$ deutlich höhere Werte auf. Dabei enthielt der Blähtonbruch den geringsten und die Austernschalen den höchsten Gehalt.

Bis auf wenige Ausnahmen waren die Eluatgehalte aller Materialien in einem ähnlichen Bereich. Die „alten“ organischen Materialien gaben dabei weniger Na an das Eluat ab als die „frischen“ organischen Materialien. Deutlich erhöht war hier mit $45,6 \text{ mg Na L}^{-1}$ der Kokosfasermix. Auch die naturnahen Materialien gaben im Vergleich zu den hohen Feststoffgehalten nur $2,8-4,4 \text{ mg Na L}^{-1}$ Na ab. Auch hier lag ein Material mit $26,8 \text{ mg Na L}^{-1}$ (Austernschalen) im höheren Bereich. Die technischen Materialien lagen bei $3,0-16,1 \text{ mg Na L}^{-1}$.

4.4.3 Mikronährstoffe

Die Gehalte an Chrom (Cr), Eisen (Fe), Kupfer (Cu) und Mangan (Mn) der Materialien und ihrer Eluate sind in Abbildung 4-12 dargestellt.

Chrom:

Die Feststoff-Gehalte der „alten“ organischen Materialien lagen mit $1,3-4,4 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ etwas höher als die „neuen“ organischen Materialien mit $0,5-2,3 \text{ mg Cr kg}^{-1}$. Mit Ausnahme des Blähtons mit $22,23 \text{ mg Cr kg}^{-1}$ lagen auch die naturnahen Materialien in einem vergleichbaren Wertebereich. Bei den Eluat-Gehalten lagen fast alle „alten“ organischen Materialien unterhalb der Nachweisgrenze. Lediglich die KOA Neumünster 2 und die KOA Bassum

lagen, ebenso wie die „neuen“ organischen Materialien nur knapp über der Nachweisgrenze. Bei den naturnahen und technischen Materialien lag allein der Glafoam mit $0,01 \text{ mg Cr L}^{-1}$ deutlich darüber.

Eisen:

Die Feststoffgehalte der einzelnen Materialien unterschieden sich teilweise deutlich. Die „alten“ organischen Materialien wiesen dabei mit $140\text{-}1900 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ eine deutlich größere Spannbreite auf als die „neuen“ organischen Materialien mit $140\text{-}270 \text{ mg Fe kg}^{-1}$. Nur die Wurzelholzhäckseln hatten mit $900 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ einen etwas höheren Gehalt. Die Eluat-Gehalte waren gegenläufig zu denen der Feststoffe. Die „alten“ organischen Materialien gaben mit $0,0\text{-}0,04 \text{ mg Fe L}^{-1}$ nur sehr wenig Fe an das Eluat ab. Die „neuen“ organischen Materialien gaben $0,03\text{-}1,0 \text{ mg Fe L}^{-1}$ ab. Die Kiefernrinten und der Kokosfasermix lagen dabei im unteren Bereich, die Wurzelhölzer und das Xylit im oberen Bereich.

Die naturnahen Materialien waren untereinander mit $50\text{-}1100 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ ebenfalls sehr unterschiedlich in ihren Feststoff-Gehalten. Eine Ausnahme war dabei der Blähtonbruch. Er hatte mit $20.212 \text{ mg Fe kg}^{-1}$ mit großem Abstand den höchsten Fe-Gehalt. Die naturnahen und die technischen Materialien gaben mit $0\text{-}0,04 \text{ mg Fe L}^{-1}$ kein bis sehr wenig Fe an ihr Eluat ab.

Kupfer:

Die Feststoff-Gehalte der „alten“ organischen Materialien waren mit $6,2\text{-}20,6 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ höher als die der „neuen“ organischen Materialien mit $2,33\text{-}3,46 \text{ mg kg}^{-1}$. Die Wurzelholzhäckseln bildeten mit $18,2 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ eine Ausnahme. Die Eluat-Gehalte zeigten eine andere Verteilung. Die „alten“ organischen Materialien gaben mit $0,0\text{-}0,02 \text{ mg Cu L}^{-1}$ weniger Fe an das Eluat ab als die „neuen“ organischen Materialien mit $0,01\text{-}0,04 \text{ mg Cu L}^{-1}$. Auch hier lagen die Kiefernrinten wieder im unteren und die Wurzelhölzer im oberen Wertebereich.

Auch die naturnahen Materialien haben mit $0,0\text{-}3,3 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ sehr niedrige Feststoff-Gehalte. Wie teilweise bei den andern Nährstoffen war auch hier der Cu-Gehalt beim Blähtonbruch mit $24.000 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ erheblich höher. Die Eluat-Gehalte lagen im Bereich von $0,0\text{-}0,02 \text{ mg Cu L}^{-1}$. Der Blähtonbruch und der Lavabruch lagen dabei im unteren, die Austernschalen und der Glafoam im oberen Wertebereich. Die technischen Materialien gaben $0,01\text{-}0,03 \text{ mg Cu L}^{-1}$ an das Eluat ab.

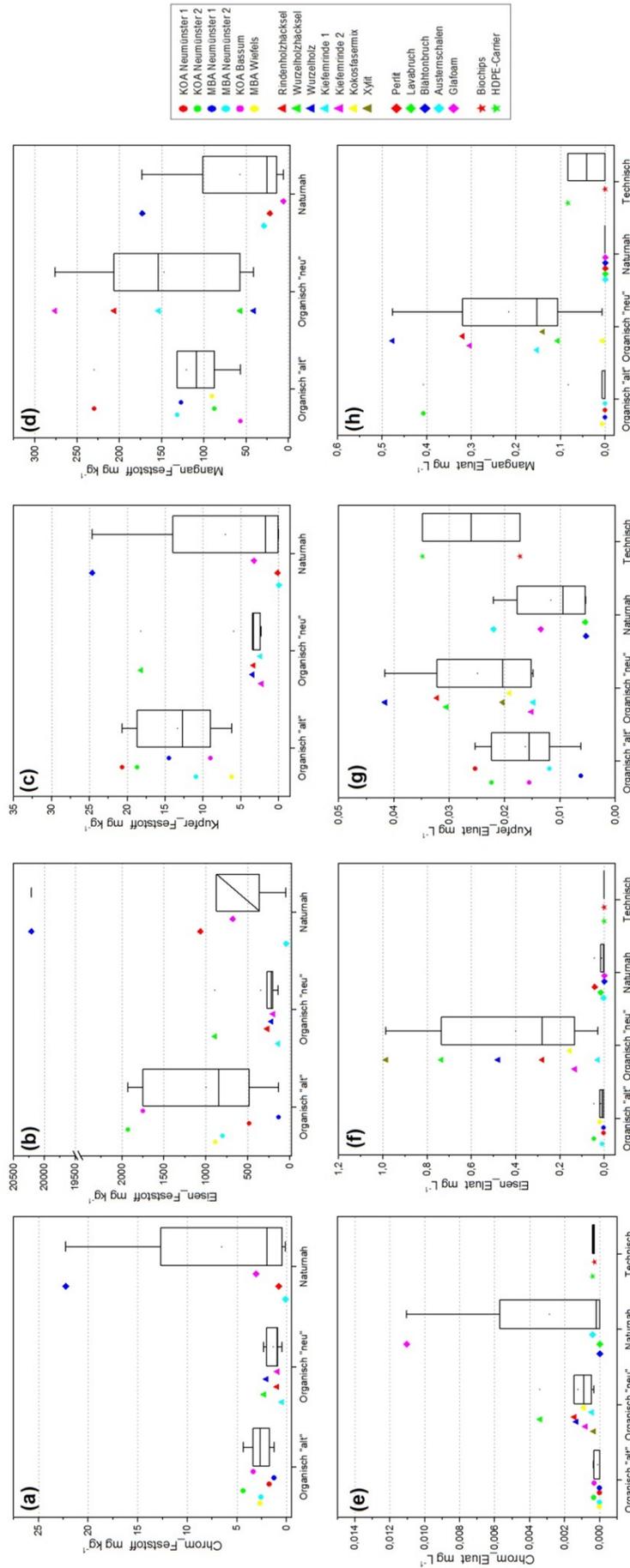


Abbildung 4-12: Mikronährstoff-Gehalte der unterschiedlichen Materialgruppen im Vergleich. Feststoffgehalte in mg kg⁻¹: (a) Chrom, (b) Eisen, (c) Kupfer, (d) Mangan. Gehalte im Eluat in mg L⁻¹: (e) Chrom, (f) Eisen, (g) Kupfer, (h) Mangan. KOA = Kompostierungsanlage; MBA = mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

Mangan:

Die Feststoff-Gehalte waren bei den „alten“ organischen Materialien mit 56-229 mg Mn kg⁻¹ ähnlich verteilt wie bei den „neuen“ organischen Materialien mit 41-276,30 mg Mn kg⁻¹. Dabei war die Verteilung innerhalb der „neuen“ organischen Materialien anders herum als bei den vorherigen Nährstoffen. Die Rindenhölzer befanden sich im oberen, die Wurzelhölzer im unteren Wertebereich. Die Eluat-Gehalte waren stark unterschiedlich im Vergleich der „alten“ und „neuen“ Materialgruppe. Die „alten“ organischen Materialien gaben mit einer Ausnahme (KOA Neumünster 2, 0,4 mg Mn L⁻¹), kein Mn an das Eluat ab. Die „frischen“ organischen Materialien hingegen lagen in einem Bereich von 0,1-0,5 mg Mn L⁻¹. Hier fiel der Kokosfasermix mit annähernd 0 mg Mn L⁻¹ auf. Eine Tendenz von Wurzel- bzw. Rindenhölzern zu einem bestimmten Wertebereich bestand nicht.

Die naturnahen Materialien enthielten mit 6,0-22,0 mg Mn kg⁻¹ eher geringe Feststoff-Gehalte. Erneut bildete der Blähtonbruch mit 173,05 mg Mn kg⁻¹ eine Ausnahme. Es wurde kein Mn an das Eluat abgegeben. Bei den technischen Materialien kam es nur bei den HDPE-Biocarriern zu einer Abgabe von 0,08 mg Mn L⁻¹.

Zusammenfassung Nährstoffzusammensetzung

Bei den meisten Nährstoffen gab es sowohl zwischen den einzelnen Materialgruppen, als auch zwischen den Feststoff- und Eluat-Gehalten große Unterschiede. Generell gilt nicht automatisch eine große Nährstoffverfügbarkeit durch die Lösung von Nährstoffen im Eluat, wenn ein hoher Nährstoffgehalt im Feststoff gegeben ist. Gerade bei den „alten“ organischen Materialien waren die Feststoffgehalte oft hoch, bei gleichzeitig sehr geringer Abgabe der Nährstoffe an das Eluat. Die Eluat-Gehalte der „neuen“ organischen Materialien waren in diesen Fällen oft deutlich höher (z.B. Ca, K, Mg, Fe, Cu, Mn). Oft gab es bei den Eluat-Gehalten der „neuen“ organischen Materialien eine Tendenz von den Wurzel- oder Rindenhölzern zu einem bestimmten, einander meist entgegen gesetztem, Wertebereich. Bei den Nährstoffen Ca, Fe, Cu und Mn waren die Wurzelhölzer im oberen, die Rindenhölzer im unteren Wertebereich.

Bei den naturnahen Materialien gab es starke Unterschiede innerhalb der Materialgruppe. Bei häufig stark differenzierten Feststoff-Gehalten (z.B. Mg und Na), waren die Eluat-Gehalte bis auf wenige Ausnahmen sehr niedrig. Der Blähton erwies sich in vielen Fällen als Material mit sehr hohen Nährstoff-Gehalten im Feststoff (z.B. Mg, Cr, Fe, Cu und Mn), aber wenig Nährstoffen im Eluat. Im Gegensatz dazu hatten die Austernschalen keine auffällig hohen

Feststoff-Gehalte (Ausnahme Ca), gaben aber in einigen Fällen viele Nährstoffe an das Eluat ab (z.B. Ca, Na, Cu).

Bei den technischen Materialien waren nur die Eluat-Gehalte bekannt. Bis auf Cu waren diese aber durchgehend als niedrig einzustufen.

4.5 Biologische Materialeigenschaften

Im folgenden Kapitel werden verschiedenen für die biologische Methanoxidation wichtige biologische Materialeigenschaften vorgestellt. Dazu zählen die Basalatmung, die vorhandene mikrobielle Biomasse, die biologische Abbaubarkeit und Zellzahl methanotropher Bakterien. Die biologischen Eigenschaften wurden nur mit den organischen Materialien durchgeführt.

4.5.1 Basalatmung

Die Basalatmung der unterschiedlichen organischen Materialien ist in Abbildung 4-13 dargestellt.

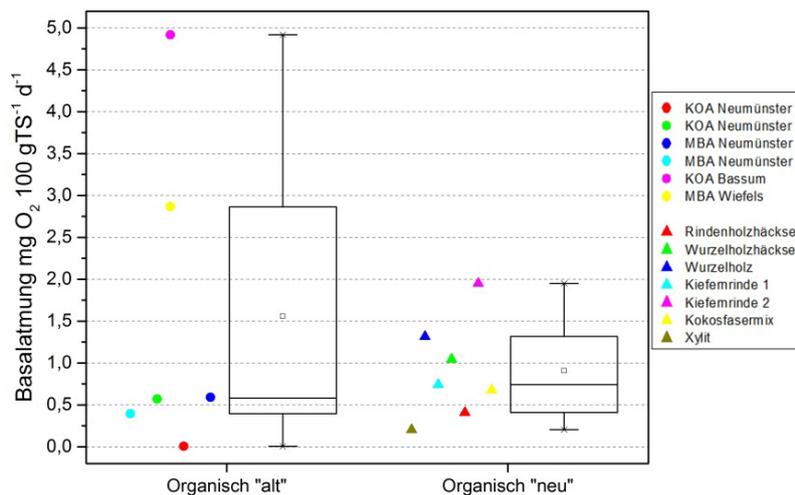


Abbildung 4-13: Basalatmung in mg O₂ 100 gTS⁻¹ d⁻¹ der einzelnen organischen Materialien im Vergleich. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

Die Basalatmung der „alten“ organischen Materialien war bis auf zwei Ausnahmen mit 0,0-0,6 mg O₂ 100gTS⁻¹ d⁻¹ sehr gering. Die Proben der MBA Wiefels und der KOA Bassum

waren mit 2,9 und 4,9 mg O₂ 100gTS⁻¹ d⁻¹ deutlich aktiver. Die Basalatmung der „neuen“ organischen Materialien war mit Werten zwischen 0,2–2,0 mg O₂ 100gTS⁻¹ d⁻¹ teilweise ebenfalls sehr niedrig (Xylit und Rindenholzhacksel). Die höchste Basalatmung wiesen hier die Kiefernrinde und das Wurzelholz auf.

4.5.2 Mikrobielle Biomasse

Die mikrobielle Biomasse der unterschiedlichen organischen Materialien ist in Abbildung 4-14 dargestellt.

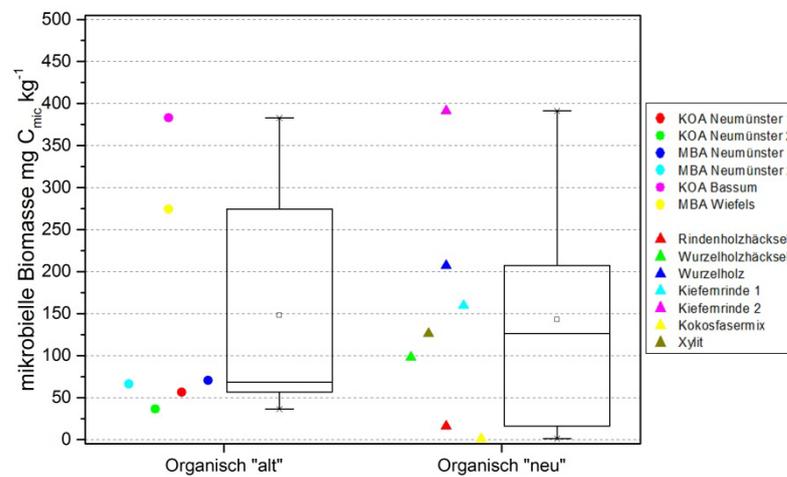


Abbildung 4-14: Mikrobielle Biomasse in mg kg⁻¹ der einzelnen organischen Materialien im Vergleich. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

Die beiden Gruppen hatten mit 40-380 mg C_{mic} kg⁻¹ für die „alten“ und 1,0-390 mg C_{mic} kg⁻¹ für die „neuen“ organischen Materialien ähnliche Spannweiten. Die Verteilung der Werte war aber unterschiedlich. Bei den „alten“ organischen Materialien lagen die beiden Materialien der MBA Wiefels und der KOA Bassum deutlich höher. Bei den „neuen“ organischen Materialien verteilen sich die Werte gleichmäßiger über die gesamte Spannweite. Auch hier zeigten die Kiefernrinde und das Wurzelholz die besten Werte, der Kokosfasermix und die Rindenholzhacksel enthielten die geringste mikrobielle Biomasse.

4.5.3 Biologische Abbaubarkeit

Die biologische Abbaubarkeit der unterschiedlichen organischen Materialien ist in Abbildung 4-15 dargestellt. Aufgrund von zu geringen Probenvolumen konnten nur die „alten“ organischen Materialien der MBA Wiefels und der KOA Bassum getestet werden.

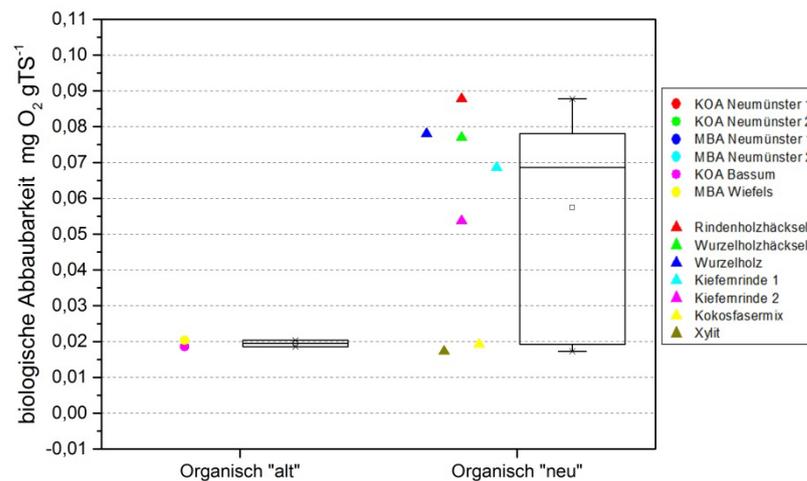


Abbildung 4-15: Biologische Abbaubarkeit in mg O₂ gTS⁻¹ (bezogen auf vier Tage) der einzelnen organischen Materialien im Vergleich. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

Die biologische Abbaubarkeit der beiden getesteten „alten“ organischen Materialien lag bei 0,02 mg O₂ gTS⁻¹ bezogen auf vier Tage. Nur zwei der „neuen“ organischen Materialien (Xylit und Kokosfasermix) lagen bei ebenfalls 0,02 mg O₂ gTS⁻¹, alle anderen „neuen“ organischen Materialien lagen etwas höher im Bereich von 0,05-0,09 mg O₂ gTS⁻¹.

4.5.4 Zellzahl methanotropher Bakterien

Die Zellzahlen methanotropher Bakterien der unterschiedlichen organischen Materialien sind in Abbildung 4-16 dargestellt.

Die Unterschiede zwischen den „alten“ und „neuen“ organischen Materialien sind sehr groß. Die „alten“ organischen Materialien enthielten Zellzahlen zwischen $1,26 \cdot 10^4$ - $6,21 \cdot 10^{10}$ Zellen gTS⁻¹.

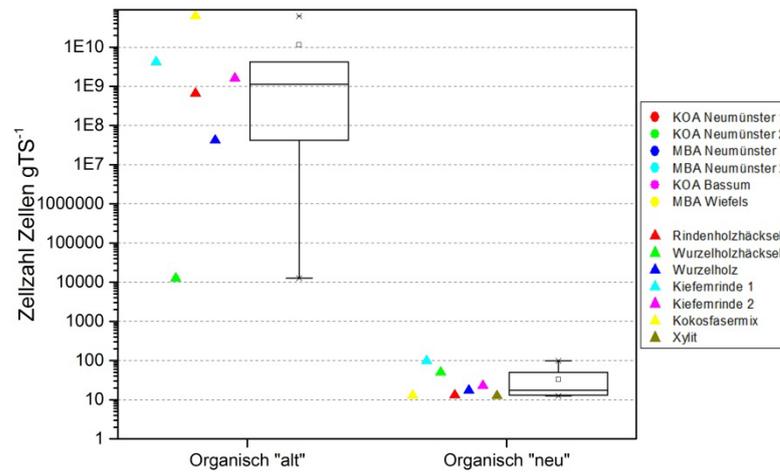


Abbildung 4-16: Zellzahlen methanotropher Bakterien in Zellen gTS^{-1} der einzelnen organischen Materialien im Vergleich. Die Bakterien wurden unter 10 % CH_4 über acht Wochen im Dunkeln angezogen. KOA = Kompostierungsanlage; MBA= mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage.

Die höchste Zellzahl wies dabei das Material der MBA Wiefels auf. Die geringste Zellzahl war auf dem Material der KOA Neumünster 2 zu finden. Die „neuen“ organischen Materialien wiesen geringe Zellzahlen von 10-100 Zellen gTS^{-1} auf.

4.5.5 Methanoxidationspotentiale

Die natürlichen CH_4 -Oxidationspotentiale unterschiedlicher Materialien aus allen verwendeten Materialgruppen sind in Abbildung 4-17 dargestellt.

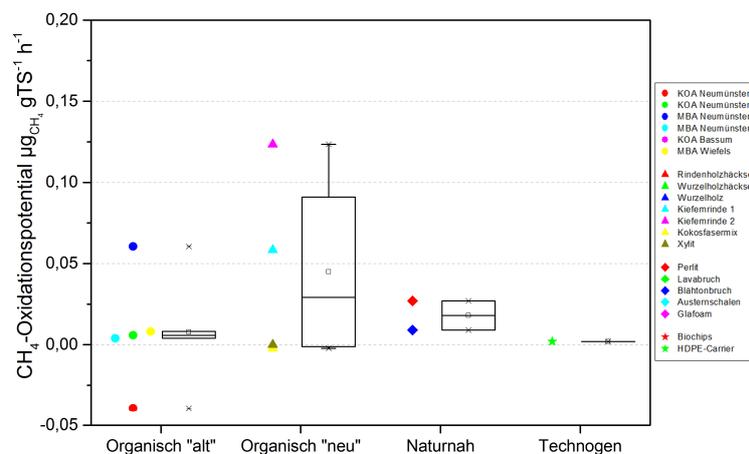


Abbildung 4-17: Natürliche CH_4 -Oxidationspotentiale in $\mu\text{g CH}_4 \text{gTS}^{-1} \text{h}^{-1}$ einzelner Materialien unterschiedlicher Materialgruppen im Vergleich. Die Inkubation erfolgte über einen Zeitraum von 4 – 5 Stunden bei einer Ausgangskonzentration von 500 – 900 ppmv CH_4 bei Raumtemperatur. Geändert nach Burmeister, 2015.

Die „alten“ organischen Materialien wiesen mit $0,01 \mu\text{g CH}_4 \text{ gTS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ durchschnittlich niedrigere natürliche Oxidationspotentiale auf als die „neuen“ organischen Materialien mit $0,05 \mu\text{g CH}_4 \text{ gTS}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Ein „altes“ organisches Material (KOA Neumünster 1) wies ein negatives Oxidationspotential in Höhe von $-0,04 \mu\text{g CH}_4 \text{ gTS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ auf. Es wurde in diesem Fall CH_4 gebildet statt abgebaut. Die naturnahen Materialien lagen mit $0,01\text{-}0,03 \mu\text{g CH}_4 \text{ gTS}^{-1} \text{ h}^{-1}$ im mittleren Bereich. Die technischen Materialien, in diesem Fall nur die HDPE-Carrier, wiesen kein natürliches Oxidationspotential auf.

Zusammenfassung biologische Materialeigenschaften

Hinsichtlich der biologischen Eigenschaften gab es große Unterschiede zwischen den „alten“ und den „neuen“ organischen Materialien. Besonders deutlich wurde dies bei der Zellzahl der methanotrophen Bakterien. Die „alten“ organischen Bakterien lagen hier um einen Faktor von $10^4\text{-}10^{10}$ höher. Innerhalb der „alten“ organischen Materialien stachen vor allem zwei Materialien mit hohen Werten heraus. Dies waren die MBA Wiefels und die KOA Bassum. Sie hatten eine 3–5 mal so hohe Basalatmung, eine 5–8 mal so hohe mikrobielle Biomasse und die höchsten Zellzahlen methanotropher Bakterien. Innerhalb der „neuen“ organischen Materialien fielen vor allem das Xylit und der Kokosfasermix durch konstant niedrige Werte auf. Höhere Werte wiesen vor allem die Kiefernrinten und das Wurzelholz auf. Die „neuen“ organischen Materialien wiesen die höchsten natürlichen CH_4 -Oxidationspotentiale auf.

4.6 Potentielle Methanoxidationsaktivitäten in Batch-Versuchen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Batch-Versuche dargestellt. Es wurden die Einflüsse der Parameter Temperatur und CH_4 -Konzentration auf das System untersucht. Die Aufhebung der Stoffwechsellimitierung, bezogen auf alle anderen die CH_4 -Oxidation beeinflussenden Faktoren, gibt einen Aufschluss über die maximal mögliche, somit potentielle, CH_4 -Oxidationsaktivität. Die Initialrate wird als Parameter für die im System selbst vorliegende Aktivität gewertet. Die induzierte Rate charakterisiert die Aktivität der Bakterien nach Anpassung an die Umgebungsbedingungen. Alle Materialien wurden mit der angezogenen CH_4 -Oxidationskultur beimpft. Die Inkubationszeit betrug vier Wochen. Zur Überprüfung der Langzeitstabilität des Abbaus wurden die Materialien HDPE-Carrier und Blähton weiter inkubiert und nach 12 Wochen erneut gemessen. Die am jeweiligen Messtag durch die erste Messung ermittelte Ausgangskonzentration gilt als Referenz für die Folgemessungen nach 1,5, 3 und 4,5 Stunden und wird als Nullpunkt angesehen. Während der ersten vier Wochen Inkubationszeit wurden vor der wöchentlichen Neubegasung der Inkubationsgefäße die CH_4 -Konzentrationen gemessen, um die Schnelligkeit der Entwicklung der Bakterienkultur einschätzen zu können.

4.6.1 Einflussfaktor Temperatur

Der Einfluss des Faktors Temperatur wurde bei 18, 23 und 35 °C untersucht. Bei allen Versuchsansätzen wurde eine CH_4 -Konzentration von ca. 700 ppm im Kopfraum der Inkubationsgefäße angesetzt, wöchentlich neu begast und im Dunkeln gelagert.

Der Abbau von CH_4 in ppmv zu Beginn des Versuchs, nach vier Wochen Inkubationszeit und nach 12 Wochen Inkubationszeit, sowie die berechnete Abbaueffizienz in % ist für alle Temperaturversuche in Abbildung 4-18 zu sehen. Die über die ersten vier Wochen gemessenen CH_4 -Konzentrationen vor der wöchentlichen Neubegasung sind in Abbildung 4-9, die aus den Abbauraten berechneten potentiellen CH_4 -Oxidationskapazitäten sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

Temperaturversuch 18 °C:

Zu Beginn des Versuchs zeigten alle getesteten Materialien nur einen sehr niedrigen CH₄-Abbau von -0,6 bis -9,6 ppmv nach 4,5 Stunden, das sind zwischen 0,1-1,2 % (Abb. 4-18a). Der Blähton erzielte dabei den höchsten Abbau, gefolgt von den HDPE-Carriern. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen zwischen 0,001-0,01 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹ (Tab. 4-2).

Nach vier Wochen Inkubationszeit zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Materialien. Vor allem der Blähton und die HDPE-Carrier zeigten einen Abbau um bis zu 190 bzw. 70 ppmv. Das entspricht umgerechnet 30 und 11 % (Abb. 4-18d). Die potentiellen CH₄-Oxidationskapazitäten liegen zwischen 0,1-0,25 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹. Diese Materialien wiesen bereits ab der ersten Woche erhöhte Aktivitäten auf (Abb. 4-19a). Ab Woche 2 waren weniger als 100 ppmv Restkonzentrationen vorhanden. Der maximal mögliche CH₄-Abbau war beim Blähton in der zweiten Woche erreicht. Bei den HDPE-Carriern stieg der Abbau bis zur vierten Woche stetig weiter an. Die Materialien Kokosschale, Kiefernrinde und Bio-Kohle zeigten keinen Abbau von CH₄.

Nach 12 Wochen Inkubationszeit ist der CH₄-Abbau des Blähtons zurückgegangen (Abb. 4-18g). Es wurde zu diesem Zeitpunkt nur noch 80 ppmv (10 %) abgebaut, das ist weniger als die Hälfte im Vergleich mit der Messung bei vier Wochen Inkubationszeit. Die HDPE-Carrier haben ihren Abbau mit Werten bis -120 ppmv auf 14 % verbessert. Die potentiellen Oxidationskapazitäten liegen bei 0,2 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹ für Blähton und 0,3 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹ für die HDPE-Carrier.

Temperaturversuch 23°C:

Zu Beginn des Versuchs zeigten alle getesteten Materialien nur einen sehr niedrigen CH₄-Abbau von -0,7 bis -5,0 ppmv. Das sind 0,1-0,7 % (Abb. 4-18b). In diesem Fall erzielten der Blähton und die Bio-Kohle den höchsten Abbau. Die Kokosschale erzielte den geringsten Abbau. Die potentiellen Oxidationskapazitäten waren mit 0,00-0,03 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹ sehr gering (Tab. 4-2).

Nach vier Wochen Inkubationszeit zeigten fast alle Materialien eine Zunahme der CH₄-Konzentration (Abb. 4.18 e). Der Blähton war zu diesem Zeitpunkt das einzige Material, das mit 129 ppmv (19 %) eine Reduzierung der CH₄-Konzentration aufwies. Die potentielle Oxidationskapazität lag bei 0,15 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹. Neben dem Blähton zeigten auch die HDPE-Carrier bereits ab der ersten Woche erhöhte Aktivitäten (Abb. 4-19b).

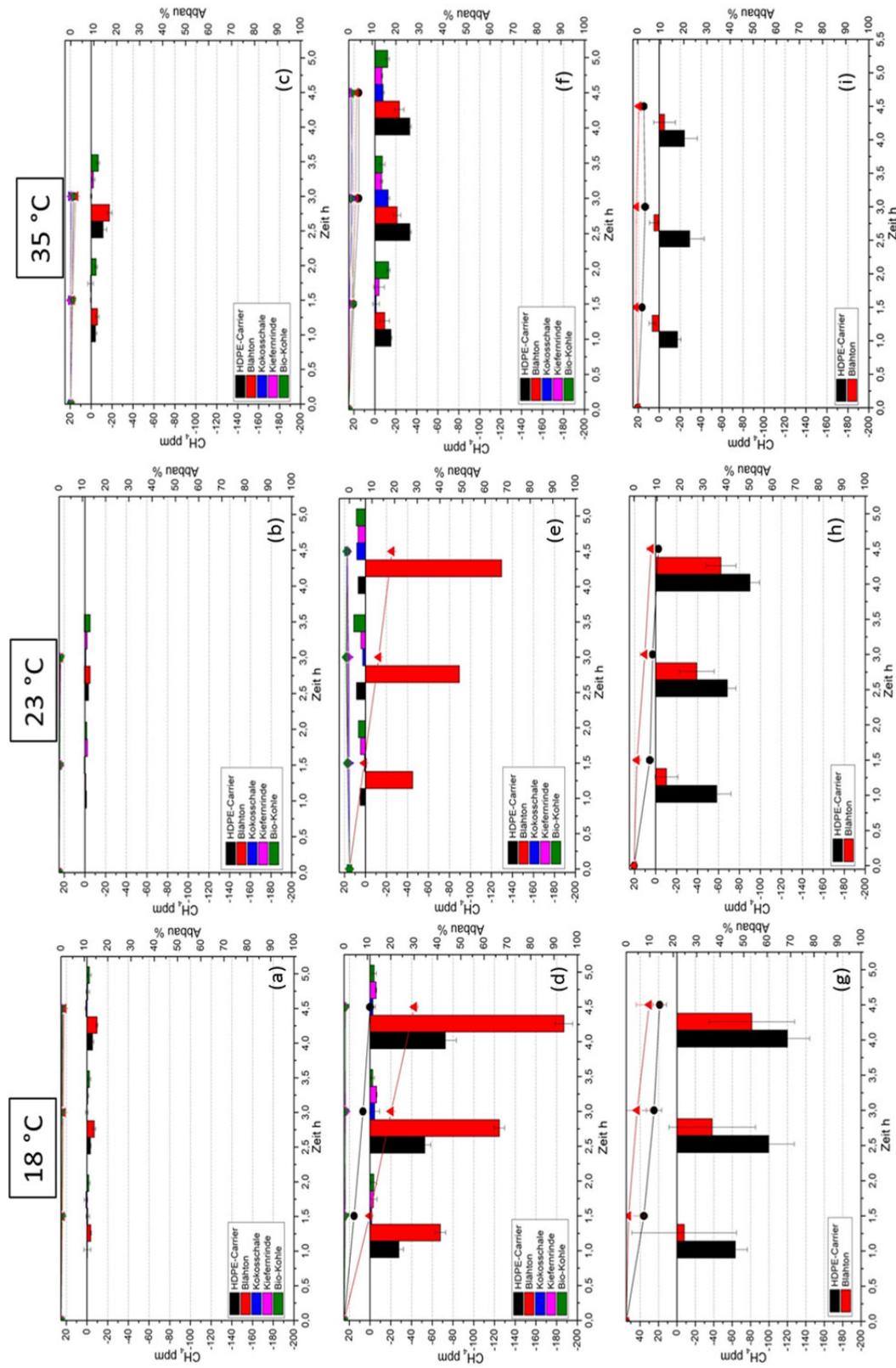


Abbildung 4-18: CH₄-Abbau (linke Y-Achsen) in ppm und (rechte Y-Achsen) in % bei 18, 23 und 35 °C Inkubationstemperatur, (a, b, c) zu Beginn der Inkubation, (d, e, f) nach vier Wochen Inkubationszeit, bei einer Ausgangskonzentration von 700 ppmv CH₄. Die Säulen zeigen den gemessenen Abbau in ppmv CH₄ zugehörig zur linken Y-Skala, die Linien zeigen den berechneten Abbau in % zugehörig zur rechten Y-Skala.

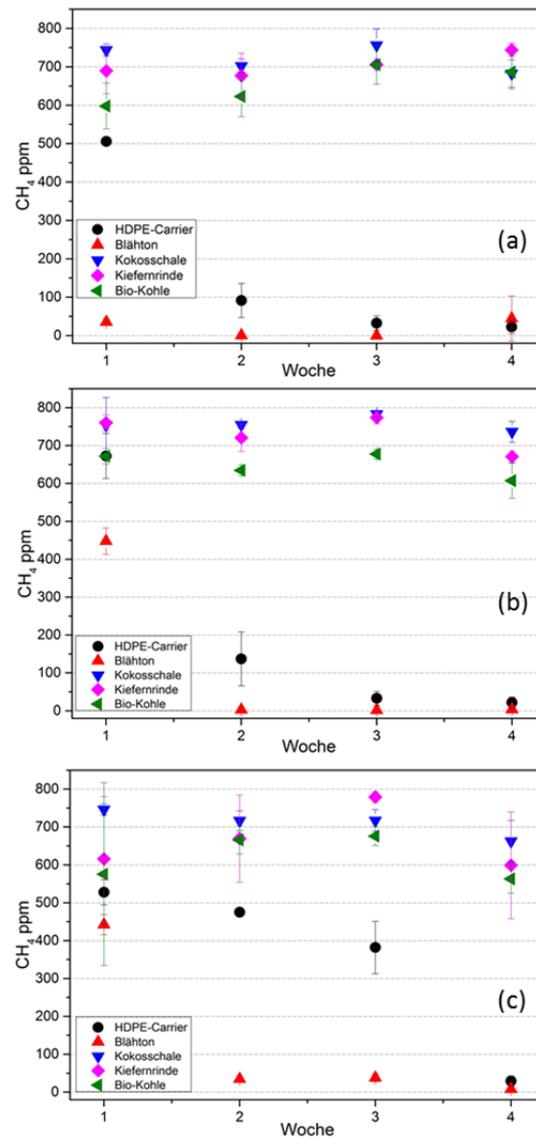


Abbildung 4-19: Entwicklung der CH_4 -Konzentrationen in ppmv bei (a) 18 °C, (b) 23 °C und (c) 35 °C Inkubationstemperatur vor der wöchentlichen Neubegasung bei einer jeweiligen Ausgangskonzentration von ca. 700 ppmv.

Nach 12 Wochen Inkubationszeit war der CH_4 -Abbau des Blähtons zurückgegangen (Abb. 4-18h). Es wurde 60 ppmv (7,4 %) abgebaut. Das ist knapp die Hälfte im Vergleich mit der Messung nach vier Wochen. Die HDPE-Carrier zeigten eine Reduzierung der CH_4 -Konzentration um 90 ppmv (10,5 %).

Sie reduzierten zu diesem Zeitpunkt also mehr CH_4 als der Blähton. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen bei $0,16 \mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ für den Blähton und $0,21 \mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ für die HDPE-Carrier.

Temperaturversuch 35 °C:

Zu Beginn des Versuchs zeigten vier der getesteten Materialien zwar einen niedrigen CH₄-Abbau von -2 bis -17 ppmv. Das sind 0,3-2 % (Abb. 4-18c). Der Abbau lag damit aber im Vergleich zu den beiden anderen Temperaturversuchen um die Faktoren 2, bzw. 3,2 höher (18 bzw. 23 °C). Dabei erzielte der Blähton den höchsten Abbau, gefolgt von den HDPE-Carriern und der Bio-Kohle. Letztere zeigte aber mit 0,04 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹ die höchste potentielle CH₄-Oxidationskapazität (Tab. 4-2). Die Kokoschale zeigte als einziges Material keinen Abbau.

Tabelle 4-2: Potentielle CH₄-Oxidationskapazitäten in µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹ für alle Materialien bei 18, 23 und 35 °C Inkubationstemperatur zu Beginn, nach 4 Wochen und nach 12 Wochen Inkubationszeit. Negative Kapazitäten bedeuten eine CH₄-Bildung.

Material	Temperatur °C	pot. CH ₄ -Oxidationskapazität					
		µg CH ₄ h ⁻¹ gTS ⁻¹					
		Start		4 Wochen		12 Wochen	
		MW	Std	MW	Std	MW	Std
HDPE- Carrier	18	0,008	0,001	0,099	0,013	0,290	0,063
	23	0,007	0,001	-0,011	0,006	0,209	0,015
	35	0,022	0,007	0,043	0,002	0,065	0,021
Blähton	18	0,013	0,002	0,249	0,010	0,199	0,102
	23	0,010	0,000	0,144	0,007	0,159	0,038
	35	0,033	0,004	0,028	0,004	0,012	0,022
Kokoschale	18	-0,002	0,001	0,004	0,004	n.b.	n.b.
	23	0,001	0,001	-0,010	0,001	n.b.	n.b.
	35	0,000	0,002	0,012	0,001	n.b.	n.b.
Kiefernrinde	18	0,001	0,000	0,022	0,005	n.b.	n.b.
	23	0,010	0,000	-0,021	0,009	n.b.	n.b.
	35	0,010	0,007	0,021	0,007	n.b.	n.b.
Bio-Kohle	18	0,010	0,009	0,014	0,012	n.b.	n.b.
	23	0,031	0,013	-0,037	0,019	n.b.	n.b.
	35	0,042	0,008	0,034	0,007	n.b.	n.b.

n = 3; n.b. = nicht bestimmt; grau hinterlegt: hohe Oxidationskapazitäten

Nach vier Wochen fiel der Abbau beim Blähton und den HDPE-Carriern mit -23 bis -33 ppmv (3–4 %) deutlich niedriger aus als in den beiden anderen Versuchen (Abb. 4.18 f). Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen mit 0,03 und

0,04 $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ ebenfalls deutlich niedriger. Die Entwicklung der CH_4 -Konzentrationen der ersten vier Wochen zeigte einen ähnlichen Verlauf wie bereits zuvor beobachtet (Abb. 4.19). Die Oxidationsleistungen der anderen drei Materialien waren um den Faktor 2-3 besser als in den anderen beiden Versuchen.

Nach 12 Wochen Inkubationszeit ist der CH_4 -Abbau des Blähtons stark zurückgegangen. Es wurden nur noch -5 ppmv (0,55 %) CH_4 abgebaut (Abb. 4-18i). Das ist im Vergleich mit der vorhergehenden Messung um den Faktor 6 geringer. Das Maximum der HDPE-Carrier war während dieser Messung bereits nach 3 Stunden erreicht. Es wurden zu diesem Zeitpunkt -30 ppmv (3 %) abgebaut. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen bei 0,01 $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ für den Blähton und 0,07 $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ für die HDPE-Carrier.

4.6.2 Einflussfaktor Methankonzentration

Der Einfluss des Faktors CH_4 -Konzentration wurde bei 300, 1000 und 3000 ppmv untersucht. Bei allen Versuchsansätzen wurde eine Temperatur von 28°C angesetzt und die Inkubationsgefäße wöchentlich neu begast und im Dunkeln gelagert.

Der Abbau von CH_4 in ppmv zu Beginn des Versuchs, nach vier Wochen Inkubationszeit und nach 12 Wochen Inkubationszeit, sowie die berechnete Abbaueffizienz in % ist für alle Konzentrationsversuche in Abbildung 4-20 zu sehen. Die über die ersten vier Wochen gemessenen CH_4 -Konzentrationen vor der wöchentlichen Neubegasung sind in Abbildung 4-21 dargestellt. Die berechneten potentiellen CH_4 -Oxidationskapazitäten sind in Tabelle 4-3 dargestellt.

Konzentrationsversuch 300 ppmv:

Zu Beginn des Versuchs zeigten alle getesteten Materialien nur einen sehr niedrigen CH_4 -Abbau von -0,7 bis -3,7 ppmv. Das sind zwischen 0,2-1,2 % (Abb. 4-20a). Die potentiellen Oxidationskapazitäten liegen zwischen 0,00-0,01 $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ (Tab. 4-3).

Nach vier Wochen Inkubationszeit wiesen nur der Blähton und die HDPE-Carrier einen Abbau von CH_4 in Höhe von -12 und -16 ppmv auf (Abb. 4-20d). Das entspricht 3-4 %. Die potentiellen CH_4 -Oxidationskapazitäten lagen zwischen 0,01-0,03 $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$. Wie in den Temperaturversuchen entwickelte sich die Abbauleistung der HDPE-Carrier deutlich langsamer als die des Blähtons (Abb. 4-21a). Dennoch zeigte die Messung nach vier Wochen Inkubationszeit einen höheren Abbau von CH_4 bei den HDPE-Carriern. Die anderen drei

Materialien zeigten bei der Messung nach vier Wochen Inkubationszeit eine Zunahme der CH₄-Konzentration zwischen 2-6 ppmv. Das entspricht -0,4 bis -3,7 %.

Nach 12 Wochen Inkubationszeit zeigten sowohl die HDPE-Carrier als auch der Blähton einen erneut angestiegenen Abbau von CH₄ (Abb. 4-20g). Es wurden -18 bis -25 ppmv abgebaut. Das entspricht 7-8 %. Die potentiellen CH₄-Oxidationskapazitäten lagen bei 0,02-0,03 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹.

Konzentrationsversuch 1000 ppmv:

Zu Beginn des Versuchs zeigten alle getesteten Materialien nur einen sehr niedrigen CH₄-Abbau von -1 bis -9 ppmv (Abb. 4-20b). Das sind 0,1–1,0 %. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen zwischen 0,00 - 0,02 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹. Die Kiefernrinde und die Bio-Kohle wiesen die höchsten Kapazitäten auf.

Nach vier Wochen Inkubationszeit zeigten erneut die Materialien HDPE-Carrier und Blähton die besten Ergebnisse mit einer Reduktion von -60 und -140 ppmv (Abb. 4-20e). Das sind 5-12 %. Im Vergleich zu dem Versuch mit 300 ppmv CH₄-Konzentration war der Abbau beim Blähton um das Dreifache höher. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen mit 0,01-0,20 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹ ebenfalls deutlich höher. Die anderen drei Materialien zeigten bei der Messung nach vier Wochen Inkubationszeit nur eine geringe Abnahme der CH₄-Konzentration zwischen 0,1-0,8 %. Allerdings zeigte die Kiefernrinde in Woche vier nach Versuchsbeginn eine deutliche Abnahme der Konzentration über den Zeitraum von einer Woche (Abb. 4-21b).

Nach 12 Wochen Inkubationszeit war die Oxidationsleistung der beiden Materialien HDPE-Carrier und Blähton mit -100 ppmv Abbau (8 %) identisch (Abb. 4-20h). Bei den HDPE-Carriern ist die Oxidationsleistung im Vergleich zur vorhergehenden Messung um annähernd das Doppelte gestiegen. Beim Blähton hingegen hat sie um ca. ein Drittel abgenommen. Die potentiellen CH₄-Oxidationskapazitäten lagen bei 0,2 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹.

Konzentrationsversuch 3000 ppmv:

Zu Beginn des Versuchs zeigten alle getesteten Materialien eine geringfügige Zunahme der CH₄-Konzentration zwischen 3–18 ppmv (Abb. 4-20c). Das sind 0,2-0,5 %. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen zwischen -0,02 und -0,06 µg CH₄ h⁻¹ gTS⁻¹.

Nach vier Wochen Inkubationszeit zeigten erneut die Materialien HDPE-Carrier und Blähton die besten Ergebnisse mit einer Reduktion von -340 und -830 ppmv CH₄ oder

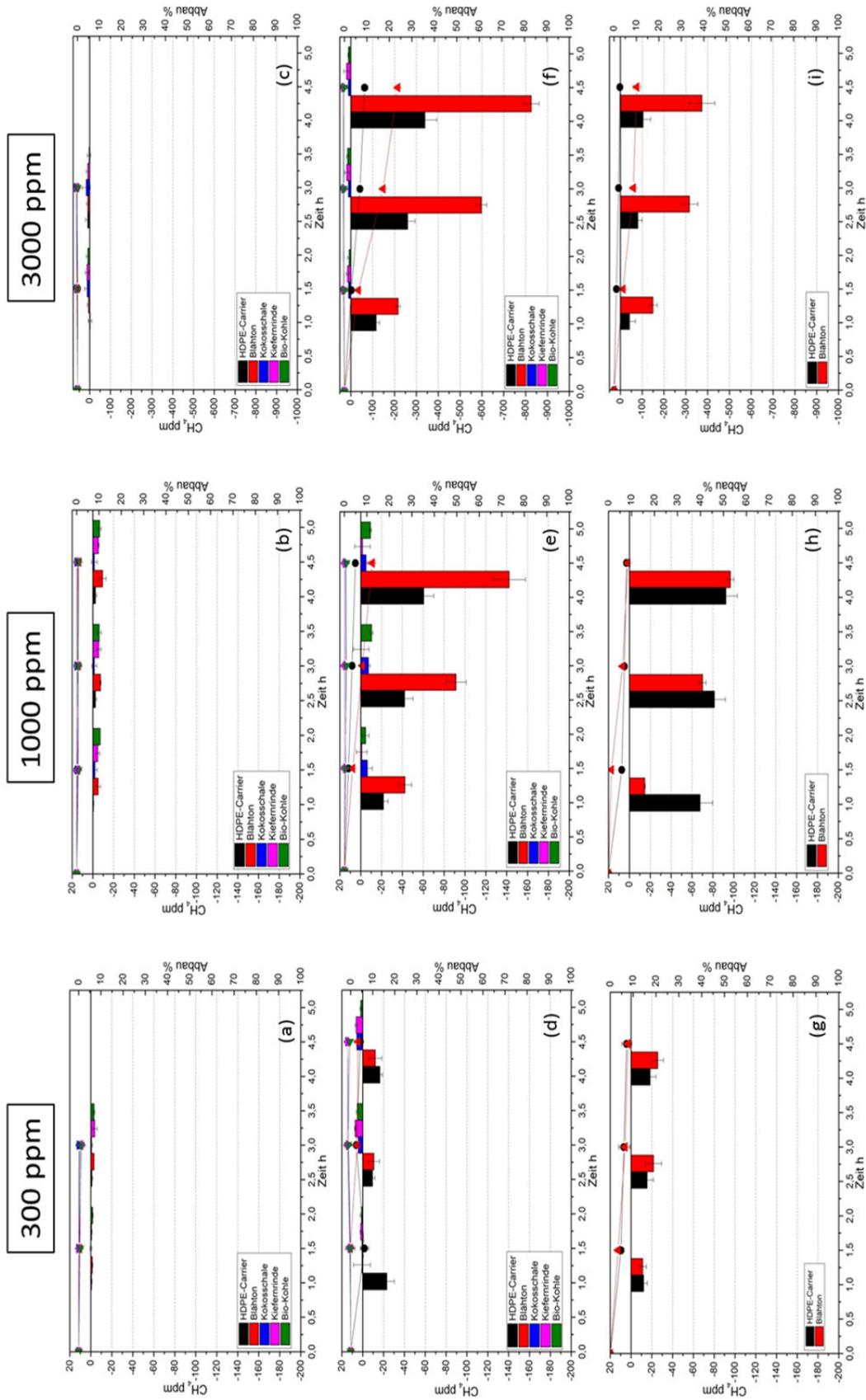


Abbildung 4-20: CH_4 -Abbau (linke Y-Achsen) in ppmv und (rechte Y-Achsen) in % bei 300, 1000 und 3000 ppmv Ausgangskonzentration, (a, b, c) zu Beginn der Inkubation, (d, e, f) nach vier Wochen und (g, h, i) nach 12 Wochen Inkubationszeit, bei einer Inkubationstemperatur von 28 °C. Die Ausgangskonzentration bei der ersten Messung jedes Messtages wird als Nullpunkt gesetzt. Die Säulen zeigen den gemessenen Abbau in ppmv CH_4 zugehörig zur linken Y-Skala an, die Linien zeigen den berechneten Abbau in % zugehörig zur rechten Y-Skala an. Zu beachten ist die abweichende Skala der linken Y-Achse beim 3000 ppmv Versuch.

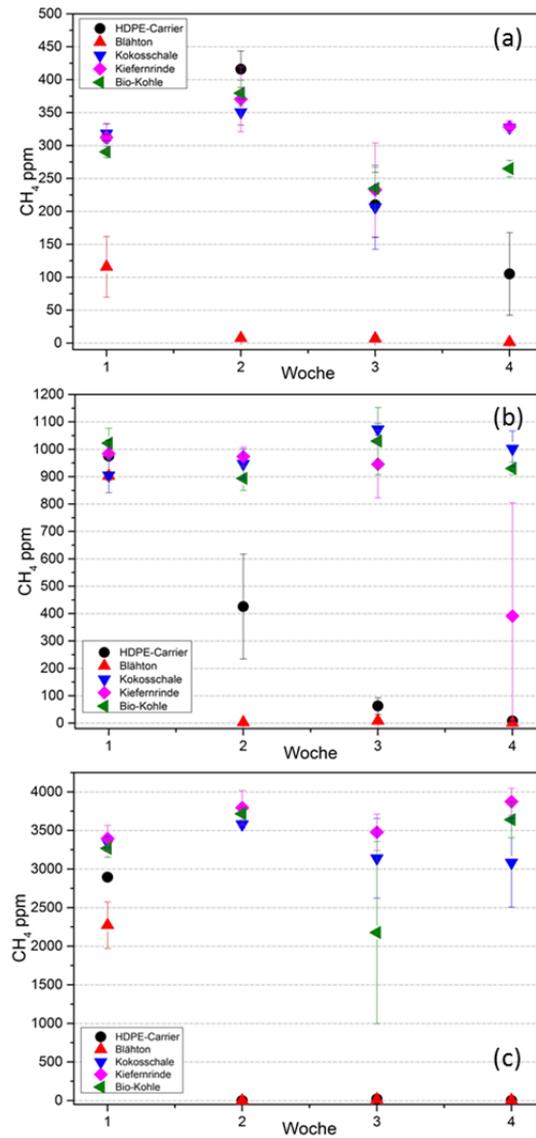


Abbildung 4-21: Entwicklung der CH_4 -Konzentrationen in ppmv bei (a) 300 ppmv, (b) 1000 ppmv und (c) 3000 ppmv Ausgangskonzentration vor der wöchentlichen Neubegasung bei einer jeweiligen Inkubationstemperatur von 28 °C.

umgerechnet 9-23 % (Abb. 4-20f). Im Vergleich zu dem Versuch mit 1000 ppmv hat sich der Abbau bei beiden Materialien verdoppelt. Beim Blähton hat sich der Abbau im Vergleich mit dem Versuch bei 300 ppmv sogar versechsfacht. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen bei $0,4\text{-}1,1 \mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$. Dies waren die höchsten in allen Batch-Versuchen berechneten potentiellen Oxidationskapazitäten.

Nach 12 Wochen Inkubationszeit war die Oxidationsleistung der beiden Materialien HDPE-Carrier und Blähton mit -100 und -370 ppmv Abbau im Vergleich zu der vorhergehenden Messung deutlich gesunken (Abb. 4-20i). Das entspricht 3-10 %. Der Blähton zeigte dabei die höhere Leistung.

Tabelle 4-3: Potentielle CH₄-Oxidationskapazitäten in $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ für alle Materialien bei 300, 1000 und 3000 ppmv Ausgangskonzentration zu Beginn, nach vier Wochen und nach 12 Wochen Inkubationszeit. Negative Kapazitäten bedeuten eine CH₄-Bildung.

Material	CH ₄ - Konzentration ppm	pot. CH ₄ -Oxidationskapazität $\mu\text{g}_{\text{CH}_4} \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$					
		Start		4 Wochen		12 Wochen	
		MW	Std	MW	Std	MW	Std
HDPE- Carrier	300	0,002	0,002	0,005	0,006	0,021	0,002
	1000	0,004	0,001	0,094	0,015	0,170	0,020
	3000	-0,023	0,019	0,440	0,069	0,199	0,057
Blähton	300	0,002	0,000	0,025	0,011	0,028	0,010
	1000	0,014	0,004	0,222	0,023	0,202	0,006
	3000	-0,019	0,013	1,086	0,048	0,752	0,113
Kokoschale	300	0,000	0,001	-0,008	0,000	n.b.	n.b.
	1000	0,002	0,004	0,007	0,004	n.b.	n.b.
	3000	-0,036	0,040	-0,013	0,008	n.b.	n.b.
Kiefernrinde	300	0,007	0,005	-0,025	0,005	n.b.	n.b.
	1000	0,021	0,003	0,005	0,031	n.b.	n.b.
	3000	-0,053	0,046	-0,063	0,043	n.b.	n.b.
Bio-Kohle	300	0,007	0,002	-0,013	0,003	n.b.	n.b.
	1000	0,019	0,016	0,037	0,023	n.b.	n.b.
	3000	-0,024	0,062	-0,051	0,014	n.b.	n.b.

n = 3; n.b. = nicht bestimmt; grau hinterlegt: hohe Oxidationskapazitäten

Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen nur noch bei 0,2 und 0,8 $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$. Die HDPE-Carrier lagen damit in einem ähnlichen Bereich wie bei dem Versuch mit 1000 ppmv. Der Blähton lag damit um den Faktor 3,5 höher.

Konzentrationsversuche nach der Wiederbefeuchtung:

Nach den 12 Wochen wurden die beiden Materialien HDPE-Carrier und Blähton erneut mit NMS-Medium befeuchtet und unabhängig von der ursprünglichen Ausgangskonzentration bei 300 ppmv für weitere vier Wochen inkubiert. Der Abbau von CH₄ in ppmv nach der Wiederbefeuchtung, sowie die berechnete Abbaueffizienz in % ist in Abbildung 4-22 dargestellt. Die potentiellen CH₄-Oxidationskapazitäten sind in Tabelle 4-4 zu sehen.

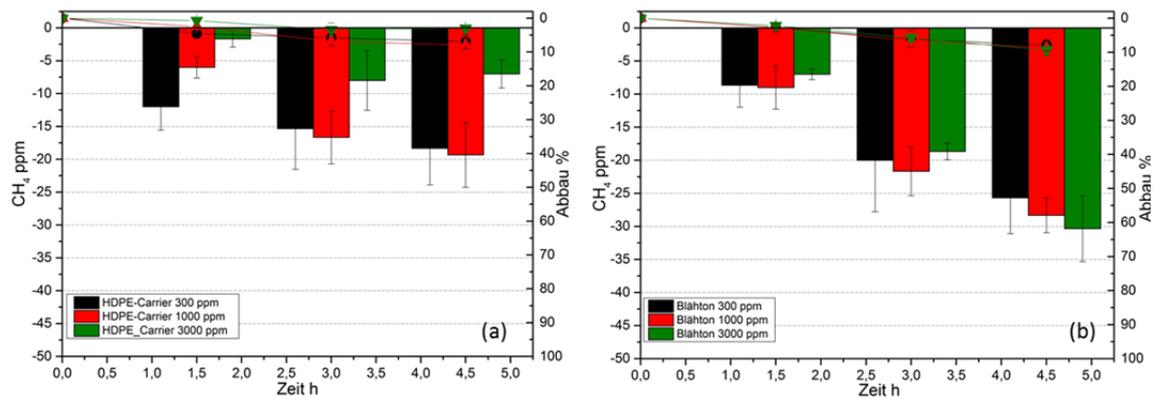


Abbildung 4-22: CH₄-Abbau (linke Y-Achsen) in ppmv und (rechte Y-Achsen) in % bei 300, 1000 und 3000 ppmv Ausgangskonzentration nach der Wiederbefeuchtung und erneuter Inkubationszeit von vier Wochen für (a) die HDPE-Carrier und (b) den Blähton bei einer Inkubationstemperatur von 28 °C. Die Ausgangskonzentration bei der ersten Messung jedes Messtages wird als Nullpunkt gesetzt. Die Säulen zeigen den gemessenen Abbau in ppmv CH₄ zugehörig zur linken Y-Skala an, die Linien zeigen den berechneten Abbau in % zugehörig zur rechten Y-Skala an.

Bei den HDPE-Carriern zeigten sich Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Konzentrationsansätzen (Abb. 4-22a). Die ursprünglich bei 3000 ppmv inkubierten Ansätze zeigten mit 3 % eine deutlich schlechtere Abbauleistung als die Ansätze von ursprünglich 300 und 1000 ppmv. Diese erzielten einen Abbau von 7-8 %. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen zwischen 0,02-0,05 $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$. Beim Blähton (Abb. 4-22b) zeigten sich keine nennenswerten Unterschiede. Die Abbauleistungen lagen zwischen 8-9 %. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen zwischen 0,08-0,9 $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$.

4.6.3 Zusammenfassung Batch-Versuche

Sowohl bei den Temperaturversuchen, als auch bei den Konzentrationsversuchen zeigen die Materialien Blähton und HDPE-Carrier die besten Oxidationsleistungen.

Bei den Temperaturversuchen zeigte der Blähton bei 18 °C mit bis zu 30 % die besten Ergebnisse. Bei dem Temperaturversuch mit 35 °C zeigten diese Materialien niedrigere Oxidationsleistungen als in den anderen beiden Versuchen. Die Entwicklung der Abbauleistung und damit die Anreicherung der Bakterien auf dem Material verlief beim Blähton deutlich schneller als bei den HDPE-Carriern. Diese konnten aber langfristig höhere Abbauleistungen erzielen. Die Materialien Kokoschale, Kiefernrinde und Bio-Kohle erzielten einen maximalen Abbau von 1-2 % bei 35 °C.

Tabelle 4-4: : Potentielle CH₄-Oxidationskapazitäten in $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ für alle Materialien bei 300, 1000 und 3000 ppm Ausgangskonzentration nach der Wiederbefeuchtung und nach vier Wochen Inkubationszeit. Alle Parallelen wurden unabhängig von der ursprünglichen Ausgangskonzentration bei 300 ppm begast. Negative Kapazitäten bedeuten eine CH₄-Bildung.

Material	Urspr. CH ₄ - Konzentration ppm	Neue CH ₄ - Konzentration ppm	pot. CH ₄ -Oxidationskapazität $\mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$			
			Vergleich 12 Wochen		4 Wochen nach Wiederbefeucht.	
			MW	Std	MW	Std
HDPE- Carrier	300	300	0,021	0,002	0,039	0,013
	1000	300	0,170	0,020	0,046	0,012
	3000	300	0,199	0,057	0,018	0,006
Blähton	300	300	0,028	0,010	0,083	0,019
	1000	300	0,202	0,006	0,091	0,008
	3000	300	0,752	0,113	0,094	0,014

n = 3; grau hinterlegt: hohe Oxidationskapazitäten

Bei den Konzentrationsversuchen wurde beim Blähton bei 3000 ppmv die maximale Abbauleistung von 23 % erzielt. Im Vergleich zu dem Versuch mit 1000 ppmv hat sich der Abbau bei beiden Materialien verdoppelt. Beim Blähton hat sich der Abbau im Vergleich mit dem Versuch bei 300 ppmv versechsfacht. Die potentiellen Oxidationskapazitäten lagen mit $1 \mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ für den Blähton und $0,4 \mu\text{g CH}_4 \text{ h}^{-1} \text{ gTS}^{-1}$ für die HDPE-Carrier um ein Vielfaches höher als in allen anderen Temperatur- und Konzentrationsversuchen.

Nach der Wiederbefeuchtung und einer Einstellung bei allen Ansätzen auf 300 ppmv zeigten sich beim Blähton keine Unterschiede. Es wurde bei allen Ansätzen knapp 9 % CH₄ abgebaut. Bei den HDPE-Carriern zeigten die ursprünglich bei 3000 ppmv inkubierten Ansätze eine deutlich schlechtere Abbauleistung als die Ansätze von ursprünglich 300 und 1000 ppmv.

4.7 Effektive Methanoxidationsaktivität im Säulenversuch

Der Säulenversuch stellt im Gegensatz zu den vorangegangenen Batch-Versuchen ein offenes System mit kontinuierlichem Durchfluss dar. Im folgenden Kapitel werden die Faktoren Volumenstrom und CH₄-Konzentration auf ihren Einfluss auf ein mit der Anreicherungskultur beimpftes Gemisch aus Blähton und Kiefernrinde untersucht. Im Verlauf des Versuches wurden drei verschiedene Einstellungen an Verhältnissen von Volumenstrom zu CH₄-Konzentration untersucht. Es ergaben sich entsprechend unterschiedliche Filtervolumenbelastungen, CH₄-Frachten und Verweilzeiten. Die Messung der Säulen erfolgte einmal wöchentlich. Aus den Gasprofilen kann die effektive CH₄-Oxidationsaktivität abgeleitet werden.

4.7.1 Einstellung1: 200 ppm CH₄ / 200 l h⁻¹

In dieser Einstellung wurden die drei Säulen mit 200 ppmv CH₄-Konzentration und einem Volumenstrom von 200 l h⁻¹ befrachtet. Die Versuchsdauer betrug 25 Tage. In dieser Zeit wurde jede Säule acht mal gemessen. An jedem Messtag wurden die Raumtemperatur und die Temperatur an drei Stellen in jeder Säule aufgezeichnet. Die Gasprofile für die CH₄- und CO₂-Konzentrationen an Tag 1 und Tag 25 der drei Säulen im Vergleich, sowie die Entwicklung des Abbaus von CH₄ in % über die gesamte Versuchsdauer und der dazugehörige Temperaturverlauf sind in Abbildung 4-23 dargestellt. Die berechnete Befruchtung und die Abbauleistungen pro Messtag und pro Säule sind in Tabelle 4-5 dargestellt.

Die Abbauraten der drei Säulen steigerten sich während der Versuchsdauer von 25 Tagen kontinuierlich auf 34-54 % (70-100 ppmv). Es wurde eine effektive Abbauleistung von ca. 6-10 mg CH₄ m⁻³ h⁻¹ erreicht. Dabei betrug die Filtervolumenbelastung 5,7 m³ m⁻³ h⁻¹ und die Verweilzeit ca. 10,5 min. Die Temperatur blieb während des gesamten Versuchsverlaufes stabil im Bereich zwischen 19–22 °C innerhalb der Säulen.

Tabelle 4-5: Befruchtung und effektive Abbauleistungen in $\text{mg m}^{-3} \text{h}^{-1}$ der drei Säulen für die Einstellung 1 an den einzelnen Messtagen, bei einem Volumenstrom von 200 l h^{-1} und einer CH_4 -Konzentration von 200 ppmv . Es ergibt sich eine Filtervolumenbelastung von $5,77 \text{ m}^3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und eine Verweilzeit von ca. 630 sec .

Tag	Säule 1		Säule 2		Säule 3	
	Befruchtung $\text{mg m}^{-3} \text{h}^{-1}$	Abbauleistung $\text{mg m}^{-3} \text{h}^{-1}$	Befruchtung $\text{mg m}^{-3} \text{h}^{-1}$	Abbauleistung $\text{mg m}^{-3} \text{h}^{-1}$	Befruchtung $\text{mg m}^{-3} \text{h}^{-1}$	Abbauleistung $\text{mg m}^{-3} \text{h}^{-1}$
1	17,4	0,83	17,2	2,0	17,1	2,1
5	17,4	1,4	17,3	3,3	17,2	4,2
7	17,6	1,7	17,4	4,2	17,3	5,2
11	1,74	2,2	17,1	6,2	17,0	7,0
14	17,8	2,7	17,5	6,7	17,7	8,3
18	17,6	3,4	17,2	7,7	17,2	10,0
22	16,8	4,8	16,5	8,5	16,4	10,5
25	17,5	5,9	17,0	6,8	17,0	10,3

grau hinterlegt: hohe Abbauleistung

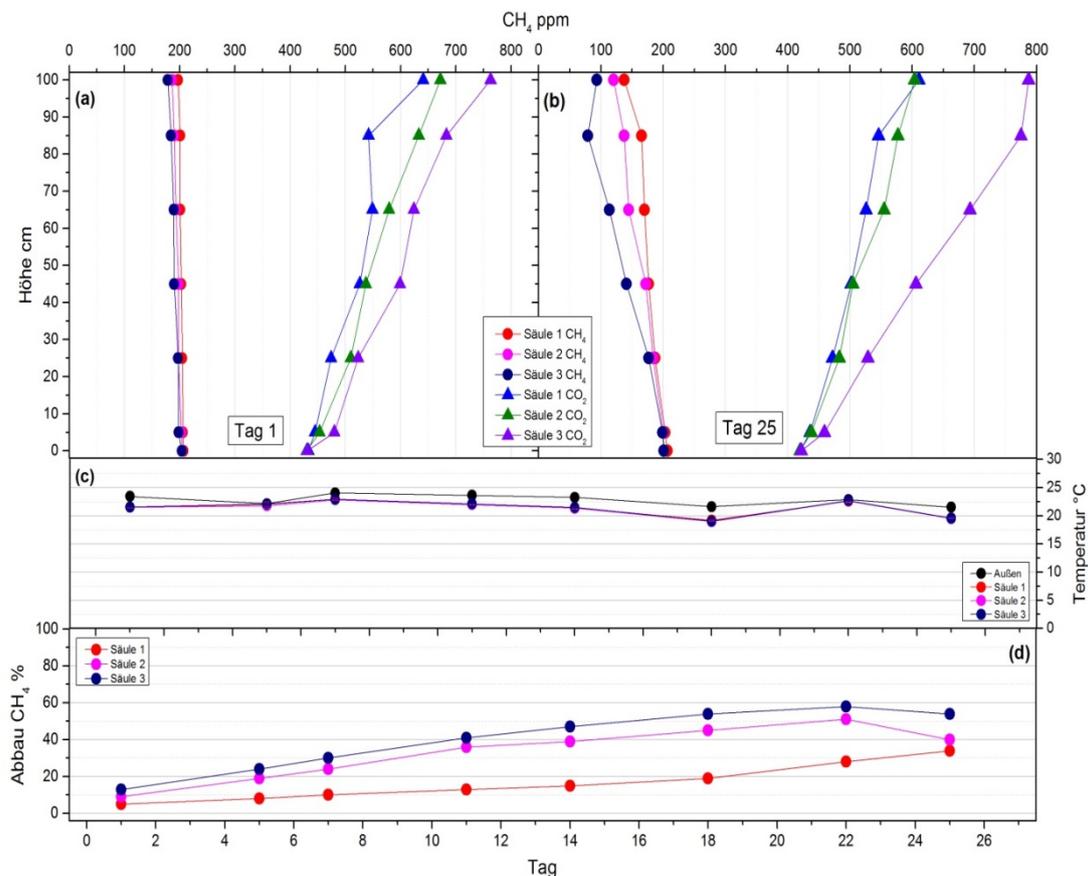


Abbildung 4-23: Ergebnisse der Einstellung 1 bei einem Volumenstrom von 200 l h^{-1} und einer CH_4 -Konzentration von 200 ppmv . (a) Gasprofile der CH_4 - und CO_2 -Konzentrationen der drei Säulen an Tag 1 und (b) an Tag 25, (c) Temperaturverlauf in $^{\circ}\text{C}$, (d) Verlauf des Abbaus in %.

4.7.2 Einstellung 2: 130 ppm CH₄ / 250 l h⁻¹

In dieser Einstellung wurden die drei Säulen mit 130 ppmv CH₄-Konzentration und einem Volumenstrom von 250 l h⁻¹ befrachtet. Die Versuchsdauer betrug insgesamt 131 Tage und schloss ohne Überleitung direkt an die Einstellung 1 an. Es fand keine erneute Beimpfung des Materials statt. Während des Versuches gab es leider eine Zeitspanne mit technischen Problemen, sodass von Tag 17 bis Tag 95 die Säulen (für 78 Tage) nicht begast werden konnten.

Die Gasprofile für die CH₄- und CO₂-Konzentrationen an 4 Tagen, die Entwicklung des Abbaus von CH₄ in % und der Temperaturverlauf sind in Abbildung 4-24 dargestellt. Die berechnete Befruchtung und die Abbauleistungen sind in Tabelle 4-6 dargestellt.

Zu Beginn des Versuchs an Tag 1 betrug die Abnahme der CH₄-Konzentration zwischen 33-64 ppmv. Das ist ein Abbau von 25-50 %. Die Filtervolumenbelastung betrug in diesem Versuch 7,1 m³ m³ h⁻¹ und die Verweilzeit ca. 500 sec. Während des Versuchsverlaufes steigerte sich die Abbaurate nur bei Säule 1 auf 41 % an Tag 17. Die Abbaurate der Säule 2 nahm hingegen auf 32 % leicht ab. Die Säule 3 blieb zunächst stabil bei 52 % Abbau, um dann an Tag 17 um mehr als die Hälfte auf 21 % abzufallen. Die effektive Abbauleistung betrug weniger als die Hälfte im Vergleich mit Tag 1.

Tabelle 4-6: Befruchtung und effektive Abbauleistungen in mg m⁻³ h⁻¹ der drei Säulen für die Einstellung 2 an den einzelnen Messtagen, bei einem Volumenstrom von 250 l h⁻¹ und einer CH₄-Konzentration von 130 ppmv. Die Tabelle ist durch den Strich in die Zeit vor (Tag 1 - 17) und die Zeit nach dem technischen Ausfall (Tag 95 - 131) aufgeteilt.

Tag	Säule 1		Säule 2		Säule 3	
	Befruchtung mg m ⁻³ h ⁻¹	Abbauleistung mg m ⁻³ h ⁻¹	Befruchtung mg m ⁻³ h ⁻¹	Abbauleistung mg m ⁻³ h ⁻¹	Befruchtung mg m ⁻³ h ⁻¹	Abbauleistung mg m ⁻³ h ⁻¹
1	13,1	3,6	12,-	4,9	13,0	7,8
3	13,3	3,9	12,9	4,2	13,0	7,7
13	13,3	5,2	12,8	4,6	13,0	6,7
17	13,5	5,6	12,8	4,1	13,0	3,5
95	13,6	2,4	13,2	3,4	13,3	0,8
116	14,4	3,0	14,0	5,8	14,1	2,5
126	14,4	2,7	13,9	4,9	14,2	1,9
131	14,6	2,9	14,0	5,3	14,1	3,3

grau hinterlegt: hohe Abbauleistung

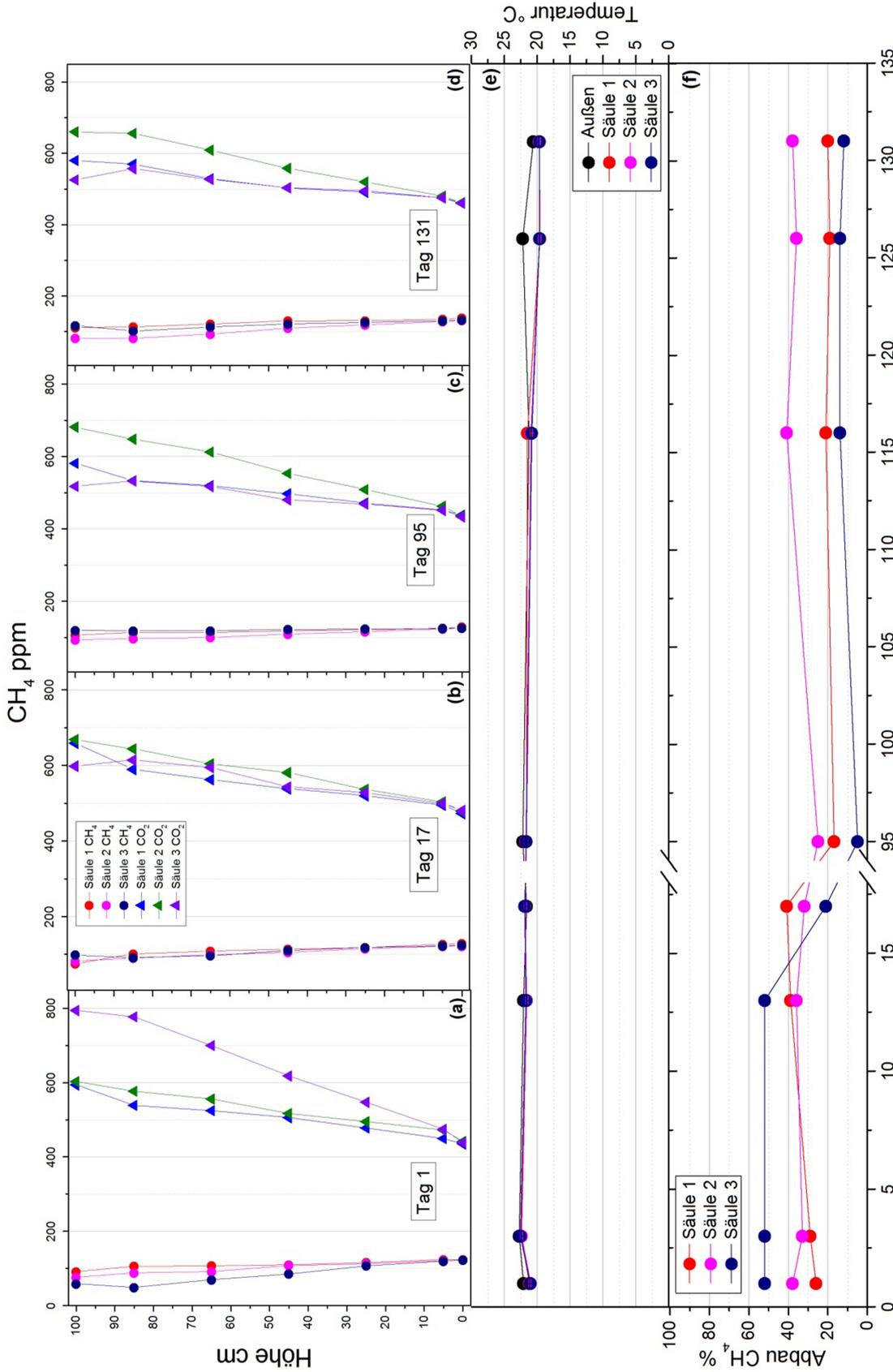


Abbildung 4-24: Ergebnisse der Einstellung 2 bei einem Volumenstrom von 250 l h⁻¹ und einer CH₄-Konzentration von 130 ppmv. (a) Gasprofile der CH₄- und CO₂-Konzentrationen der drei Säulen an Tag 1, (b) an Tag 17, (c) an Tag 95, (d) an Tag 131, (e) Temperaturverlauf in °C, (f) Verlauf des Abbaus in %.

Bei Wiederaufnahme der Messung an Tag 95 wurden zwischen 7-32 ppmv (5-25 %) CH₄ abgebaut. Die beste Abbauleistung erzielte Säule 2, allerdings war diese um ein Drittel schlechter als an Tag 1. Die Säule 3 erzielte nun den schlechtesten Abbau. Die effektive Abbauleistung lag nur noch bei knapp einem Zehntel der ursprünglichen Abbauleistung. Die Abbauraten steigerten sich bis zum Tag 131 auf 16-50 ppmv (12-38 %).

4.7.3 Einstellung 3: 70 ppm CH₄ / 430 l h⁻¹

In dieser Einstellung wurden die drei Säulen mit 70 ppmv CH₄-Konzentration und einem Volumenstrom von 430 l h⁻¹ befrachtet. Die Versuchsdauer betrug 44 Tage. Die Gasprofile für die CH₄- und CO₂-Konzentrationen an Tag 1 und Tag 41, die Entwicklung des Abbaus von CH₄ in % und der Temperaturverlauf sind in Abbildung 4-25 dargestellt. Die berechnete Befrachtung und die Abbauleistungen sind in Tabelle 4-7 dargestellt.

An Tag 1 betrug die Abnahme der CH₄-Konzentration zwischen 8 - 21 ppmv bei einer Filtervolumenbelastung von 12 m³ m⁻³ h⁻¹ und eine Verweilzeit von ca. 300 sec. Das ist ein Abbau von 12-28 % und entspricht einer effektiven Abbauleistung von 2-4 mg m⁻³ h⁻¹. Während des Versuchsverlaufes blieben die Abbauraten zunächst konstant. Ab Tag 26 steigerte sich diese dann bei allen Säulen. Die maximale Abbaurate lag bei 47 % oder 6 mg m⁻³ h⁻¹ an Tag 28.

Tabelle 4-7: Befrachtung und effektive Abbauleistungen in mg m⁻³ h⁻¹ der drei Säulen für die Einstellung 3 an den einzelnen Messtagen, bei einem Volumenstrom von 430 l h⁻¹ und einer CH₄-Konzentration von 70 ppmv. Es ergibt sich eine Filtervolumenbelastung von 12,3 m³ m³ h⁻¹ und eine Verweilzeit von ca. 300 sec.

Tag	Säule 1		Säule 2		Säule 3	
	Befrachtung mg m ⁻³ h ⁻¹	Abbauleistung mg m ⁻³ h ⁻¹	Befrachtung mg m ⁻³ h ⁻¹	Abbauleistung mg m ⁻³ h ⁻¹	Befrachtung mg m ⁻³ h ⁻¹	Abbauleistung mg m ⁻³ h ⁻¹
1	13,4	1,6	13,3	3,8	13,2	2,5
8	13,6	2,2	13,3	3,8	13,4	2,0
14	13,3	2,0	13,0	3,5	13,1	2,3
22	13,9	2,1	13,6	3,6	13,5	1,6
28	13,9	2,4	13,3	6,3	13,4	2,0
37	13,5	2,0	13,3	5,0	13,0	2,3
44	13,6	2,4	13,2	4,5	13,3	2,8

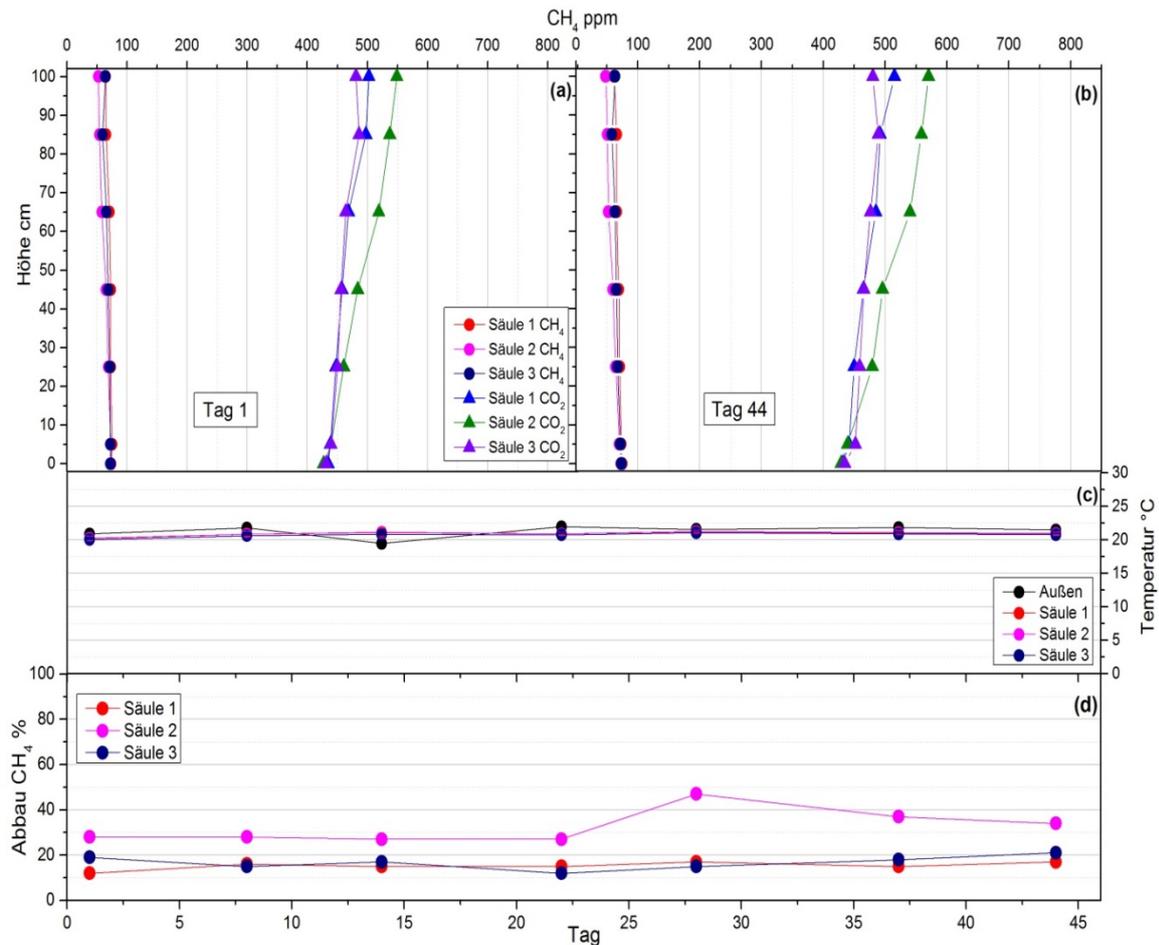


Abbildung 4-25: Ergebnisse der Einstellung 3 bei einem Volumenstrom von 430 l h⁻¹ und einer CH₄-Konzentration von 70 ppmv. (a) Gasprofile der CH₄- und CO₂-Konzentrationen der drei Säulen an Tag 1, (b) an Tag 44, (c) Temperaturverlauf in °C, (d) Verlauf des Abbaus in %.

4.7.4 Zusammenfassung Säulenversuche

In Einstellung 1 mit einem Volumenstrom von 200 l h⁻¹ und einer CH₄-Konzentration von 200 ppmv steigerten sich die Abbauraten während der Versuchsdauer von 25 Tagen kontinuierlich auf 34-54 %. Es wurde eine effektive Abbauleistung von 6-10 mg m⁻³ h⁻¹ erreicht. In Einstellung 2 wurde der Volumenstrom auf 250 l h⁻¹ erhöht und die CH₄-Konzentration auf 130 ppmv abgesenkt. Die Abbauraten sanken leicht ab auf 12-38 %. Die Abbauleistungen lagen bei 3–5 mg m⁻³ h⁻¹. In Einstellung 3 wurde der Volumenstrom noch weiter auf 430 l h⁻¹ erhöht und die CH₄-Konzentration noch weiter auf 70 ppmv gesenkt. Die Abbauraten blieben während des Versuchsverlaufes relativ konstant bei 17–34 %. Die Abbauleistung lag bei 2-5 mg m⁻³ h⁻¹.

Generell steigerte sich der Abbau mit abnehmendem Volumenstrom (entsprechend einer höheren Verweilzeit) und zunehmender CH₄-Konzentration.

4.8 Charakterisierung der methanotrophen Anreicherungskultur

Die Charakterisierung der in den Batch- und Säulenversuchen eingesetzten methanotrophen Anreicherungskultur, ursprünglich entnommen von der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage in Wiefels, erfolgte mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und 16s-rRNA-Sequenzierung. Die Kultur wurde im Vorfeld beider Untersuchungen bei 28°C im Inkubationsschrank in dem beschriebenen NMS-Medium und unter wöchentlicher frischer Zugabe von 10 % CH₄ und O₂ angezogen.

4.8.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Ultradünnschnitte der 12 Monate angereicherten Mikroorganismenkultur wurde der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht.

In der Übersichtsaufnahme (Abb. 4-26a) ist erkennbar, dass verschiedene Zellformen und somit unterschiedliche Mikroorganismen in der Anreicherungskultur vorhanden sind. Der überwiegende Anteil der lebenden Zellen besitzt eine ähnliche Ultrastruktur sehr ähnlich (Abb. 4-26b-f). Die dargestellten pleomorphen Zellen haben eine Länge zwischen ca. 600 nm-2,5 µm. Innerhalb der Zellen befinden sich meist intracytoplasmatische Membranen (ICMs). Diese verlaufen teilweise peripher in Stapeln entlang der Zellwand. Vor allem in den Abbildungen 4.26b und d ist ein kompletter Umlauf dieser ICMs innerhalb des Bakteriums sichtbar. Neben den peripheren ICMs treten zudem zentrale Membranstapel in Innern der Zellen auf (Abb. 4-26e, f). Die Anzahl an Zellen mit peripheren ICMs in der Anreicherungskultur ist jedoch deutlich höher. Ebenfalls auffällig sind die an der Außenseite der äußeren Zellwand befindlichen gefransten Strukturen, die das gesamte Bakterium umschließen.

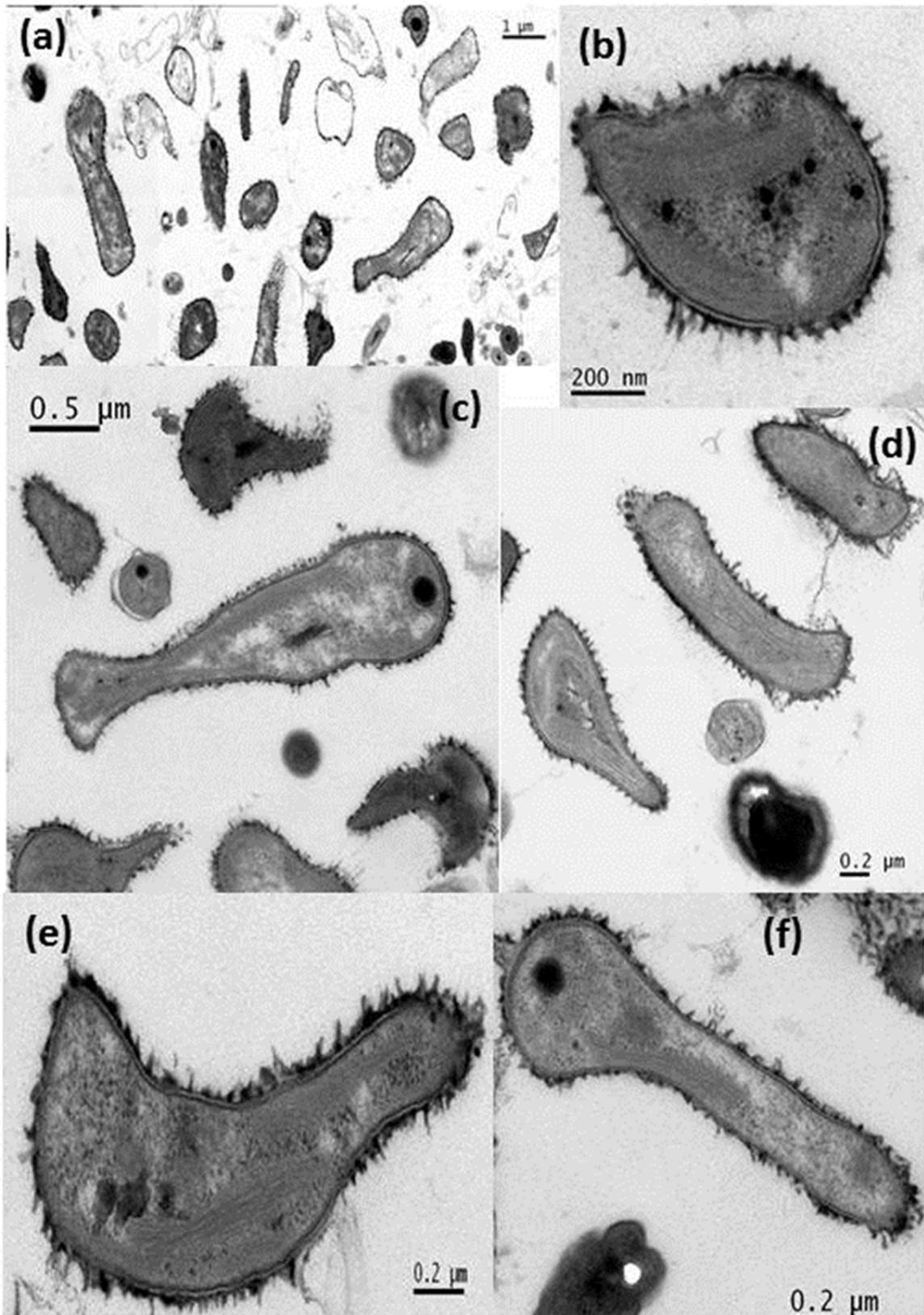


Abbildung 4-26: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Ultradünnschnitten der 24 Monate kultivierten Anreicherungskultur der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage in Wiefels nach Einbettung in Spurr. Die Kultur wurde in Gegenwart von 10 % CH_4 in mineralischem NMS-Medium angezogen. (a) Überblicksaufnahme, (b)-(f) Verschiedene Bakterienzellen. Gut zu sehen sind die peripheren intracytoplasmatischen Membranen (ICM) und die gefransten Strukturen entlang der äußeren Zellwand.

4.8.2 16S- rRNA Sequenzierung

Die in Gegenwart von 10 % CH₄ über 24 Monate angereicherte Kultur wurde mit Hilfe der Paired-End-Sequenzierung die komplette 16S-rRNA der Prokaryoten in der Kultur sequenziert und anschließend klassifiziert. Die Zuordnung der Arten in der Anreicherungskultur zu einer taxonomischen Einheit von der Reich- bis zur Ordnungsebene ist in Abb. 4-27 jeweils einzeln dargestellt. Die Gesamtanzahl der Prokaryoten in der Anreicherungskultur lag bei $4,2 \cdot 10^6$ detektierten Prokaryotenarten. Davon konnten knapp 95 % auf dem Rang des Reiches, 85 % auf dem Rang des Phylums, 79 % auf dem Rang der Klasse, und 75 % auf dem Rang der Ordnung klassifiziert werden. Der jeweils fehlende Anteil gilt als nicht klassifiziert.

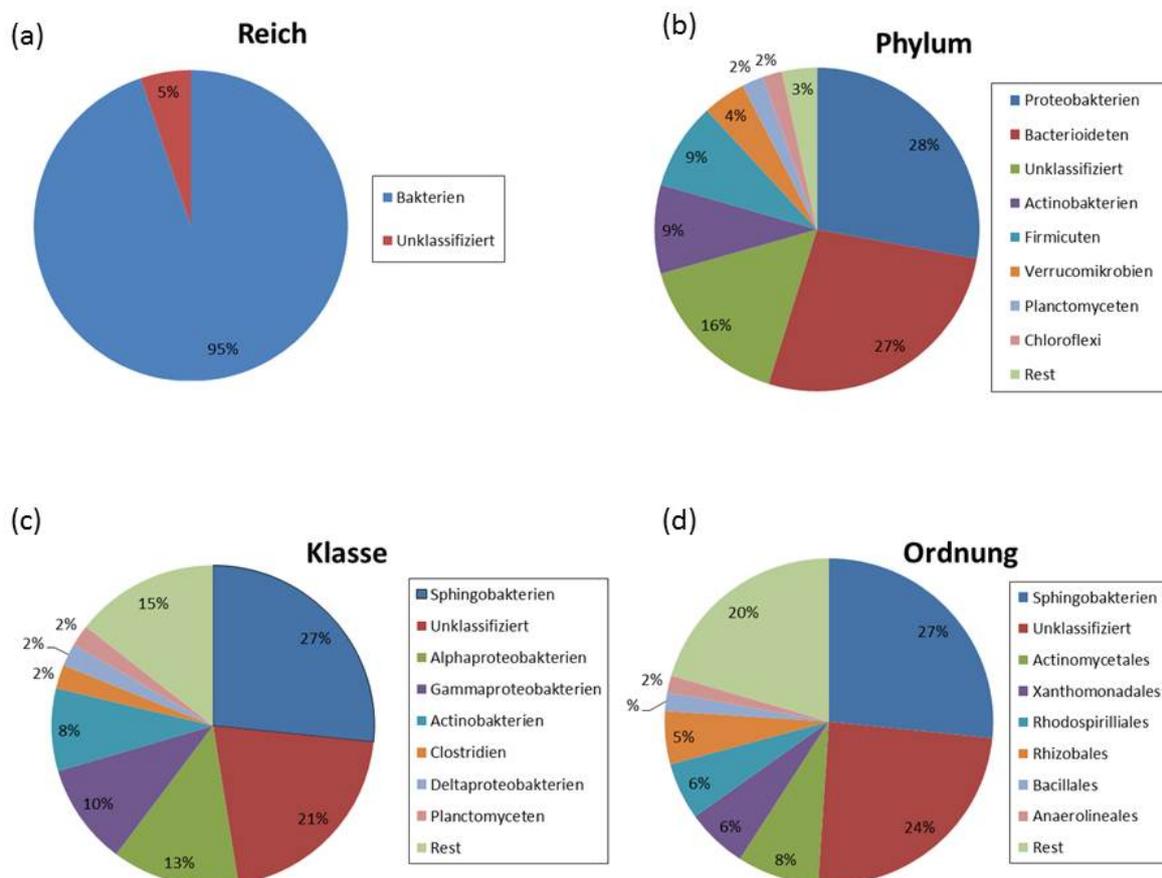


Abbildung 4-27: Klassifizierung in % der gesamten detektierten Prokaryotenarten, bezogen auf den jeweiligen taxonomischen Rang der über 24 Monate kultivierten Anreicherungskultur der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage in Wiefels, ermittelt mit durch eine Paired-End-Sequenzierung. Die Kultur wurde in Gegenwart von 10 % CH₄ in mineralischem NMS-Medium angezogen. (a) Klassifizierung auf dem Rang des Reiches, (b) Klassifizierung auf dem Rang des Phylums, (c) Klassifizierung auf dem Rang der Klasse, (d) Klassifizierung auf dem Rang der Ordnung.

Auf dem taxonomischen Rang des Reiches wurden insgesamt $3,9 \cdot 10^6$ der detektierten Arten dem Reich der Bakterien zugeordnet (Abb. 4-27a). Das entspricht 95 % der detektierten Arten, die restlichen 5 % gelten als unklassifiziert. Nur ein sehr geringer Anteil von 537 der detektierten Arten gehörten zum Reich der Archaeen.

In Abbildung 4-27b sind die ersten acht Phyla, bezogen auf den prozentualen Anteil an den gesamten detektierten Prokaryotenarten, dargestellt. Ab diesem Rang zeigt sich, dass es sich bei der in Gegenwart von 10 % CH_4 über 24 Monate angezogenen Anreicherungskultur nicht um eine methanotrophe Reinkultur handelt. Insgesamt wurden 32 Phyla nachgewiesen. Die größte Gruppe bildet mit $1,1 \cdot 10^6$ Zellen und damit knapp 28 % jedoch das Phylum der Proteobakterien, innerhalb dessen sich auch die methanotrophen Bakterien befinden.

In Abbildung 4-27c sind die anteilig größten acht Klassen dargestellt. Insgesamt wurden 64 Klassen nachgewiesen, von denen 56 Klassen nur einen Anteil von 15 % aufweisen und als Rest zusammengefasst sind. Am häufigsten nachgewiesen wurde mit 27 % die Klasse der Sphingobakterien, gefolgt von nicht zu klassifizierenden Klassen mit einem Anteil von 21 %. Sowohl die Alpha- und Gamma-Proteobakterien sind unter den anteilig größten Klassen in der Anreicherungskultur nachgewiesen. Sie liegen mit $5,3 \cdot 10^6$ und $4,3 \cdot 10^6$ Zellen zu annähernd gleichen Anteilen vor, bilden aber zusammen nur einen Anteil von 23 % an der gesamten Anreicherungskultur. Methanotrophe Bakterien werden allgemein diesen beiden Klassen zugeordnet.

In Abbildung 4-27d sind die ersten acht Ordnungen, bezogen auf den prozentualen Anteil an den gesamten detektierten Prokaryotenarten, dargestellt. Es konnten insgesamt 126 Ordnungen klassifiziert werden, von denen aber 118 Ordnungen einen Gesamtanteil von nur 20 % ausmachen und als Rest zusammengefasst sind. Von den oberen 80 % kann weiterhin ein Anteil von 24 % nicht klassifiziert werden. Unter den verbleibenden 55 % sind keine bekannten methanotrophen Ordnungen klassifiziert. Dies lässt vermuten, dass die methanotrophen Bakterien innerhalb des Restes, bzw. der nicht näher aufgelisteten 118 Ordnungen zu finden sind und nur einen anteilig sehr geringen Prozentsatz der Anreicherungskultur ausmachen. Von der Darstellung der weiteren taxonomischen Ränge wird von daher abgesehen.

4.9 Feldversuche an der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster

4.9.1 Biofilter-Screening

Das Biofilter-Screening von 23 Biofilteranlagen aus mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen und Kompostierungsanlagen (KOA) in Deutschland fand im Zeitraum von April bis September 2013 statt und wurde vom Projektpartner „gewitra“ durchgeführt. Die Betriebsdaten der untersuchten Anlagen sind in Tabelle 4-8 dargestellt. Die Roh- und Reingaskonzentrationen bezogen auf CH_4 und der daraus berechnete Abbau sind in Abbildung 4-28 dargestellt.

Die Materialien der im Screening betrachteten Biofilteranlagen waren zum Zeitpunkt der Messungen zwischen 2-8 Jahre alt. An zwei Anlagen waren die Biofiltermaterialien erst kurz vor der Messung im Jahr 2013 ausgetauscht worden. Die Größe der einzelnen Biofilteranlagen schwankte zwischen 50–1.300 m^3 . Die Volumenströme lagen im Bereich zwischen 3.000–85.000 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$.

Die Werte für die CH_4 -Konzentrationen im Rohgas lagen im Bereich zwischen 10-150 ppmv. Die Reingaskonzentrationen lagen mit 14–280 ppmv teilweise deutlich darüber. Die MBA Neumünster (im Screening die Nummer 8) wies eine Rohgaskonzentration von 22 ppmv auf. Nur 6 der 23 untersuchten Anlagen wiesen einen Abbau von CH_4 auf. Dieser lag bei max. 20 %, bzw. 30 $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$. Vier Anlagen (7–10) wiesen eine neutrale Abbaubilanz auf. Darunter zählte auch die MBA Neumünster. Die restlichen 13 Anlagen wiesen eine CH_4 -Bildung auf. Diese lag bei bis zu -260 %, bzw. -270 $\text{g m}^{-3} \text{d}^{-1}$. Die Höhe der CH_4 -Konzentration im Rohgas, sowie die Höhe der Volumenbelastung in Korrelation mit der Höhe der Abbauleistung war nicht signifikant im Bereich von $R = 0,18$ und $R = 0,49$.

Tabelle 4-8: Betriebsdaten der 23 Biofilteranlagen an MBA und KOA in Deutschland. Das Screening fand im Zeitraum von April bis September 2013 statt. Quelle: gewitra.

Biofilter	Baujahr	Letzte Befüllung	Material	Temp.	Filter- volumen	Volumen- strom	Volumen- belastung
				°C	m ³	m ³ h ⁻¹	m ³ m ⁻³ h ⁻¹
1	2005	2011	Holzschnitt	40	1.275	84.000	66
2	-	-	-	-	-	-	-
3	2005	2011	Holzschnitt	40	1.020	69.000	68
4	1998	2005	Holzschnitt	-	-	-	-
5	1998	2005	Holzschnitt	-	-	-	-
6	1998	2005	Holzschnitt	-	-	-	-
7	-	2010	Zweige, Äste	-	-	-	-
8	-	2010	Rindenmulch	-	-	-	-
9	1998	2005	Holzschnitt	-	-	-	-
10	1998	2005	Holzschnitt	-	-	-	-
11	1998	2005	Holzschnitt	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	14.000	-
13	-	2010	Zweige, Äste	-	-	-	-
14	1998	2005	Holzschnitt	-	-	-	-
15	-	2013	Rindenmulch	26	330	20.000	61
16	1998	2005	Holzschnitt	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	12.000	-
18	1998	2005	Holzschnitt	21	45	4.328	96
19	-	2013	Rindenmulch	27	198	20.000	101
20	1998	2005	Holzschnitt	21	45	3.560	79
21	1998	2005	Holzschnitt	21	45	4.940	110
22	1998	2005	Holzschnitt	21	45	2.735	61
23	1998	2005	Holzschnitt	21	45	3.266	73

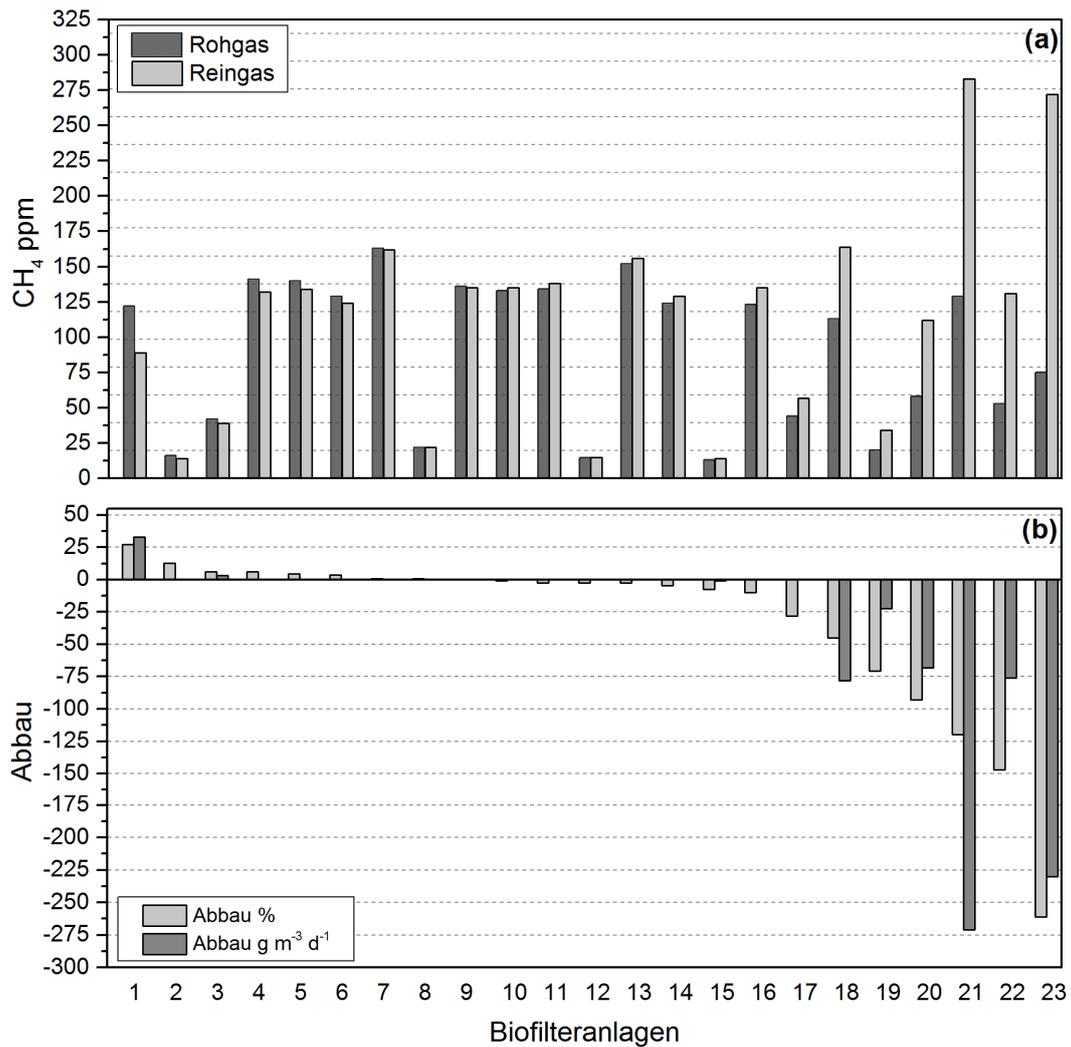


Abbildung 4-28: Screening von 23 Biofilteranlagen an MBA und KOA in Deutschland. (a) Roh- und Reingaskonzentrationen von CH₄ und (b) der berechnete CH₄-Abbau in g m⁻³ d⁻¹ und in %. Nummer 8 = MBA Neumünster. Das Screening fand im Zeitraum von April - September 2013 statt. Es handelt sich um Punktmessungen. Quelle Rohdaten: gewitra

4.9.2 Abbauleistung des Betriebsbiofilters

Zur Bestimmung der Abbauleistung des Betriebsbiofilters der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage (MBA) Neumünster wurden in einer 24-stündigen Messkampagne kontinuierlich die Roh- und Reingaskonzentrationen an CH₄ und CO₂ ermittelt. Sie sind in Abbildung 4-29 dargestellt.

Die CH₄-Konzentrationen lagen für das Rohgas im Bereich von 25 - 40 ppmv und für das Reingas im Bereich von 10-20 ppmv. Auffällig ist der Konzentrationsabfall bei ca. 0:00 von 20 auf 13 ppmv beim CH₄ (Abb. 4-29a) und von 3.500 auf 2.300 ppmv beim CO₂ (Abb. 4-29b). Vor allem im Reingasstrom ist dieses Absinken der Konzentration deutlich sichtbar. Gegen 06:00 am Morgen steigt die Konzentration dann wieder sprunghaft von 15 auf 20

ppmv beim CH_4 und von 2.300 auf 2.900 ppmv beim CO_2 an. Die Korrelation zwischen den Roh- und Reingaskonzentrationen waren sowohl beim CH_4 , als auch beim CO_2 auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant mit $R = 0,62$ (CH_4) und $R = 0,74$ (CO_2). Die Differenz zwischen den Roh- und Reingaskonzentrationen von CH_4 und CO_2 umgerechnet in % (Abb. 4-29c) zeigt einen identischen Verlauf mit einer ebenfalls auf dem Niveau von 0,01 (2-seitigen) Signifikanz bei $R = 0,98$. Auch in diesem Fall ist die Abweichung zwischen 00:00 und 06:00 durch eine höhere Differenz zwischen Roh- und Reingaskonzentrationen von 40 auf 55 % bei beiden Gasen sichtbar.

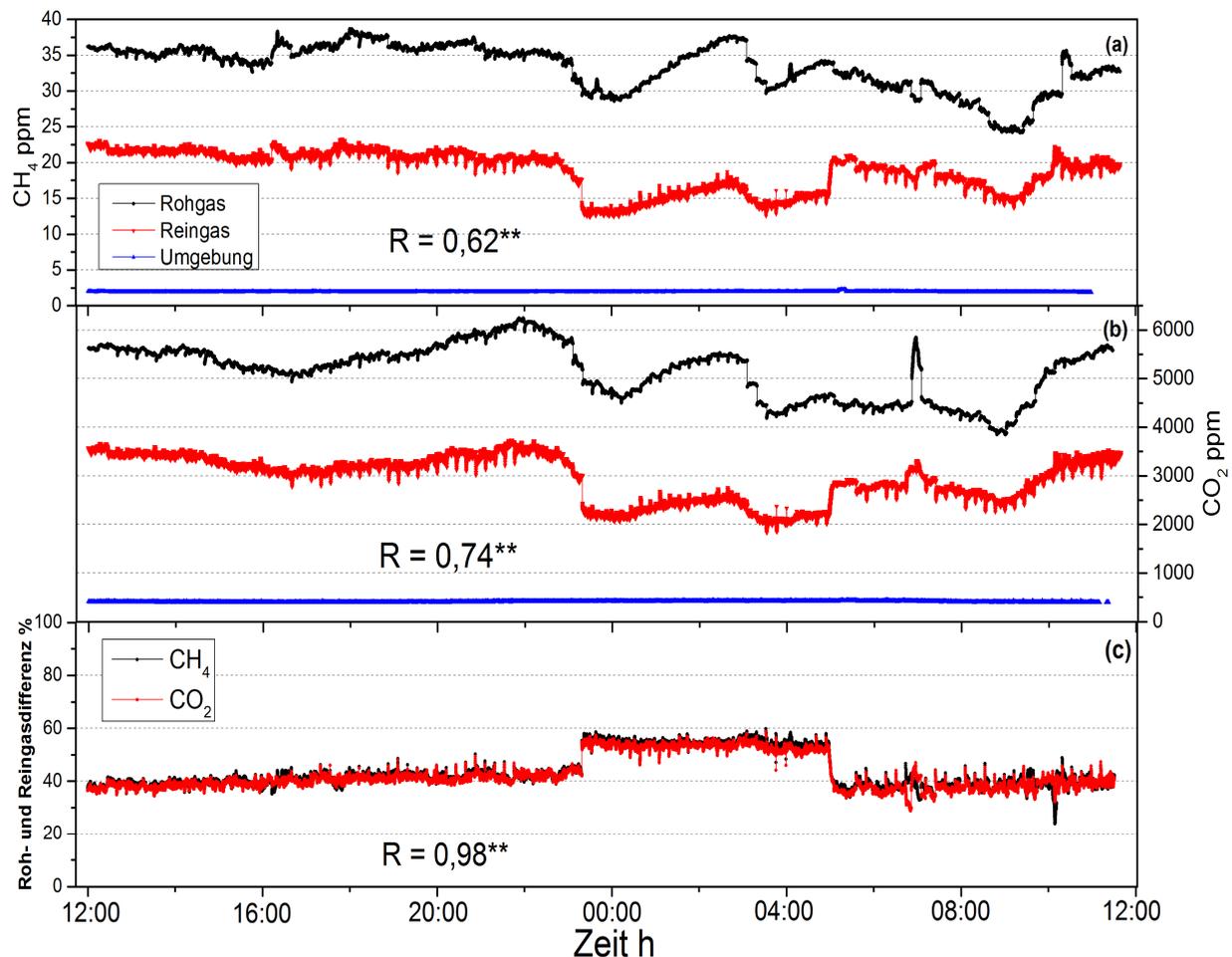


Abbildung 4-29: (a) CH_4 - und (b) CO_2 -Konzentrationen in ppmv im Roh- und Reingas, sowie der Umgebungsluft und (c) der berechnete Abbau in % der 24 h Messung am Betriebsbiofilter der MBA Neumünster vom 24.04.2014 12:00 bis 25.04.2014 12:00. Der Betriebsbiofilter hat eine Filterfläche von 225 m^2 und fasst ein Materialvolumen von 360 m^3 . Der Volumenstrom liegt in der Regel bei 10.000 – 20.000 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$. Das Biofiltermaterial befand sich zu diesem Zeitpunkt seit vier Jahren im Biofilter. R = Korrelationskoeffizient zwischen (a-b) Roh- und Reingaskonzentrationen und (c) Roh- und Reingasdifferenz CH_4 und CO_2 . ** = Die entsprechende Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

4.9.3 Abbauleistung an den IBCs

Zur Bestimmung der Abbauleistung der fünf IBCs gefüllt mit drei unterschiedlichen Materialien wurden in einer 24-stündigen Messkampagne kontinuierlich die Roh- und Reingaskonzentrationen an CH₄ und CO₂ bestimmt. Sie sind in der Abbildung 4-30 dargestellt.

Die Verläufe der CH₄-Konzentrationen der einzelnen IBCs sind sehr unterschiedlich. Die Rohgaskonzentrationen schwanken im Bereich von 4-11 ppmv. An einigen Zeitpunkten ist die Messung aufgrund von technischen Problemen gestört gewesen, weshalb die Messungen an einigen Stellen lückenhaft sind. Statistisch besteht bei den IBCs 1, 2, 4 und 5 nur eine Korrelation von $R = 0,40$ bis $R = 0,51$ zwischen den Roh- und Reingaskonzentrationen. Lediglich bei IBC 3 besteht eine signifikante Korrelation von $R = 0,76^{**}$. Die hohen Standardabweichungen erklären sich über die lange Messdauer an einem Messpunkt (Messzeitraum 3 Min; Aufzeichnungsrate 10 Sek.) und die betriebsbedingt schwankenden Volumenströme und Konzentrationen. Der Abbau bei den IBCs mit der Kiefernrinde beträgt im Schnitt für die IBC 1 und 2 bis max. 35 %, für den IBC 3 an einem Messpunkt bis 55 %. Für den IBC 4 mit den Wäscherkörpern ist an einem Messpunkt ebenfalls ein Mittelwert von 50 % Abbau zu sehen. Für den IBC 5 gefüllt mit Blähton lag der Abbau maximal bei 33 %. Statistisch ist der Abbau in keinem Fall von der Höhe der Rohgaskonzentration abhängig. Der Korrelationskoeffizient liegt im Bereich zwischen $R = 0,25$ und $R = 0,61$.

Aufgrund der oben beschriebenen technischen Probleme wurde bei der Messung des Versuchsbiofilters nur der Rohgasstrom aufgezeichnet (Abb. 4-31), es können entsprechend keine Aussagen über den Abbau stattfinden. Allerdings ist der Tagesverlauf des Rohgasstromes dem Tagesverlauf des Betriebsbiofilters sehr ähnlich, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Bedingungen in Bezug auf schwankende Konzentrationen und Volumenströme den realen Verhältnissen entsprechen und dieser Versuchsaufbau für eine Abbildung realer Verhältnisse geeignet ist.

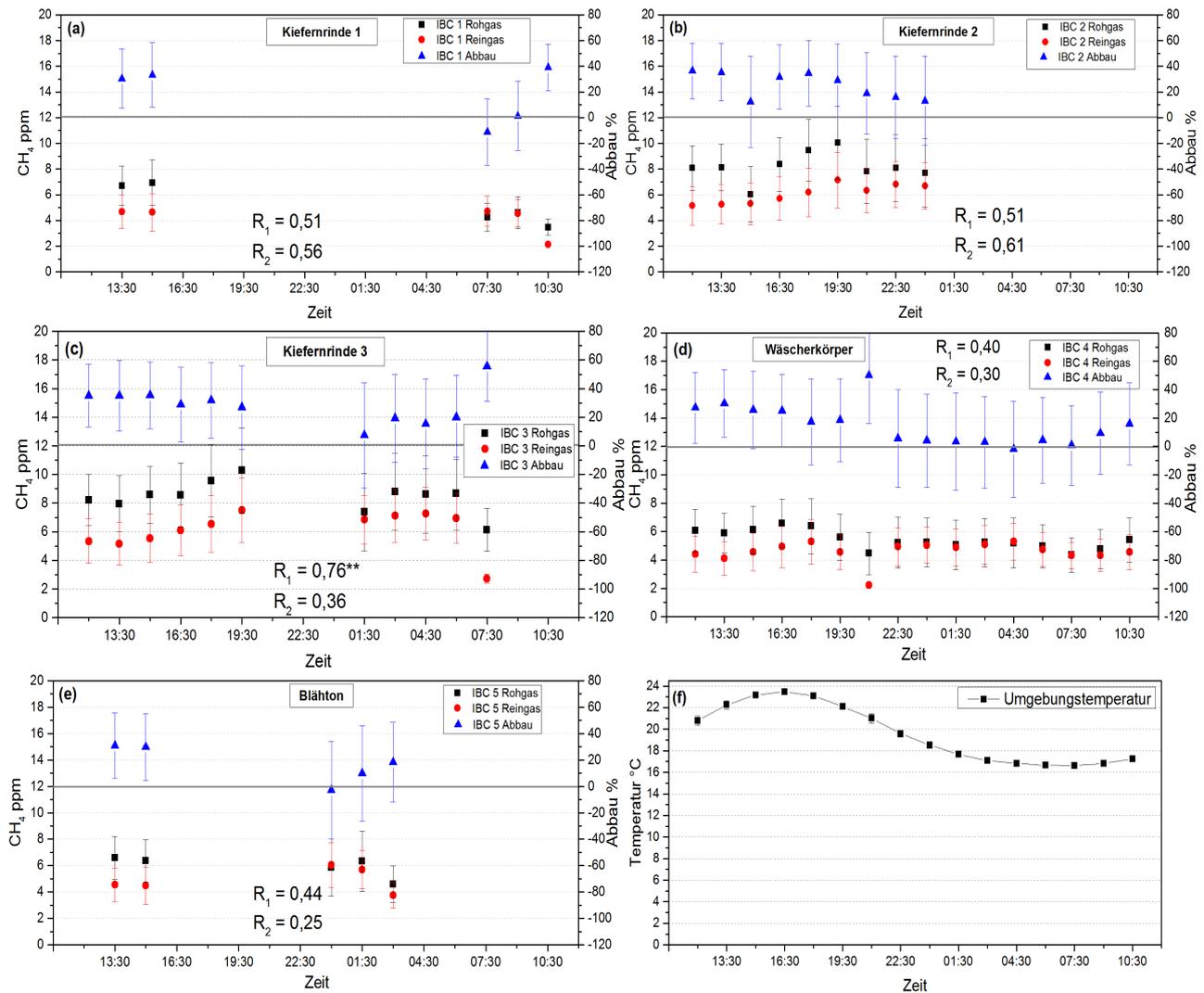


Abbildung 4-30: CH_4 -Konzentrationen in ppm im Roh- und Reingas, sowie der berechnete Abbau in % der 24 h Messung an (a-c) IBC 1 bis IBC 3 gefüllt mit Kiefernrinde, (d) IBC 4 gefüllt mit Wäscherkörpern, (e) IBC 5 gefüllt mit Blähton und (f) dem Verlauf der Umgebungstemperatur vom 22.08.2014 12:00 bis 23.08.2014 12:00. Die IBCs haben eine Filterfläche von 1 m^2 und fassen ein Materialvolumen von 1 m^3 . Der Volumenstrom liegt in der Regel bei $40\text{-}50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Das Biofiltermaterial befand sich zu diesem Zeitpunkt seit 5 Wochen in den Biofiltern. Die durchgehende Linie markiert den neutralen Abbau von 0 %. R_1 bezeichnet die Korrelation zwischen Roh- und Reingaskonzentration, R_2 die Korrelation zwischen Rohgaskonzentration und Abbau. ** = Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

An insgesamt neun Tagen wurden die pH-Werte, Leitfähigkeiten und Wassergehalte der Materialien aus den IBCs und dem Versuchsbiofilter bestimmt. Sie sind in Abbildung 4-32 dargestellt.

Zu Beginn des Versuches liegt der pH-Wert zwischen 9,7 für den Blähton und 5,3 für die Kiefernrinten. Die Wäscherkörper liegen mit 7,3 im annähernd neutralen Bereich. Auch die Leitfähigkeit ist mit 200 μS beim Blähton am höchsten. Die Kiefernrinten liegen im Bereich von 41-62 μS und die Wäscherkörper bei 19 μS . Die Wassergehalte liegen zwischen 46-68 Vol.-% bei den Kiefernrinten, 0 Vol.-% bei den Wäscherkörpern und 3 Vol.-% beim Blähton.

Im Verlauf des Versuchs nimmt der pH-Wert beim Blähton ab, bei den Kiefernrinten und auch bei den Wäscherkörpern steigt der pH-Wert leicht an. An Tag 84 liegen alle pH-Werte in einem Bereich von 5,5-6,7. Die Leitfähigkeiten aller Materialien sind im Verlauf des Versuches zurückgegangen. Am stärksten ist diese Entwicklung beim Blähton aufgetreten. Von einer maximalen Leitfähigkeit von 669 μS an Tag 8 ist sie auf 34 μS an Tag 84 gesunken. Die Kiefernrinten und die Wäscherkörper liegen in einem Bereich von 7,2-30,8 μS .

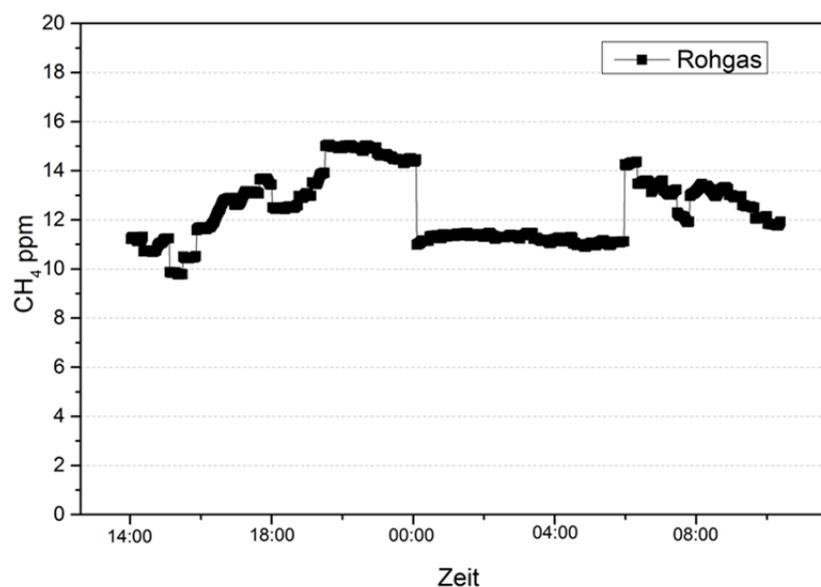


Abbildung 4-31: CH₄-Konzentration in ppmv im Rohgas der 24 h Messung am Versuchsbiofilter vom 21.08.2014 14:00 bis 22.08.2014 10:00. Der Versuchsbiofilter hat eine Filterfläche von 12,4 m² und fasst ein Materialvolumen von 11,2 m³. Der Volumenstrom liegt in der Regel bei 1000 m³ h⁻¹. Das Biofiltermaterial befand sich zu diesem Zeitpunkt seit 5 Wochen im Biofilter.

Die Wassergehalte haben sich bei den Kiefernrinten leicht erhöht. Sie liegen am Ende des Versuches zwischen 64-69 Vol.-%. Der Blähton hat seinen Wassergehalt stark erhöht und liegt bei 36 Vol.-%. Die Wäscherkörper sind in ihrem Wassergehalt bei 1 Vol.-% stagniert.

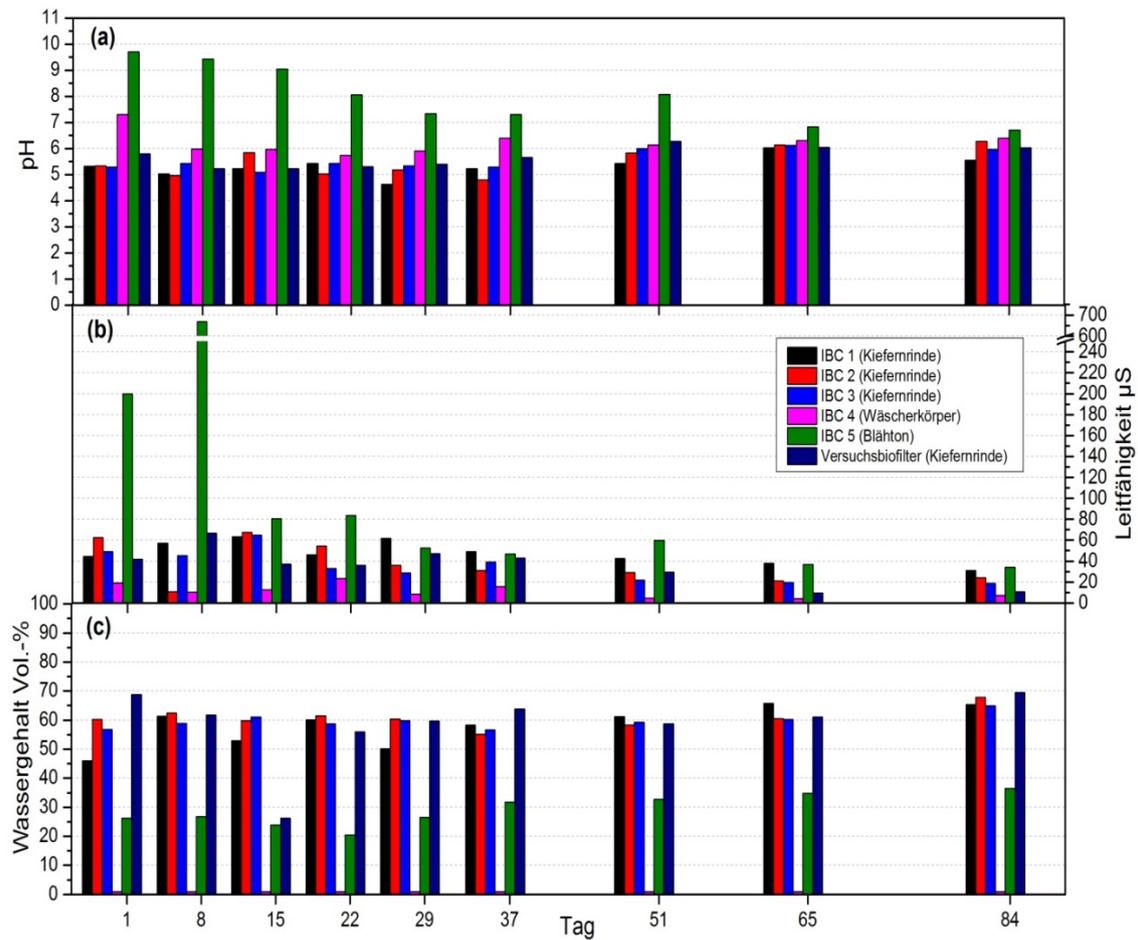


Abbildung 4-32: (a) pH, (b) Leitfähigkeit in μS und (c) Wassergehalt in Vol.-% der fünf IBCs und des Versuchsbiofilters über einen Zeitraum von insgesamt 84 Tagen. Bis Tag 37 erfolgte die Messung wöchentlich, danach im zwei Wochen Rhythmus.

5 Diskussion

5.1 Eignung verschiedener Biofiltermaterialien

Neben dem aktuellen Wissensdefizit über die mikrobielle Methanoxidation im Niedrigkonzentrationsbereich (Limbri et al., 2013) und das Verhalten von verschiedenen Treibhausgasen in Biofiltern (Van der Heyden et al., 2015) besteht das größte Hindernis bei der Umsetzung von Biofiltern zur Methan (CH₄)-Abreinigung in mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen hauptsächlich in dem Verhältnis zwischen hohen Volumenströmen (ca. 20.000–50.000 m³ h⁻¹) und begrenzten Biofilterausmaßen. Entsprechend beträgt die Verweilzeit des CH₄ im Biofilter im Schnitt nur wenige Sekunden. Die Möglichkeit zur Optimierung der Methanoxidation in Biofiltern besteht zum Einen in der Optimierung der Optionen des Prozessdesigns, wie z.B. der Auswahl des Biofiltermaterials und den Abmessungen für den Biofilter, zum Anderen in der Prozesskontrolle wie z.B. der regelmäßigen Zugabe von Nährstoffen und dem Volumenstrom (Van der Heyden et al., 2015). Da methanotrophe Bakterien sehr spezifische Anforderungen an ihr Siedlungssubstrat stellen, besteht die einzige Möglichkeit einer Erhöhung der Effektivität der mikrobiellen Methanoxidation entsprechend in der Optimierung der Biofiltermaterialien oder den Einsatz von optimierten CH₄-Oxidationskulturen. Mögliche Ansatzpunkte beziehen sich dabei auf Eigenschaften wie die Porenraumstruktur, die Verfügbarkeit von Nährstoffen oder die Stabilität gegenüber biologischem Abbau oder auch den Kosten für das Material (Cohen, 2001, Akdeniz et al., 2011).

5.1.1 Analyse der verschiedenen Materialeigenschaften

Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften diene der Beurteilung des Luft- und Wasserhaushaltes der Materialien. Die Porenvolumen aller Materialien außer den „alten“ organischen Materialien ist mit weit über 50 % generell als gut anzusehen. Eine hohe Porosität erhöht auch die spezifische Oberfläche eines Materials und somit eine erhöhte Adsorptionsfläche für die Bakterien und die Ausbildung eines Biofilms (Cohen, 2001, Ganendra et al., 2015b). Bei den naturnahen und technischen Materialien, insbesondere bei den unter hoher Temperatur aufgeblähten Materialien Lava- und Blähtonbruch und Glafoam,

ist diese spezifische Oberfläche aufgrund der hohen Porosität am ehesten gegeben. Die technischen Materialien lassen sich spezifisch an die Anforderungen der jeweiligen Biofilter-Systeme anpassen und der Struktur dieser Materialien sind technisch kaum Grenzen gesetzt. Avalos Ramirez et al. (2012b) und Gómez-Cuervo et al. (2017) verwendeten Polypropylen-Sphären und Polyurethan-Schaum mit einem Porenvolumen von 90 %. Bei einem Vergleich von einem organischem Material (Kiefernrinde) mit einem anorganischen Material (Lava-Bruch) fanden Akdeniz et al. (2011) keine nennenswerten Unterschiede in Bezug auf das Porenvolumen. Beide Materialien wiesen mit 68 % und 65 % Werte in einem ähnlichen Bereich wie in dieser Arbeit auf. Das Porenvolumen allein kann entsprechend nicht als Faktor für die Eignung einer bestimmten Materialgruppe herangezogen werden.

Die über fünf Jahre im Biofilter eingesetzten „alten“ organischen Materialien zeigten deutlich höhere Korn- und Schüttdichten bei etwa gleich großen Trockenrohddichten im Vergleich zu den „neuen“ organischen Materialien. Dieses lässt, bei etwa gleich bleibendem Porenanteil, eher auf eine Vernässung der Materialien schließen und nur zu einem geringen Abbau der Organik mit einhergehender Vererdung des Materials. Trotz der im Vergleich teilweise höheren Trockenroh- und Schüttdichten der naturnahen Materialien haben diese den Vorteil, dass sie langfristig stabiler sind. Aufgrund der fehlenden Organik kann kein mikrobieller Abbau stattfinden (z.B. Kibazohi et al., 2004) und daraus resultierend ist eine kontinuierliche Setzung des Materials durch biologischen Abbau mit einhergehenden Druckverlusten nicht zu erwarten.

Die Messung des Wassergehaltes und der Wasserhaltekapazität ermöglicht die Beurteilung der Wasserverfügbarkeit als Voraussetzung für den biologischen Prozess der CH_4 -Abreinigung in belüfteten („trockenen“) Systemen wie den Biofiltern. Obwohl nicht der Wassergehalt des Materials, sondern die vorhandene Luftkapazität die CH_4 -Oxidationsleistung ausschlaggebend beeinflusst (Gebert et al., 2003, Scheutz et al., 2009), wird die maximale Oxidationsrate im Bereich mittig zwischen permanentem Welkepunkt und Wassersättigung beschrieben (z.B. Park et al., 2002). Ist der Wassergehalt zu niedrig, so können die physikalischen Zellfunktionen nicht aufrechterhalten werden (Bender&Conrad, 1995b).

Bei den naturnahen und technischen Materialien sind die Wasserhaltekapazitäten generell als zu gering einzustufen. Die einzige Ausnahme bildete hier das Perlit. Bei den organischen Materialien zeigen zumindest im frischen Zustand die Materialien Kiefernrinde und Wurzelholz ein hohes Wasserhaltevermögen. Trotz der im Vergleich zu den „frischen“

organischen Materialien deutlich geringeren Wasserhaltekapazität der „alten“ organischen Materialien sind diese dennoch besser zu bewerten als die naturnahen und technischen Materialien. Akdeniz et al. (2011) fand ebenfalls gravierenden Unterschiede bezüglich der Wasseraufnahmefähigkeit von Kiefernrinde und Lavabruch in Säulen-Versuchen, die mit Werten zwischen 2,8-32,8 % mit den Werten aus dieser Arbeit vergleichbar sind. Trotz der großen Unterschiede spielt die Höhe der Wasserhaltekapazität für die CH₄-Oxidationsleistung in Biofiltern von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen nur eine untergeordnete Rolle. Durch die wassergesättigte Abluft wird ein Austrocknen des Materials und des darauf befindlichen Biofilms ausgeschlossen. Im Falle einer betriebsbedingten Abschaltung der Belüftung des Biofilters z.B. für Reparatur- und Wartungsarbeiten ist aber aufgrund der sehr niedrigen Wasserhaltekapazitäten bei den naturnahen und technischen Materialien die Gefahr der Austrocknung gegeben. Zusätzlich fanden Park et al. (2008) bei Biofiltersystemen basierend auf Bodenmaterialien die besten Abbauleistungen unter variierenden Feuchtigkeitsgehalten und Temperaturen immer in einem bestimmten Temperaturbereich zwischen 25–35 °C, solange der Wassergehalt des Materials nicht unter 5 % fiel. Ist der Wassergehalt zu niedrig, so können die physikalischen Zellfunktionen nicht aufrechterhalten werden (Bender&Conrad, 1995b). Der Wassergehalt des Materials spielt entsprechend eine untergeordnete Rolle, solange er hoch genug ist.

Die chemischen Eigenschaften der Biofiltermaterialien beeinflussen vor allem das Wachstum der methanotrophen Bakterien im Biofilter. Dazu gehören unter anderem der pH-Wert, der Salzgehalt und die Verfügbarkeit von Nährstoffen (z.B. Cohen, 2001, Scheutz et al., 2009, Van der Heyden et al., 2015). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass es zwischen den organischen und naturnahen bzw. technogenen Materialien große Unterschiede in Bezug auf den pH-Wert gibt. Dabei lagen die organischen Materialien in einem sauren Bereich zwischen 4,5-6, die naturnahen Materialien in einem alkalischen Bereich zwischen 7,7-11 und die technogenen Materialien lagen mit 6,1 und 8,2 sowohl im sauren wie auch leicht alkalischen Bereich. Für methanotrophe Bakterien ist in der Literatur (z.B. Hanson&Hanson, 1996a) ein pH-Bereich von 5-8,5 angegeben. Die Stoffwechselaktivität wird außerhalb des angepassten pH-Bereiches durch die Hemmung der Nährstofffreisetzung aus dem Material stark eingeschränkt oder fällt durch Zerstörung der Zellmembranen komplett aus. Einige Autoren berichten über Veränderungen des pH-Wertes in Säulenversuchen mit dem Trend zu saureren pH-Werten bedingt durch die Lösung von prozessgeneriertem CO₂ in der wässrigen Phase (Scheutz et al., 2009; Chi et al., 2012a). Bei Blähton ist es bekannt, dass der pH-Wert im

Laufe der Betriebszeit im Biofilter deutlich absinkt. In Gebert, 2004 fiel der pH-Wert von Blähton innerhalb von zwei Jahren von 10 auf 7. In dieser Arbeit wurde ein Ausgangs-pH von 8,3 nachgewiesen. Bei einem zu erwartenden Absinken des pH-Wertes in derselben Größenordnung wie bei Gebert, 2004 wäre mit 5,3 noch immer ein pH-Bereich innerhalb des von Hanson&Hanson (1996a) als optimal angesehen Bereichs zu erwarten.

Die organischen Materialien weisen bereits von Anfang an saure pH-Werte auf und haben den Vorteil, dass sie auch langfristig in diesem Bereich stabil bleiben. Die Adaption der methanotrophen Bakterien wird entsprechend nicht durch sich verändernde pH-Bereiche erschwert. Selbst bei deutlich saureren pH-Werten von nur 3,7-3,2 fanden Syed et al. (2016b) einen hohen und langfristig stabilen CH_4 -Abbau bei einem Gemisch aus Bodenmaterial (Andisol) und Perlit.

Die sehr hohen pH-Werte der naturnahen Materialien leiten sich aus dem hohen Calciumanteil einiger Materialien wie den Austernschalen oder dem Glafoam ab. Je nach Material- und Habitatart können die optimalen pH-Bereiche zwar schwanken, es werden aber wie oben beschrieben tendenziell etwas saure pH-Bereiche bevorzugt. Diese naturnahen Materialien sind daher nicht als Filtermaterial für die Oxidation von CH_4 geeignet.

Die technischen Materialien liegen im von Hanson&Hanson (1996a) als optimal beschriebenen pH-Bereich und können, bezogen auf diesen Faktor, als geeignet angesehen werden.

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für den Gesamtgehalt an gelösten Ionen in der wässrigen Phase eines Systems. Die Leitfähigkeiten der in dieser Arbeit getesteten Materialien liegt mit einer Ausnahme mit 8-315 $\mu\text{S cm}^{-1}$ in einem optimalen Bereich. Ein Salzgehalt von mehr als 380 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (im Extrakt 1:10 bei 25 °C) gilt nach VDLUFA (1991) als nicht mehr pflanzenverträglich. Je höher die Leitfähigkeiten, desto höher auch das osmotische Potential. Übersteigt das osmotische Potential der wässrigen Phase in einem Biofilter das osmotische Potential der physiologischen Strukturen der Mikroorganismen, so wird den Zellen Wasser entzogen und die Stoffwechselaktivität wird stark eingeschränkt. Im Extremfall sterben die Mikroorganismen ab. Der Kokosfasermix hat mit 600 $\mu\text{S cm}^{-1}$ eine als sehr hoch einzustufende Leitfähigkeit, die den nach VDLUFA (1991) angegebenen Grenzwert deutlich übersteigt. Dies kann auf den im Mix enthaltenen Torf zurückzuführen sein. Versuche mit Methanoxidanten auf Biofiltermaterialien ergaben aber eine deutlich höhere Anpassung an Salzgehalte von bis zu 6000 $\mu\text{S cm}^{-1}$ ohne Aktivitätsverluste (Gebert, 2004).

Die Verfügbarkeit von Nährstoffen beeinflusst das Wachstum und die Aktivität der methanotrophen Bakterien. Die Kenntnis über die Nährstoffzusammensetzung der Filtermaterialien und deren Freisetzung im Filterwasser zur Verfügbarkeit für die Bakterien ist wichtig, um die Notwendigkeit der Zugabe von Nährstoffen zur Verbesserung der Oxidationsaktivitäten zu prüfen. Ist die Menge an verfügbaren Nährstoffen groß genug, so spielt die Art des Filtermaterials keine Rolle mehr. Kibazohi et al., 2004 untersuchten dazu ein Gemisch aus Torf und Perlit im Vergleich zu reinem Torf für den Abbau von Hexan bei unterschiedlich hohen Nährstoffversorgungen. Unter der dauerhaft intensiven Zugabe von Nährstoffen ließen sich zwischen den beiden Vergleichsgruppen keine Unterschiede im Abbauverhalten feststellen, jedoch sind die Materialien bereits innerhalb der ersten 46 Tage nach Versuchsbeginn durch clogging infolge intensiven Bakterienwachstums deutlich in Ihrer Funktion beeinträchtigt worden.

Die Menge an Nährstoffen im Eluat im Vergleich zu der Menge an Nährstoffen im Feststoff gibt einen Anhaltspunkt über die Anfälligkeit gegenüber Auswaschungen der Nährstoffe aus den Materialien. Ist die Menge an verfügbaren Nährstoffen für die Mikroorganismen zu gering, kann ein ausreichendes Wachstum und damit einhergehend eine optimale Methanoxidationsleistung nicht gewährleistet werden. Eine zu starke Löslichkeit von Nährstoffen macht das Material anfällig gegenüber Auswaschungen. Dies führt langfristig zu Nährstoffverlusten und somit zum Absterben der Bakterienpopulation.

Kohlenstoff (C) und Stickstoff (N) sind die beiden wichtigsten Makronährstoffe. Das C/N-Verhältnis ist ein gängiger Indikator der Stickstoffverfügbarkeit für die Mikroorganismen. Generell gilt, je kleiner der Wert, desto enger ist das Verhältnis der beiden Stoffe zueinander und entsprechend höher ist die N-Verfügbarkeit. Bei der Zersetzung organischen Materials wird CO₂ freigesetzt und N in die mikrobielle Biomasse eingebaut. Hölzer und Holzrinden werden allgemein mit einem C/N-Verhältnis zwischen 200-650 angegeben. Nach dieser Einschätzung liegen auch die „neuen“ organischen Materialien im unteren Bereich. Dennoch gilt für Mikroorganismen ein C/N-Verhältnis von > 25 bereits als negative Beeinträchtigung der Stoffwechselprozesse. Die naturnahen Materialien liegen mit 3-102 deutlich niedriger und sind somit in dieser Hinsicht zu bevorzugen.

Calcium (Ca) spielt eine wichtige Rolle bei verschiedenen zellinternen Prozessen wie z.B. der Aufrechterhaltung der Zellstrukturen, der Zellbeweglichkeit (Motilität), der Zellteilung und der Genexpression (Dominguez, 2004). Da die Austernschalen zu mehr als 36 % aus Calciumkarbonat (CaCO₃) bestehen (Liu et al., 2010), fällt der Feststoffgehalt dieses Materials ca. um den Faktor 380 höher aus als bei den anderen Materialien. Da dieses

Calciumcarbonat sehr fest gebunden ist, werden die Ca-Ionen nur sehr langsam und im Vergleich zum Feststoffgehalt nur in sehr geringer Menge ($0,03-1,20 \text{ mg L}^{-1}$) an das Eluat abgegeben. Austernschalen wurden bislang hauptsächlich in Biofiltern zur N-Reduzierung eingesetzt (z.B. Li, 2001; Xiong et al., 2002; Lu et al., 2010). Aufgrund ihrer hohen Pufferkapazität im alkalinen Bereich sind sie für Nitrifikationsprozesse gut (Xiong&Ye, 2006), aufgrund des hohen pH-Wertes jedoch für methanotrophe Prozesse weniger gut geeignet (Hanson&Hanson, 1996b). Die technischen Materialien geben nur sehr wenig Ca-Ionen an das Eluat ab. Hier gilt allerdings in Zukunft zu klären, inwieweit dies langfristig geschieht, oder ob es sich nur um die Lösung einer oberflächlichen Beschichtung auf den Materialien handelt. Alle Eluatgehalte lagen unter dem Wert von normalem Leitungswasser mit ca. 30 mg L^{-1} und sind entsprechend als niedrig einzustufen.

Generell zeigen die Ergebnisse, dass aus einem hohen Nährstoffgehalte im Feststoff nicht zwingend auch eine hohe Nährstoffverfügbarkeit für die Bakterien folgt. Gerade bei den „alten“ organischen Materialien waren die Feststoffgehalte oft hoch, bei gleichzeitig sehr geringer Abgabe der Nährstoffe an das Eluat. Die Eluat-Gehalte der „neuen“ organischen Materialien waren in diesen Fällen oft deutlich höher (z.B. Ca, K, Mg, Fe, Cu, Mn). Bei längeren Standzeiten von derzeit mehr als fünf Jahren muss entsprechend mit einer im Laufe der Zeit deutlich herabgesetzte Nährstoffverfügbarkeit gerechnet werden. Die regelmäßige Zugabe einer Nährstofflösung oder das frühzeitige Austauschen des Biofiltermaterials können hier als Lösungsansatz aufgezeigt werden.

Die biologischen Eigenschaften geben einen Aufschluss über die Basalatemungsaktivität und die Quantität der mikrobiellen Biomasse sowie die Abbaubarkeit der Filtermaterialien. Diese wurden nur bei den organischen Materialien getestet. Die mittlere Atmungsrate der Mikroorganismen während der ersten 24 Stunden wird als Basalatmung bezeichnet. Sie gibt einen Aufschluss über die natürlich vorkommende metabolische Aktivität von Mikroorganismen auf den einzelnen Materialien. Die mikrobielle Biomasse beschreibt allgemein den Belebtheits- und Aktivitätszustand eines Systems oder auch die Menge an Mikroorganismen innerhalb einer Probe und spielt bei der Strukturstabilität des Biofiltermaterials eine Rolle. Die biologische Abbaubarkeit ist ein Maß für die Langzeitstabilität eines organischen Materials. Die langfristige Aufrechterhaltung der Gaspermeabilität des Filtermaterials ist nur bei einer Resistenz gegenüber mikrobiellem Abbau gegeben.

Als nicht mikrobiologisch aktiv gelten Proben mit einer Atmungsrate von $< 0,4 \text{ mg O}_2 \text{ 100 g}^{-1} \text{ d}^{-1}$ (Alef, 1994). Fast alle „alten“ organischen Materialien fallen unter

diesen Grenzwert. Lediglich die „alten“ Materialien der Anlagen Wiefels und Bassum zeigten deutlich höhere Atmungsaktivitäten. Bei den „frischen“ organischen Materialien liegt lediglich die Kiefernrinde im selben Bereich. Generell ist das Vorhandensein von mikrobieller Aktivität aufgrund der geringeren Arbeits-, Kosten- und Überwachungsintensität als vorteilhaft einzustufen, allerdings wird beim Prozess der Atmung neben dem O₂-Verbrauch auch CO₂ produziert. Da es sich beim CO₂ ebenfalls um ein Treibhausgas handelt und neben dem CH₄ auch die Gesamt-Treibhausgasbilanz eines Biofilters betrachtet werden kann, sind die anorganischen Materialien aufgrund der fehlenden Organik und entsprechend nicht vorhandenen Atmungsaktivität diesbezüglich ebenfalls als vorteilhaft einzustufen (z.B. Ganendra et al., 2015b). CO₂ wird hier lediglich durch die Oxidation des CH₄ durch die Mikroorganismen freigesetzt.

Anhand der biologische Abbaubarkeit zeigt sich, dass alle organischen Materialien für den langfristigen Einsatz im Biofilter geeignet wären. Der in der Deponieverordnung von 2009 vorgeschriebene Wert von 5 mg O₂ gTS⁻¹ wird bei allen Materialien deutlich unterschritten. Die sehr niedrigen Werte sind zwar positiv für die Langzeitstabilität, können aber auch negativ gewertet werden, da viele der in den Materialien enthaltenen Nährstoffe erst durch den Abbau der organischen Substanz freigesetzt werden. Die niedrigen Nährstoffgehalte, gemessen in den Eluaten der „alten“ organischen Materialien bestätigen dies ebenfalls. Die Tatsache, dass bei den „alten“ Materialien, Wiefels und Bassum die mikrobielle Biomasse sehr hoch ist, bei gleichzeitig sehr niedriger Abbaubarkeit und Nährstoff-Verfügbarkeit legt den Schluss nahe, dass die von den Mikroorganismen benötigten Nährstoffe nicht ausschließlich aus den Biofiltermaterialien stammen, sondern über die belastete Abluft mit in den Filter eingetragen werden. Eine zweite Theorie liegt in der Anpassung der Bakterien an diese niedrige Nährstoffverfügbarkeit. Die Ergebnisse geben einen Aufschluss über die generelle mikrobiologische Aktivität auf den Materialien. Ob es sich bei diesen Mikroorganismen auch um methanotrophe Bakterien handelt zeigen die Ergebnisse der Zellzahlbestimmung der CH₄-Oxidanten. Sie zeigen eine 100-10⁸mal höhere Zahl an Methanoxidanten bei den „alten“ organischen Materialien. Entsprechend konnte eine Anreicherung von methanotrophen Bakterien unter Zugabe des Substrates CH₄ auf diesen Materialien stattfinden. Innerhalb dieser Gruppe zeigte erneut die MBA Wiefels die höchste Abundanz an methanotrophen Bakterien.

Neben den reinen Materialeigenschaften müssen ökologische und ökonomische Eigenschaften bei der Wahl geeigneter Filtermaterialien berücksichtigt werden. Die Materialien sollten idealerweise schnell, günstig und in großen Mengen verfügbar sein, wenig kosten und nach

dem Einsatz im Biofilter ebenfalls möglichst günstig entsorgt werden können. Um Ressourcen zu sparen sollten Aspekte der Nachhaltigkeit ebenfalls im Vordergrund stehen.

Die Gruppe der organischen Materialien besteht vor allem aus verschiedenen Holzarten. Diese fallen in hohem Umfang als „Abfall“ aus verschiedenen Prozessen an und sind somit ökonomisch effizient. Die Kokosfasern und das Xylit fallen aus anderen Prozessen ebenfalls als Abfallprodukt an, jedoch sind das Xylit und auch der im Kokosfaser-Mix enthaltene Torf Produkte aus nicht nachhaltigen Abbauprozessen natürlicher Ressourcen, in diesem Fall der Torf- und Kohleabbau.

Die Gruppe der naturnahen Materialien besteht unter anderem aus den drei Gesteinsarten Lavabruch, Blähtonbruch und Perlit. Vor allem Blähton- und Lavabruch sind überregional und in großen Mengen leicht erhältlich, sodass keine hohen Kosten anfallen. Neben den Gesteinen wurden Austernschalen, Biokohle und Glafoam getestet. Glafoam ist ein halbertechnisches Material, da es aus den Komponenten Muschelkalk und recyceltem Glas künstlich hergestellt wird. Der enthaltene Muschelkalk unterstützt die Stabilisierung des pH-Milieus und die Porenraumstruktur ist spezifisch den Anforderungen von Filtersystemen angepasst. Die Anwendung erfolgte bislang im Aquaristikbereich zur Wasserfiltration, die Verfügbarkeit in großen Mengen ist daher problematisch und als kostenintensiv anzusehen.

Die Gruppe der technischen Materialien besteht aus den Kunststoffen Biochips und (HDPE) Biocarrier. Sie sind über einen sehr langen Zeitraum im Biofilter anwendbar, da sie nicht biologisch abbaubar sind. Die Porenstruktur und die Korngröße der einzelnen Elemente kann individuell angefertigt werden. Nachteilig sind die schlechte Recycling-Fähigkeit des Materials nach Gebrauch im Biofilter und die regelmäßig benötigte Zugabe von Nährstoffen, da diese auf dem Material nicht vorhanden sind und den Bakterien die Nahrungsgrundlage fehlt.

Für die Wahl eines geeigneten Biofiltermaterials ist eine Abstufung der Prioritäten der einzelnen Eigenschaften unumgänglich. An den Ergebnissen dieser Arbeit ist zu sehen, dass die anorganischen Materialien im Vergleich mit den organischen Materialien im Bereich der physikalischen und biologischen Eigenschaften viele Vorteile besitzen. Jedoch werden sowohl bei den chemischen, als auch bei den ökologischen, ökonomischen und nachhaltigen Eigenschaften deutliche Nachteile sichtbar. So bedarf es bei diesen Materialien einer intensiveren Betreuung durch die regelmäßige bis ständige Zugabe von Nährstoffen, sowie der geeigneten methanotrophen Bakterien. Dies steigert vor allem die Kostenintensität dieser Materialien. Im Falle eines Ausfalls des Biofiltersystems trocknen diese Materialien schnell

aus und die vorhandenen Mikroorganismen sterben ab. Andererseits sind diese Materialien aufgrund der genau zu bestimmenden Konzentration an Nährstoffen und Bakterien besser zu kontrollieren und schneller an sich verändernde Bedingungen (z.B. Jahreszeiten, veränderte Volumenströme) anzupassen. Eine konstant hohe Qualität der Methanoxidation kann entsprechend einfacher erhalten bleiben.

Die Wahl der Priorisierung wird aufgrund der ausgeglichenen Verteilung der Vor- und Nachteile zwischen organischen und anorganischen Materialien voraussichtlich aufgrund der tatsächlichen Abbauleistung der einzelnen Materialien fallen. Aufgrund der Ergebnisse aus den Materialanalysen wird jedoch in jedem Fall die Verwendung eines Materialgemisches aus jeweils mindestens einem anorganischen und naturnah/technischen Material empfohlen.

5.2 Methanoxidationsaktivitäten in Batch-Versuchen

Um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Abbauleistung der einzelnen Materialien zu untersuchen wurden mittels kleinskaliger Laborversuche, sogenannten Batch-Versuchen, im abgeschlossenen System unter kontrollierten Bedingungen die Einflüsse dieser Parameter untersucht. Die Aufhebung der Stoffwechsellimitierung, bezogen auf alle anderen die CH_4 -Oxidation beeinflussenden Faktoren, gibt einen Aufschluss über die maximal mögliche, somit potentielle, CH_4 -Oxidationsaktivität der methanotrophen Bakterien. Zu den wichtigsten prozesssteuernden Faktoren zählen neben der Materialfeuchte und der Versorgung mit Nährstoffen vor allem die Temperatur und die Substrat-Konzentration. Diese Faktoren beeinflussen die Zusammensetzung der methanotrophen Bakterienpopulation und damit auch deren Umsatzkapazität, da die unterschiedlichen Enzymsysteme (lösliche sMMO und parikuläre pMMO) hinsichtlich ihrer kinetischen Parameter variieren (Knief, 2015).

Die organischen Materialien Kiefernrinde und Kokosschale, die naturnahen Materialien Blähton und Biokohle sowie das technische Material HDPE-Carrier wurden für die Batch-Versuche ausgewählt. Voruntersuchungen (Burmeister, 2015; Ruffert, 2014) zeigten keine nennenswerten CH_4 -Oxidationsaktivitäten der unbeimpften Materialien. Erst durch eine Beimpfung mit der Anreicherungskultur aus einem methanoxidierenden Biofilter (MBA Wiefels) und zweier methanotropher Reinkulturen (*Methylocystis parvus* und *Methylosinus sporium*) wurde ein CH_4 -Abbau erzielt. Dabei zeigten die Versuchsansätze mit der Anreicherungskultur bessere CH_4 -Abbauraten als die mit den Reinkulturen. Entsprechend wurden in den dieser Arbeit zugrundeliegenden Versuchen die Materialien mit der Anreicherungskultur beimpft und der erforderliche Wassergehalt mit flüssigem Nitrat-

Mineralsalz-Medium (NMS) eingestellt. Die Zusammensetzung dieses Mediums orientiert sich an der nach Whittenbury et al. (1970) entwickelten Zusammensetzung für CH₄-Oxidanten. Die Zusammensetzung dieses NMS-Mediums stellte sich in weiteren Voruntersuchungen (Schumüller, 2015) als optimal für die verwendete Anreicherungskultur heraus. Durch die Zugabe der Anreicherungskultur und des NMS-Mediums wurde entsprechend sichergestellt, dass die Variabilität in den potentiellen CH₄-Oxidationsaktivitäten alleinig auf der Adaption der Bakterienpopulation an den jeweils getesteten Faktor zurückzuführen ist.

5.2.1 Einfluss der Temperatur

Die Reaktionsgeschwindigkeit biochemischer Prozesse ist grundsätzlich temperaturbeeinflusst (z.B. Mohanty et al., 2007). Das Absenken der Aktivierungsenergie bei höheren Temperaturen führt zu einer Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dem entgegen wirkt aber die geringe Löslichkeit von CH₄ mit zunehmender Temperatur (Rocha-Rios et al., 2009, García-Aguilar et al., 2011, Avalos Ramirez et al., 2012a, Avalos Ramirez et al., 2012b). Die Reduktion der biologischen Aktivität mit abnehmender Temperatur spielt aber eine weitaus größere Rolle (Hernández et al., 2015). Es gibt zudem Vermutungen, dass die Abhängigkeit der CH₄-Oxidation von der Temperatur in Systemen mit niedrigen CH₄-Konzentrationen wie den Biofiltern höher ist, als in Systemen mit höheren CH₄-Konzentrationen (King&Adamsen, 1992, De Visscher et al., 2001). Es gibt außerdem Hinweise darauf, dass sich methanotrophe Populationen an Temperaturschwankungen anpassen können. Das Temperaturspektrum einer bei 10 °C angezogenen Kultur zeigte bei Gebert (2004) ein deutlich in Richtung geringerer Temperaturen verschobenes Optimum der CH₄-Oxidationsraten im Vergleich zur derselben Kultur, angezogen bei 28 °C.

Obwohl viele Autoren bereits CH₄-Oxidation bei Temperaturen von 1-2 °C nachgewiesen haben (z.B. Priemé&Christensen, 1997, Christophersen et al., 2000, Scheutz&Kjeldsen, 2004, Einola et al., 2007), sind die meisten methanotrophen Bakterien mesophil und die optimalen Temperaturen liegen im Bereich zwischen 25-35 °C (Hanson&Hanson, 1996a). Innerhalb des Biofiltersystems einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage können die Temperaturen im Jahresverlauf zwischen 20-45 °C schwanken. Der Einfluss des Faktors Temperatur wurde entsprechend dieser natürlich vorkommenden Spannbreite bei 18, 23 und 35° C untersucht. Bei allen Versuchsansätzen wurde eine CH₄-Konzentration von ca. 700 ppm im Kopfraum der Inkubationsgefäße angesetzt.

Alle fünf getesteten Materialien zeigten sehr geringe initiale CH₄-Abbauaktivitäten. Nach vier Wochen Inkubationszeit wiesen der Blähton und die HDPE-Carrier als einzige einen CH₄-Abbau auf. Die Höhe der Temperatur hatte bei beiden Materialien einen deutlichen Einfluss auf die Höhe des CH₄-Abbaus. Bei niedrigeren Temperaturen wurden höhere Oxidationsraten erreicht. Die Aktivitäten nahmen, konträr zu den Angaben aus der Literatur (z.B. Visvanathan et al., 1999, Park et al., 2008), mit zunehmender Temperatur ab. In anderen Biofiltersystemen wie z.B. Deponieabdeckungen wurden die höchsten CH₄-Oxidationsaktivitäten im Temperaturbereich zwischen 22–25 °C gefunden (Moon et al., 2010, Spokas&Bogner, 2011). Die Aktivitäten nahmen unter und oberhalb dieser Bereiche drastisch um bis zu 50 % ab. In einem Biofilter mit anorganischem Filtermaterial wurde der optimale Temperaturbereich auch bei höheren Temperaturen im Bereich von 31–34 °C beschrieben (Menard et al., 2011). Die Temperatur in mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen kann in den Sommermonaten weit über 40 °C erreichen (Hettiarachchi et al., 2011). Bei diesen Temperaturen wurde in Laborversuchen keinerlei CH₄-Oxidation mehr nachgewiesen (Mohanty et al., 2007). Es scheint von daher unumgänglich die in den Biofilter einströmende Abluft während dieser Zeit deutlich herunterzukühlen. Dies bedeutet entsprechend einen höheren Kostenaufwand und die Einsparung der CH₄-Emissionen durch die verbesserte Abbauleistung des Biofilters ist den erhöhten Emissionen durch den Einsatz von Energie für die Kühlung der Abluft entgegenzusetzen.

Die Materialien Kiefernrinde, Kokosshale und Bio-Kohle zeigten in allen Temperaturansätzen nur einen geringen CH₄-Abbau bzw. teilweise eine CH₄-Bildung. Vor allem in Bezug auf die Bio-Kohle stehen die Ergebnisse dieser Arbeit im Gegensatz zu den Ergebnissen aus der Literatur. Aufgrund der erhöhten Oberfläche, der aufgrund der Struktur erhöhten Porosität des Material (-gemisches) und der erhöhten Wasserhaltekapazität wurde bislang ein weitestgehend positiver Effekt auf die CH₄-Oxidation festgestellt (z.B. Reddy et al., 2014a, b, Sadasivam&Reddy, 2015, Syed et al., 2016a). Teilweise konnte eine Abbaurate von durchschnittlich 80 % durch die Zugabe von Bio-Kohle erzielt werden (Syed et al., 2016a). Auch die Kiefernrinde erzielte in vielen Studien aufgrund der hohen Porosität, der Langlebigkeit des Materials und der geringen Anfälligkeit gegenüber Druckverlusten positive Effekte auf die CH₄-Oxidation (z.B. Du Plessis et al., 2003, Kevin et al., 2009, Akdeniz et al., 2011).

Bei der Verlängerung der Inkubationszeit auf 12 Wochen zeigten die beiden Materialien Blähton und HDPE-Carrier starke Einbrüche in den Oxidationsaktivitäten. Wahrscheinlich ist ein Verbrauch der durch die limitierte Zugabe des NMS-Mediums zugegebenen Nährstoffe

durch die erhöhte Aktivität in den ersten Wochen der Inkubation. Aufgrund derselben Problematik fiel bei Streese&Stegmann, 2003 die Leistung eines auf organischen Materialien basierenden CH₄-Biofilters nach wenigen Monaten um bis zu 85 % ab. Einen weiteren Lösungsansatz bieten Hilger et al., 2000. Hier wird die Limitierung der Diffusivität des Gases durch Clogging infolge von intensiver Ausbildung exopolymerer Substanzen (EPS) beschrieben. Diese Bildung von EPS in CH₄-Oxidierenden Systemen beruhend auf organischen Materialien ist auch in Wilshusen et al. (2004b) dargestellt. Dabei scheint die Konzentration des zur Verfügung stehenden O₂ eine entscheidende Rolle zu spielen. So beschreiben Wilshusen et al. (2004a) eine Zunahme der EPS-Formation um bis zu 250 % bei hohen O₂-Konzentrationen im Vergleich zu niedrigen O₂-Konzentrationen. Diese EPS-Formation war allerdings in den beschriebenen Fällen auf den Materialien als sichtbarer Biofilm und auch nur bei organischen Filtermaterialien zu sehen. Das Auftreten von EPS konnte auf den in dieser Arbeit verwendeten Materialien nicht beobachtet werden. Die Abnahme der CH₄-Oxidationsaktivitäten in dieser Arbeit ist entsprechend eher auf den Faktor der limitierten Nährstoffversorgung zurückzuführen und führt zu dem Schluss, dass, auch bei organischen Filtermaterialien, eine regelmäßige Zugabe von Nährstoffen für die optimale CH₄-Oxidationsaktivität unumgänglich ist. Menard et al. (2011) beschreiben für anorganische Filtermaterialien eine optimale Dosierung von 34 L Nährstoff-Lösung pro m³ und Tag.

5.2.2 Einfluss der Methankonzentration

Ein Großteil der bislang isolierten methanotrophen Bakterien oxidiert CH₄ im Konzentrationsbereich > 1 % CH₄ (Hanson&Hanson, 1996a; Knief, 2015). In der Abluft von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen treten jedoch sehr viel niedrigere CH₄-Konzentrationen im Bereich von ca. 10-160 ppm auf. Einige Methanotrophe des Typ I und II (*Methylocystaceae*) sind an niedrige CH₄-Konzentrationen von 10-100 ppmv angepasst und können sogar atmosphärische Konzentrationen von 1,8 ppmv umsetzen (Knief&Dunfield, 2005; Knief, 2015). Ein Großteil der CH₄-Oxidanten, die CH₄ in Böden bei geringen Konzentrationen umsetzten, wurde anhand genetischer Methoden detektiert, konnten jedoch bisher nicht angereichert und kultiviert werden (z.B. Kolb et al., 2005, Bowman, 2011, Knief, 2015).

Bender&Conrad (1995b) weisen darauf hin, dass die schlechte Wasserlöslichkeit von CH₄ bei niedrigen Konzentrationen noch einen größeren Einfluss auf die CH₄-Oxidationsleistung

haben kann als bei höheren CH₄-Konzentrationen. Durch Zugabe von bestimmten Tensiden und Silikonöl kann es gelingen, die Wasserlöslichkeit von CH₄ zu verbessern (Rocha-Rios et al., 2009, García-Aguilar et al., 2011, Avalos Ramirez et al., 2012a, Avalos Ramirez et al., 2012b). Avalos Ramirez et al. (2012a) erzielten durch die Zugabe von nicht-ionischen Tensiden eine Steigerung der CH₄-Oxidation von 35 auf 65 %. Jedoch wird aufgrund der durch die Zugabe von chemischen Stoffen nicht gegebenen Umweltverträglichkeit ein Reinigungsprozess des Materials nach Ausbau aus dem Biofilter, sowie des entstehenden Sickerwassers notwendig.

In den Batchtests der Biofilterversuche wurden die CH₄-Oxidationsraten in Gegenwart von 300, 1000 und 3000 ppmv CH₄ getestet. Auch in diesen Versuchen traten sehr geringe Initialaktivitäten auf. Ähnlich wie in den Temperaturversuchen wiesen der Blähton und die HDPE-Carrier die höchsten CH₄-Oxidationsaktivitäten auf. Die Aktivitäten nahmen dabei mit steigender CH₄-Konzentration zu. Der höchste CH₄-Abbau wurde mit 23 % in Gegenwart von Blähton und einer Anfangskonzentration von 3000 ppmv CH₄ gemessen. Unter denselben Bedingungen wurde bei 300 ppmv nur eine um den Faktor 36 kleinere Aktivität gemessen. Viele Studien zeigten ähnliche Ergebnisse (z.B. Chi et al., 2012b; Bender&Conrad, 1995b, Cantera et al., 2016). Andere Studien zeigten hingegen keine Abhängigkeit der Abbauleistung von der CH₄-Konzentration. Schnell&King (1995) fanden keinen Unterschied zwischen den Abbauraten bei 17 ppm und 170 ppm. Auch Girard et al. (2011) steigerten in einem Biofilterversuch mit Gesteinsmaterial die CH₄-Belastung von 2,4 auf 38 g_{CH₄} m⁻³ h⁻¹ und erzielten dabei gleichbleibend stabilen Abbauraten im Bereich von 36-51 %. Es gibt aber auch Studien, die gegensätzliche Erkenntnisse aufweisen. So fanden Melse&Van der Werf (2005b) und Ferdowsi et al. (2016) in Biofilterversuchen mit einem Perlit-Kompost-Gemisch bzw. Steinen um bis zu 40 % höhere Abbauraten bei den niedrigsten angesetzten CH₄-Konzentrationen. Diese variierten in einem Bereich zwischen 700 ppmv – 1,3 %.

Um zu testen, ob die Abbauleistung von der CH₄-Konzentration während der Adaptionszeit der Bakterien beeinflusst wird, wurden nach Abschluss der 12 Wochen Inkubationszeit unter den verschiedenen CH₄-Konzentrationen alle Versuchsansätze der beiden Materialien Blähton und HDPE-Carrier neu mit NMS-Medium befeuchtet und alle Ansätze bei der kleinsten Konzentration von 300 ppmv CH₄ für weitere vier Wochen inkubiert. Nach erneuter Adaption der Bakterien zeigte der Blähton keine nennenswerten Unterschiede zwischen den drei Ansätzen. Beim Blähton jedoch wies der Ansatz, der zuvor bei 3000 ppmv inkubiert wurde, bei der nun deutlich geringeren CH₄-Konzentration die bei weitem schlechteste

Abbauleistung auf. Die anfängliche Inkubation bei erhöhten CH_4 -Konzentrationen zur besseren und schnelleren Adaption der Bakterienpopulation hat entsprechend im besten Fall keinerlei Auswirkungen auf die Abbauleistung unter niedrigen CH_4 -Konzentrationen, im schlechtesten Fall stellt sich dieses Vorgehen sogar als negativ heraus. Die Bakterien können unter zu starker Absenkung der CH_4 -Konzentration die höhere Abbauleistung nicht aufrechterhalten. Ähnliche Ergebnisse erzielten unter anderem auch Schnell&King (1995). Hier konnten methanotrophe Bakterien, angezogen bei 1000 ppmv CH_4 die Abbauleistung unter atmosphärischen Bedingungen nicht aufrecht erhalten. Die langsamere Adaption der Bakterien unter den niedrigen CH_4 -Verhältnissen scheint den Ergebnissen dieser Arbeit nach zu urteilen die bessere Methode, um langfristig einen zwar geringeren, aber stabileren CH_4 -Abbau zu ermöglichen, bei gleichzeitig weniger zeit- und überwachungsintensivem Arbeitsaufwand durch den langsameren Verbrauch der Nährstoffe bei geringerer Aktivität.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sowohl der Parameter Temperatur, als auch der Parameter Methankonzentration einen deutlichen Einfluss auf die Höhe der CH_4 -Abbauleistung hat. Konträr zu vielen Angaben aus der Literatur nahm die Methanabbauleistung im Temperaturbereich von 18–35 °C mit steigender Temperatur ab.

Im Gegensatz dazu nahmen die Abbauleistungen bei den Konzentrationsversuchen mit steigender CH_4 -Konzentration zu. Die Adaption der Bakterien unter hohen CH_4 -Konzentrationen bei anschließender Anpassung an die niedrigen Konzentrationen hat im besten Fall keinerlei Auswirkungen, im schlechtesten Fall aber negative Auswirkungen, da die Bakterien die hohen Abbauleistungen unter den niedrigeren CH_4 -Konzentrationen nicht aufrecht erhalten können.

Vor allem die beiden Materialien Blähton und HDPE-Carrier weisen in fast allen Versuchsansätzen einen CH_4 -Abbau auf. Diese Materialien sind von daher am besten für den Einsatz im Biofilter einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage geeignet. Die Abnahme der CH_4 -Oxidationsaktivitäten über einen längeren Zeitraum ist auf den Faktor der limitierten Nährstoffversorgung zurückzuführen und führt zu dem Schluss, dass eine regelmäßige Zugabe von Nährstoffen für die Aufrechterhaltung hoher CH_4 -Oxidationsaktivitäten unumgänglich ist.

5.3 Effektive Methanoxidationsaktivität im Säulenversuch

Auf Basis der in den Materialstudien und Batch-Versuchen erzielten Ergebnisse, wurde in dynamischen Säulenversuchen der Einfluss des Volumenstroms und der CH_4 -Konzentration auf die CH_4 -Abbauleistung bestimmt. Eines der größten Hindernisse zur Optimierung der Methanoxidation im Niedrigkonzentrationsbereich bei gleichzeitig hohen Volumenströmen sind die damit verbundenen kurzen Verweilzeiten im Biofilter. Hinzu kommt die schlechte Wasserlöslichkeit der Substrate CH_4 und O_2 (Bender&Conrad, 1995a, Avalos Ramirez et al., 2012a).

Das Screening der 23 Biofilter-Anlagen (Abb. 4-27) zeigt, dass nur in wenigen Anlagen CH_4 abgebaut wird. Nur in zwei dieser Anlagen liegt der CH_4 in einer Größenordnung größer 10 %. Mit einer Abbauleistung von 17-54 % bei einer CH_4 -Konzentration zwischen 70-200 ppmv und einem Volumenstrom zwischen 200–430 l h^{-1} war der CH_4 -Abbau somit wesentlich höher als in den Biofilter-Anlagen. Diese Arbeit zeigt daher, dass eine Optimierung der CH_4 -Oxidationsleistung in Gegenwart niedriger Methankonzentrationen und hoher Volumenströme unter Laborbedingungen möglich ist.

In der Literatur sind diese Abbauleistungen nur in Gegenwart entweder höherer CH_4 -Konzentrationen und/oder niedrigerer Volumenströme mit den Abbauleistungen aus dieser Arbeit vergleichbar. Nikiema et al. (2005) erzielten bei 16-35 mal höheren CH_4 -Konzentrationen, aber mit einem vergleichbaren Volumenstrom von 0,24 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ und einer Versuchsdauer von ebenfalls sechs Monaten mit einem unbekanntem anorganischen Filtermaterial einen maximalen CH_4 -Abbau von 40 % und einem organischen Filtermaterial (Kompost) einen maximalen CH_4 -Abbau von 19 %. In Gegenwart von 1000 ppmv CH_4 und einem Volumenstrom von 200 l h^{-1} erzielten Ganendra et al. (2015a) mit Blähton einen maximalen CH_4 -Abbau von 31,5 %. Dieser Blähton hat vermutlich ähnliche strukturelle Eigenschaften wie der in dieser Arbeit verwendete Blähton. Bei einem identischen Volumenstrom, jedoch bei fünffach niedrigerer CH_4 -Konzentration von 200 ppmv erzielte diese Arbeit mit dem Gemisch aus Blähton und Kiefernrinde einen deutlich höheren CH_4 -Abbau von 34-54 %. Die Vermischung von organischem und anorganischem Material scheint sich entsprechend positiv auf die Abbauleistung auszuwirken.

Auch andere Studien vermischten organische mit anorganischen Materialien. So verwendeten Du Plessis et al. (2003) und Melse&Van der Werf (2005a) ein Gemisch aus Kompost und Perlit und erzielten bei deutlich höheren CH_4 -Konzentrationen als in dieser Arbeit (5.000 und

8.500 ppmv) und bei deutlich unterschiedlichen Volumenströmen von 750 l h^{-1} bzw. 40 l h^{-1} einen CH_4 -Abbau von 32 % bzw. 70 %. Unter CH_4 -Konzentrationen von ca. 1000 ppmv CH_4 konnten Einola et al. (2008) auf der Grundlage von mechanisch-biologisch behandeltem Abfall als Substrat einen CH_4 -Abbau von bis zu 85 % erzielen. Allerdings wurde hier, ähnlich wie bei Du Plessis et al. (2003), ein sehr niedriger Volumenstrom (lediglich 5 l h^{-1}) angesetzt und die Verweilzeit im Biofilter auf mehrere Stunden angehoben.

Unter vergleichbaren CH_4 -Konzentrationen und Verweilzeiten wie in dieser Arbeit erzielten Gomez-Cuervo et al. (2016) mit einem Drei-Komponenten-Gemisch aus Kiefernrinde, Perlit und Kompost eine Abbauleistung von $6\text{--}8 \text{ g m}^{-3} \text{ h}^{-1}$. Diese Abbauleistung ist ca. um den Faktor 10 höher als die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse. Demnach hätten die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse noch höher ausfallen können, wenn zusätzlich zu dem verwendeten Gemisch aus Kiefernrinde und Blähton ein weiteres Material hinzugemischt worden wäre. Allerdings ist in dieser Arbeit das Material Perlit, bedingt durch die Ergebnisse aus den Batch-Versuchen, im Gegensatz zu den Ergebnissen von Du Plessis et al. (2003), Melse&Van der Werf (2005a) und Gomez-Cuervo et al. (2016) als nicht geeignet für den Einsatz als Substrat für die mikrobielle CH_4 -Oxidation eingestuft worden. Ein zu starkes Vermischen von verschiedenen Materialien ist aufgrund der erschwerten Recyclingfähigkeit nach dem Einsatz als Biofiltermaterial von den Betreibern der Biofilter-Anlagen nicht gewünscht (MBA Neumünster, mündliche Mitteilung).

In den Laborversuchen steigerte sich die CH_4 -Oxidationsleistung mit abnehmendem Volumenstrom und zunehmender CH_4 -Konzentration. Da die Durchschnittstemperatur während der gesamten Versuchsdauer über alle drei Stadien in einem Bereich zwischen $19\text{--}22 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil blieb und auch die Wassersättigung durch die Führung der Zuluft durch die Wassersäulen als stabil angesehen werden kann, können insgesamt drei Faktoren für die verbesserte CH_4 -Oxidationsaktivität verantwortlich sein. Dies sind der Volumenstrom und damit die Verweilzeit des Substrates im Filter, die CH_4 -Konzentration und die Beimpfung mit der Anreicherungskultur zu Beginn des Gesamtversuches. Für Biofilter zum Abbau von CH_4 sind Verweilzeiten von wenigen Minuten bis mehr als zehn Stunden angegeben (Park et al., 2002, Nikiema et al., 2005). Mit einer Verweilzeit zwischen fünf und zehn Minuten liegt diese Arbeit damit im unteren Bereich dieser Spanne. Bei einer annähernden Verdopplung des Volumenstroms fiel die CH_4 -Abbauleistung von 34 - 54 % um knapp ein Drittel bis die Hälfte auf 17-34 % ab. Eine deutliche Verringerung der CH_4 -Abbauleistung bei einer Verringerung

der Verweilzeiten in Zusammenhang mit dem Material Blähton zeigte sich auch bei Gebert (2004) und mit dem ebenfalls anorganischen Material Kies bei Nikiema&Heitz (2009). Dort wurde bei einer Absenkung der Verweilzeit von 17,5 Minuten auf 3,2 Minuten ein Rückgang der Abbauleistung von 95 % auf 35 % bei einer CH₄-Konzentration von 7500 ppmv gemessen.

Einen Rückgang der CH₄-Oxidationsleistung um ebenfalls zwei Drittel, von 60 % auf 20 %, fanden Stein&Hettiaratchi (2001) bei einer Verdopplung des Volumenstroms und einer CH₄-Konzentration zwischen 0,75-1,8 %. Da die aufgezeigten Versuche bei unterschiedlichen CH₄-Konzentrationen alle zu einem sehr ähnlichen Ergebnis kommen und sich auch diese Arbeit in das aufgezeigte Muster einreicht, ist der Einflussfaktor Volumenstrom gegenüber dem Einflussfaktor CH₄-Konzentration als dominant anzusehen. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen z.B. auch Nikiema&Heitz (2009) und Ferdowsi et al. (2016).

Zu Beginn des Gesamtversuches wurden die Säulen mit der Anreicherungskultur beimpft. Die gesamte Versuchsdauer betrug sechs Monate, während dieser Zeit wurden keine neuen Bakterien zugegeben. Die auch zum Ende des Versuches noch konstanten Abbauraten von 17-34 % sind von daher als sehr positiv zu bewerten und weisen darauf hin, dass eine Adaption der Bakterien auf dem ausgewählten Material stattgefunden hat. Unter den gegebenen Bedingungen ist demnach eine regelmäßige Beimpfung nicht zwingend erforderlich. Dies verringert die Kosten- und Aufwandsintensität des Biofilters und ist vermutlich ebenfalls auf die Mischung von organischem mit anorganischem Material zurückzuführen. In anderen Versuchen fanden z.B. Nikiema&Heitz (2010) bei einem Biofiltersystem basierend auf einem rein anorganischen Filtermaterial und täglicher Nährstoffzugabe bereits nach 7 Tagen ohne erneute Nährstoffzugabe eine Reduzierung der Abbauleistung des Biofilters von 63 % auf 35 %.

Die eventuell stattfindende Verbesserung der CH₄-Oxidationsaktivitäten durch die regelmäßige Zugabe von Nährstoffen wurde innerhalb dieses Versuches nicht abgeklärt. Menard et al. (2011) beschreiben für anorganische Filtermaterialien eine optimale Dosierung von 34 L Nährstoff-Lösung pro m³ und Tag um einen optimalen CH₄-Abbau von bis zu 80 g m⁻³ h⁻¹ bei einer Konzentration von 4.000–10.000 ppmv CH₄ zu gewährleisten. Bei daran angelehnten Biofilterversuchen fanden Ferdowsi et al. (2016) eine gleichbleibende Abbauleistung bei nur 14-tägiger Zugabe der Nährlösung. Entsprechend kann innerhalb eines einzigen Systems die optimale Zugabe der Nährlösung schwanken und es bedarf in der Praxis einer umfangreichen Überwachung des Systems und regelmäßige Anpassungen, um einen

stabilen Abbau zu gewährleisten. Als ebenfalls negativ zu betrachten ist bei dieser Methode, dass sich, bei zu hoher Nährstoffkonzentration, ein zu dicker Biofilm ausbilden kann, der sich aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit von CH_4 und O_2 stark limitierend auf die CH_4 -Abbauleistung auswirken kann (Melse&Van der Werf, 2005b, Nikiema&Heitz, 2009). Aufgrund dessen und des erhöhten technik- und kostenintensiveren Aufwandes dieser Methode ist die in dieser Arbeit dargestellte Vorgehensweise zum aktuellen Zeitpunkt vermutlich die bessere Lösung.

Die Verringerung des Abbaus vom Anfang des Versuches zum Ende des Versuches ist wahrscheinlich wie oben beschrieben durch den Faktor Volumenstrom bedingt. Dafür spricht vor allem auch der sofortige Abbau von CH_4 auch nach der technisch bedingten Pause von 78 Tagen. In dieser Zeit wurden die Bakterien weder mit den Substraten CH_4 und O_2 , noch mit zusätzlicher Feuchtigkeit versorgt. Der Abbau von CH_4 von bis zu 25 % innerhalb der ersten 24 Stunden nach Wiederinbetriebnahme der Säulen belegt eine gute Widerstandskraft der Bakterien gegenüber natürlich vorkommenden Stress-Situationen. Die im Vergleich niedrigeren Abbauraten nach der Pause könnten mit dem Verlust eines Anteils der Bakterienpopulation erklärt werden. Methanotrophe Bakterien zeigen im Allgemeinen eine sehr ausgeprägte Fähigkeit sich nach Stress-Situationen zu regenerieren, teilweise führt schnelles Populationswachstum nach einer starken Stress-Situation sogar zu erhöhten Zellzahlen im Vergleich zur Ausgangssituation (Ho et al., 2011). Wäre dieser Faktor also alleinig für die verringerte CH_4 -Abbauleistung verantwortlich, müsste sich die Leistung innerhalb der sich an die Pause anschließende Messzeit von 36 Tagen, bedingt durch erneutes Populationswachstum durch die aufgehobene Substratlimitierung, wieder an die Abbauleistung vor der Pause annähern. Da dies nur in geringem Maße der Fall ist, scheinen die Faktoren erhöhter Volumenstrom und verringerte CH_4 -Konzentration das Populationswachstum und damit den verbesserten Abbau deutlich zu erschweren.

5.4 Eigenschaften und Zusammensetzung der methanotrophen Anreicherungskultur

Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden Zellen einiger der in der Anreicherungskultur vorhandenen Mikroorganismen abgebildet. Es wurden dabei viele Zellen mit intracytoplasmatische Membranen (ICMs) nachgewiesen. Innerhalb dieser ICMs ist das Enzym partikuläre Methan-Monooxygenase (pMMO) gebunden, mit deren Hilfe die methanotrophen Bakterien das CH₄ oxidieren (z.B. Dedysh&Dunfield, 2011). Durch das Auftreten dieser ICMs in Stapeln wird die Größe der Membranoberfläche erhöht, entsprechend sind mehr Enzyme wie z.B. die pMMO verfügbar, sodass metabolische Prozesse in größerem Umfang stattfinden können (van Niftrik et al., 2004). Gerade bei der Oxidation von CH₄ im Niedrigkonzentrationsbereich und bei kurzen Verweilzeiten ist dies von großer Bedeutung.

Es wurden in der bei 28 °C und in Gegenwart von 10 % CH₄ angereicherten Anreicherungskultur sowohl Zellen mit peripheren, als auch Zellen mit zentralen ICMs detektiert, wobei die Anzahl an Zellen mit peripheren ICMs größer war. Aufgrund der Anordnung der ICMs in den Zellen ist eine grobe Klassifizierung in Typ I (zentrale ICMs) und Typ II (periphere ICMs) Methanotrophe möglich. ICMs sind nicht nur typisch für methanotrophe Bakterien. Sie wurden z.B. auch in Ammoniak (AOB)- und Nitrit (NOB) oxidierenden Bakterien identifiziert. Vergleichbare ICM-Strukturen wie bei den bekannten methanotrophen Bakterien treten bei den AOB innerhalb der Gattungen *Nitrosomonas* und *Nitrosococcus* und bei den NOB innerhalb der Gattungen *Nitrobacter* und *Nitrococcus* auf (z.B. Watson et al., 1989, Bowman, 2000, Koops et al., 2003). Die in Stapeln im Inneren der Zellen auftretende ICMs sind zusätzlich nur bei marin auftretenden Koken bekannt (z.B. Koops&Pommerening-Röser, 2001, Fiencke&Bock, 2006).

Einige Studien belegen die temperaturgesteuerte Begünstigung jeweils eines bestimmten Typs von Methanotrophen (z.B. Bender&Conrad, 1995b, Mohanty et al., 2007; Jang et al., 2011). So ergab die langfristige Inkubation methanotropher Bakterien aus Biofiltermaterial bei 28 °C, wie auch in dieser Arbeit, eine Begünstigung der Typ II-Gattung *Methylosinus* und bei 10 °C unter ansonsten identischen Kulturbedingungen eine Begünstigung der Typ I-Gattung *Methylobacter* (Gebert, 2004). Auch in Bowman (2011) werden psychrophile und leicht thermophile methanotrophe Gattungen dem Typ I zugeordnet. Bei einer konstanten Inkubationstemperatur von 28 °C ist das optisch vermehrte Auftreten von Typ II

Methanotrophen entsprechend zu erklären. Da die Kultur in den vorhergehend beschriebenen Batch-Versuchen ein Temperaturoptimum bei 18 °C zeigte ist davon auszugehen, dass eine Anreicherung der ebenfalls in der Anreicherungskultur vorhandenen Typ I Methanotrophen stattgefunden hat und die Adaption an die niedrigen CH₄-Konzentrationen besser funktionierte als bei den Typ II Methanotrophen bei den wärmeren Versuchstemperaturen. Ähnliches berichten z.B. auch Graham et al. (1993), Henckel et al. (2000) und Macalady et al. (2002). Bei langfristig anhaltenden CH₄-Konzentrationen von < 1000 ppmv weist die Typ II-Gattung *Methylocystaceae* ein besseres Potential aufweist. Einige Arten dieser Gattung konnten sogar unter atmosphärischen Methankonzentrationen angereichert werden (Knief&Dunfield, 2005, Vorob'ev&Dedysh, 2008, Hatamoto et al., 2010). Aufgrund der im Jahresverlauf stark schwankenden Bedingungen im Biofilter mit einer Temperaturdifferenz von annähernd 20 °C ist es ein Vorteil beide Typen von CH₄-Oxidanten in der Anreicherungskultur vertreten zu haben. Durch die anhaltend geringen CH₄-Konzentrationen ist eine Verschiebung zugunsten der Typ II Methanotrophen jedoch wahrscheinlich.

Die ICMs innerhalb der Zellen der methanotrophen Anreicherungskultur sind nur schwach ausgeprägt. Dies könnte nach Scott et al. (1981) entweder mit den Aufzuchtbedingungen bei einer hohen O₂-Verfügbarkeit zusammenhängen oder auf nicht optimale Wachstumsbedingungen hindeuten. Letzteres bezieht sich unter anderem auf eine unzulängliche Nährstoffversorgung. Besonders zu beobachten ist dieses vor allem in Bezug auf den Gehalt an Cu²⁺. Dieses hat einen großen Einfluss auf die Expression der pMMO (z.B. Scott et al., 1981, Murrell et al., 2000, Semrau et al., 2010, Cantera et al., 2016). Schumüller (2015) untersuchte den Einfluss unterschiedlicher Nährstoffzusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten Nährstofflösung auf die in dieser Arbeit verwendete Anreicherungskultur. Diesen Ergebnissen zufolge kann der zweite Ansatzpunkt als Erklärung für die teilweise nur schwach ausgeprägten ICMs nicht bestätigt werden. Die Untersuchungen zeigten die ursprüngliche Nährstoffzusammensetzung des Nährmediums als optimal auf die Anreicherungskultur angepasst.

Bei den stark gefransten Strukturen an der Außenseite der Bakterien handelt es sich wahrscheinlich um ein S-Layer (protein surface layer) der äußeren Zellwand. Diese treten sowohl bei Gram-positiven, als auch bei Gram-negativen Bakterien auf (Sleytr&Beveridge, 1999). S-Layer bestehen aus Glycoproteinen und grenzen an die Doppellipidschicht der äußeren Zellwand (Khmelenina et al., 2013). Bei methanotrophen Bakterien konnten bislang

in allen Arten der Gattungen *Methylobacterium*, *Methylococcus* und *Methylothermus* und in einigen Arten der Gattung *Methylocystis* S-Layer gefunden werden, jedoch nicht innerhalb der Gattung *Methylobacter* (Khmelenina et al., 2013). Das Auftreten dieser Strukturen ist also hauptsächlich für methanotrophe Bakterien des Typ I nachgewiesen. In einigen Arten der Typ II-Gattung *Methylocystis* wurden den S-Layern ähnliche Strukturen entdeckt, deren Bedeutung bislang aber nicht abschließend geklärt wurde (Haubold, 1978, Khmelenina et al., 2013). S-Layer können verschiedene wichtige Funktionen erfüllen. Aufgrund der gefransten Struktur entsteht eine große Oberfläche, die durch den hohen Anteil an hydrophoben und sauren Aminosäuren negativ geladene ist und zu einer guten Zellanhaftung führt (Sleytr, 1997). Dies begünstigt ebenfalls die Bildung von Biofilmen und die Autoagglutination, also die Bildung von Zellverbänden (Baumeister&Lembcke, 1992). Aufgrund ihrer porösen inneren Struktur besteht eine weitere wichtige Funktion der S-Layer in der erhöhten Aufnahme von Nährstoffen in die Zelle und der verbesserten Freisetzung der metabolischen Stoffwechselprodukte aus der Zelle (Sleytr, 1997; Engelhardt, 2007). In Verbindung mit einem geeigneten Biofiltermaterial, bezogen vor allem auf die Oberflächenstruktur und die Nährstoffverfügbarkeit, sind hier entsprechend gute Voraussetzungen für die nachhaltige Ansiedelung der methanotrophen Bakterien und die damit verbundene Abbauleistung des CH₄ zu erwarten.

Zusätzlich zu der optischen Untersuchung wurde die methanotrophe Anreicherungskultur auf allen bekannten taxonomischen Rängen mittels 16S-rRNA Sequenzierung untersucht. Da keine Archaeen in der Anreicherungskultur nachgewiesen werden konnten, ist bei den Ergebnissen der Batch-Versuche und der Säulenversuche davon auszugehen, dass alle ermittelten Abbauraten und Oxidationspotentiale nicht durch die Bildung von CH₄ durch Archaeen negativ beeinflusst wurden.

In der TEM-Analyse wurde rein optisch ein häufigeres Auftreten von Typ II Methanotrophen detektiert. In der 16S-rRNA Sequenzierung wurden Gamma- und Alpha-Proteobakterien, zu denen entsprechend methanotrophe Bakterien des Typ I und Typ II gehören, in einem etwa gleichen Verhältnis unter den am häufigsten angetroffenen Klassen identifiziert. Trotz der stark limitierenden Anreicherungsbedingungen durch die alleinige Zugabe von CH₄ als Substrat handelt es sich nicht um eine methanotrophe Reinkultur. Bereits auf Höhe der Ordnung wurden keine methanotrophen Bakterien mehr unter den acht am häufigsten auftretenden Ordnungen gefunden. Eine konkrete Bestimmung der in der Anreicherungskultur enthaltenen methanotrophen Bakterien kann entsprechend in dieser Arbeit nicht getroffen

werden. Ausgehend von der Annahme, dass innerhalb der als Rest bezeichneten 20 % alle 118 detektierten Arten zu einem gleichen Anteil vorhanden sind, liegt der Anteil methanotropher Bakterien in der Anreicherungskultur lediglich bei 0,2 %.

Diverse Studien belegen, dass in verschiedensten Ökosystemen die mikrobielle Vielfalt eng verknüpft ist mit der Stabilität und Produktivität dieser Ökosysteme (z.B. Tilman et al., 2001; Symstad et al., 2003, Fargione et al., 2007). Für CH₄-gesteuerte Systeme ist die Diversität der methanotrophen Population als Faktor für die Funktionalität der CH₄-Oxidation bekannt (z.B. Gebert et al., 2009, Degelmann et al., 2010, Levine et al., 2011, Knief, 2015). Weiterführende Untersuchungen bezogen auf die Verbindung von methanotrophen Bakterien mit anderen Bakterien in unterschiedlichen Ökosystemen sind jedoch rar (Ho et al., 2014). In Batch-Versuchen fanden Stock et al. (2013) und Ho et al. (2014) allerdings eine positive Korrelation zwischen CH₄-Oxidationsaktivitäten und heterotropher Diversität bei einigen methanotrophen Bakterienkulturen. Demnach bilden die methanotrophen Bakterien die Basis eines Nahrungsnetzes, von denen die heterotrophen Bakterien leben. Die heterotrophen Bakterien wiederum stimulieren das Wachstum der methanoautothrophen Bakterien durch die Versorgung mit verschiedenen Additiven (Stock et al., 2013). Das Vorhandensein von verschiedenen Bakterien in der Anreicherungskultur kann mit diesem Hintergrund als positiv bewertet werden. Die Ergebnisse aus den Batch- und Säulenversuchen belegen eine gute Adaption der Bakterien an die vorhandenen Verhältnisse. Die geringe Anzahl an methanotrophen Bakterien innerhalb der Anreicherungskultur ist den Ergebnissen dieser Arbeit nach für einen stabilen Abbau des CH₄ auch über längere Zeit hinweg ausreichend.

5.5 Abbauleistung in den Feldversuchen

Das aktuelle Verständnis zur Funktionsweise von Biofiltern zum CH₄-Abbau wurde derzeit fast ausschließlich aus Laborexperimenten abgeleitet (Hettiarachchi et al., 2011). Die meisten Feldstudien beziehen sich auf die CH₄-Oxidation auf Deponien (z.B. Gebert&Grongroft, 2006, Nikiema et al., 2007, Abichou et al., 2011, Sadasivam&Reddy, 2013). Zwar gibt es auch neuere Studien zur CH₄-Oxidation in Biofiltern, jedoch beziehen sich diese Studien auf andere Systeme wie z.B. die Reinigung von Minengas (z.B. Sly et al., 1993) die Reduzierung von Treibhausgasen aus der Intensivtierhaltung (z.B. Melse et al., 2009) oder dem Abwasser- und Güllemanagement (z.B. Syed et al., 2014). Viele Studien nutzen die Übertragung der im Labor erzielten Ergebnisse für die Entwicklung von Modellen anstelle von Feldstudien (z.B.

Park et al., 2002, Du Plessis et al., 2003, Nikiema et al., 2009b, Pawlowska et al., 2011, Amodeo et al., 2015).

Um die Erkenntnisse aus den Laborversuchen in die Feldversuche zu integrieren und die Anwendbarkeit unter annähernd realen Bedingungen zu testen wurden die Abbauleistungen über drei unterschiedlich dimensionierte Biofilteranlagen verglichen. Den Betriebsbiofilter gefüllt mit Holzschnitzel (360 m³), dem Versuchsbiofilter gefüllt mit Kiefernrinde (11,2 m³) und den fünf kleineren 1 m³-Behältern (IBCs) gefüllt mit Kiefernrinde, Blähton und Wäscherkörpern. Zur Bestimmung der Abbauleistung wurde in einer 24-stündigen Messkampagne kontinuierlich die Roh- und Reingaskonzentrationen an CH₄ und CO₂ in zwei dieser drei Anlagentypen (außer dem Versuchsbiofilter) ermittelt. Die Versuche waren zu diesem Zeitpunkt bereits einen Monat in Betrieb. Zur Bestimmung des materialeigenen Potentials zur CH₄-Oxidation fand keine Beimpfung der Materialien mit methanotrophen Bakterien statt.

Die CH₄-Abbauleistungen in den kleinen 1 m³-Biofiltern waren über den Tagesverlauf stark schwankend, jedoch überwiegend hoch. Die die maximalen CH₄-Abbauleistungen lagen bei 35–55 % in Gegenwart von Kiefernrinde, bei 50 % in Gegenwart der Wäscherkörper und bei 33 % in Gegenwart des Blähtons. Dieser CH₄-Abbau war somit deutlich höher als der CH₄-Abbau in den 23 Biofilteranlagen, die im Rahmen des BiMoLA-Projektes von dem Projektpartner gewitra untersucht wurden. Dort wurde eine maximale CH₄-Abbauleistung von ca. 20 % nachgewiesen. Dabei zeigten nur sechs der 23 untersuchten Anlagen überhaupt einen CH₄-Abbau. Amlinger et al. (2008) geben mit einem maximalen CH₄-Abbau aus Betriebsbiofiltern von 10–20 % ähnliche Werte, Phong, 2012 sogar nur einen maximalen Abbau von 9,6 % an. Die in dieser Arbeit erzielten CH₄-Abbauleistungen sind somit um den Faktor 1,6 bis 5,7 höher als bislang beschrieben.

Die CH₄-Abbauleistung in der mittleren Versuchsgröße, dem Versuchsbiofilter, konnte aufgrund technischer Probleme in dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Jedoch ist in Kurzbuch, 2015 ein Messerverlauf zum CH₄-Abbau über den Zeitraum von 78 Tagen in diesem Versuchsbiofilter angegeben. Demnach fand innerhalb dieses Zeitfensters kein CH₄-Abbau statt.

Obwohl in Kurzbuch (2015) für den Betriebsbiofilter der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage Neumünster ein konstanter Abbau mit Werten zwischen 1-15 % über einen Zeitverlauf von 78 Tagen angegeben wird, zeigen die Untersuchungen aus dieser

Arbeit, wie auch die Messdaten aus dem Biofilterscreening von gewitra, weder einen Abbau noch eine Bildung von CH_4 . Die schlechten Ergebnisse im Vergleich mit den Ergebnissen aus den kleinen 1 m^3 Biofiltern gefüllt mit Kiefernrinde (IBCs 1–3) können durch verschiedene Faktoren bedingt sein. Dies sind vor allem materialspezifische, umweltbedingte oder technische Faktoren.

Das Material im Betriebsbiofilter ist zum Zeitpunkt der Messung im Gegensatz zu frischen Materialien des Versuchsbiofilters und der IBCs bereits seit fünf Jahren im Einsatz. In dieser Zeit hat sich das Porenvolumen mit 20-40 % im Vergleich zu den frischen Materialien mit ca. 70 % stark reduziert. Die Nährstoffgehalte in den Eluaten sind in den alten Materialien im Gegensatz zu den frischen Materialien stark herabgesetzt. Demnach wirkt sich der langjährige Einsatz des Materials im Biofilter negativ auf die Eigenschaften des verwendeten Filtermaterials aus. Da die Zellzahlen der methanotrophen Bakterien auf den alten Materialien deutlich höher sind, ist das Material aber grundsätzlich für die Adaption der methanotrophen Bakterien geeignet. Ein häufigerer Austausch der Filtermaterialien ist für die Aufrechterhaltung der hohen Abbauleistung entsprechend notwendig.

Auch im Versuchsbiofilter wurde, wie auch in den IBCs, frisches Material verwendet. Nach 78 Tagen im laufenden Betrieb ist hier jedoch, im Gegensatz zu den IBCs, keine CH_4 -Oxidation aufgetreten (Kurbuch, 2015). Von daher müssen neben den materialbedingten Faktoren weitere Faktoren betrachtet werden. In den vorhergehenden Säulenversuchen konnte belegt werden, dass die Höhe des Volumenstromes einen großen Einfluss auf die CH_4 -Abbauleistung hat. Je höher der Volumenstrom, desto geringer die CH_4 -Abbauleistung. Im Vergleich zu den kleinen 1 m^3 -Biofiltern ist der Volumenstrom im mittleren Biofilter, dem Versuchsbiofilter, um den Faktor 25 höher. Der Volumenstrom im Betriebsbiofilter ist sogar um den Faktor 250 erhöht.

Bei erneuten Messungen ca. ein Jahr nach Inbetriebnahme des Versuchsbiofilters konnte ein CH_4 -Abbau von 10 % gemessen werden (Richter, 2016). Entsprechend betrug die Adaptionszeit der Bakterien unter diesen erhöhten Volumenströmen länger als 78 Tage. Einen Lösungsansatz stellt die Verringerung des Volumenstromes durch die Vergrößerung der Biofilterfläche dar. Diese ist jedoch in den meisten Fällen bereits bis auf ein Maximum ausgereizt. Durch die Zugabe der methanotrophen Anreicherungskultur und die Verwendung eines Materialgemisches könnte in diesem Versuchsbiofilter, welcher in Form eines Add-On-Biofilters hinter den Betriebsbiofilter geschaltet ist, die Adaptionszeit verkürzt und die CH_4 -Abbauleistung noch erhöht werden.

6 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die vorliegende Arbeit liefert erste Einblicke in die Prozesse der Methanoxidation in Gegenwart von niedrigen Methankonzentrationen und hohen Volumenströmen in Biofiltern an mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen. Neben der Bestimmung potentieller und effektiver Methanoxidationsaktivitäten verschiedener organischer, naturnaher und technischer Materialien, wurden die Einflüsse der Faktoren Temperatur, Methankonzentration und Volumenstrom bestimmt, sowie eine methanotrophe Anreicherungskultur charakterisiert und Feldversuche umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Arbeit können als Grundlage weiterer Forschung auf diesem Gebiet dienen.

Für die Wahl eines geeigneten Biofiltermaterials ist eine Abstufung der Prioritäten der einzelnen Eigenschaften unumgänglich. An den Ergebnissen dieser Arbeit ist zu sehen, dass die naturnahen und technischen Materialien im Vergleich mit den organischen Materialien im Bereich der physikalischen und biologischen Eigenschaften viele Vorteile besitzen. Diese Materialien sind aufgrund der genau zu bestimmenden Konzentration an Nährstoffen und Bakterien besser zu kontrollieren und schneller an sich verändernde Bedingungen anzupassen. Jedoch werden sowohl bei den chemischen, als auch bei den ökologischen, ökonomischen und nachhaltigen Eigenschaften deutliche Nachteile sichtbar. So stellen z.B. zu starke Nährstoffauswaschungen und sich verändernde pH-Werte ein Problem für eine langfristig stabil bleibende Methanabbauleistung dar. Zusätzlich bedarf es bei diesen Materialien einer intensiveren Betreuung durch die regelmäßige bis ständige Zugabe von Nährstoffen, sowie der geeigneten methanotrophen Bakterien. Aufgrund der unterschiedlich positiven Eigenschaften der organischen und naturnahen/technischen Materialien wird die Verwendung eines Materialgemisches empfohlen.

In Batch-Versuchen wurde mittels Aufhebung der Stoffwechsellimitierung die maximal mögliche, somit potentielle, Methanoxidationsaktivität der methanotrophen Bakterien auf verschiedenen Materialien bestimmt. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sowohl der Parameter Temperatur, als auch der Parameter Methankonzentration einen deutlichen Einfluss auf die Höhe der Methanabbauleistung hat. Die Methanabbauleistung nahm mit steigender Temperatur ab. Ein Herunterkühlen der Abluft gerade in den Sommermonaten wird von daher empfohlen. Im Gegensatz dazu nahmen die Abbauleistungen mit steigender

Methankonzentration zu. Die Adaption der Bakterien unter hohen Methankonzentrationen bei anschließender Anpassung an niedrigere Konzentrationen hat im besten Fall keinerlei Auswirkungen, im schlechtesten Fall aber negative Auswirkungen.

Die beiden Materialien Blähton und HDPE-Carrier zeigten sich in diesen Versuchen als am besten für den Einsatz im Biofilter einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage geeignet. Eine regelmäßige Zugabe von Nährstoffen für die Aufrechterhaltung hoher Methanoxidationsaktivitäten scheint aber unumgänglich. Die Häufigkeit und Menge dieser Zugabe muss in weiterführenden Labor- und Feldversuchen untersucht werden.

In dynamischen Säulenversuchen wurde der Einfluss des Volumenstroms und der Methankonzentration auf die Abbauleistung des mit der methanotrophen Anreicherungskultur beimpften Materialgemisches aus Kiefernrinde und Blähton bestimmt. Die Vermischung von organischem und naturnahem Material scheint sich positiv auf die Abbauleistung auszuwirken. Hier können in Zukunft noch weitere Materialgemische untersucht werden. Mit einer Abbauleistung von 17-54 % war der Methanabbau wesentlich höher als bisher in der Literatur angegeben (Amlinger et al., 2008, Phong, 2012). Diese Arbeit zeigt daher, dass eine Optimierung der Methanoxidationsleistung in Gegenwart niedriger Methankonzentrationen und hoher Volumenströme unter Laborbedingungen möglich ist. Auch hier können weitere Verbesserungen der Methanoxidationsleistung über die regelmäßige Zugabe von Nährstoffen in nachfolgenden Versuchen untersucht werden.

Trotz der stark limitierenden Anreicherungsbedingungen durch die alleinige Zugabe von Methan als Substrat handelt es sich bei der aus dem Biofilter der mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage in Wiefels angezogenen Anreicherungskultur nicht um eine methanotrophe Reinkultur. Bereits auf Höhe der Ordnung wurden mittels einer 16s-rRNA Sequenzierung keine methanotrophen Bakterien mehr unter den acht am häufigsten auftretenden Ordnungen detektiert. Eine konkrete Bestimmung der in der Anreicherungskultur enthaltenen methanotrophen Bakterien konnte entsprechend in dieser Arbeit nicht erfolgen. Durch die Anordnung der ICMs in den Zellen, ermittelt mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie, ist lediglich eine grobe Klassifizierung in Typ I (zentrale ICMs) und Typ II (periphere ICMs) Methanotrophe möglich.

Um die Erkenntnisse aus den Laborversuchen in die Feldversuche zu integrieren wurden die Abbauleistungen über drei unterschiedlich dimensionierte Biofilteranlagen verglichen. Zur Bestimmung des materialeigenen Potentials zur Methanoxidation fand keine Beimpfung der

Materialien mit methanotrophen Bakterien statt. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass durch den Einsatz eines geeigneten Biofiltermaterials und der Adaption einiger Faktoren wie dem Volumenstrom die Methanoxidationsleistung in Feldversuchen verbessert werden kann. In den kleinsten Versuchseinheiten lagen die in dieser Arbeit erzielten Methanabbauleistungen um den Faktor 1,6 bis 5,7 höher als in Voruntersuchungen an verschiedenen Biofilteranlagen beschrieben (gewitra, 2012). Durch die Zugabe der methanotrophen Anreicherungskultur und die Verwendung eines Materialgemisches könnte die Adaptionszeit der Bakterien verkürzt und die Methanabbauleistung noch erhöht werden.

Den Betreibern von mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlagen steht mit dem untersuchten Biofiltersystem ein geeignetes Instrument zur Reduzierung von Methanemissionen in Gegenwart von niedrigen Methankonzentrationen und hohen Volumenströmen zur Verfügung. Unter Berücksichtigung der vorliegenden Untersuchungen konnten aus dieser Arbeit gezielte Vorgaben abgeleitet werden. Einige Faktoren bleiben vorerst ungeklärt, andere müssen in Einzelfallbetrachtungen an die jeweiligen Anlagen angepasst werden.

Literatur

- Abichou, T., Mahieu, K., Chanton, J., Romdhane, M., Mansouri, I., 2011. Scaling methane oxidation: From laboratory incubation experiments to landfill cover field conditions. *Waste Manag* 31 (5), 978-986.
- Akdeniz, N., Janni, K.A., Salnikov, I.A., 2011. Biofilter performance of pine nuggets and lava rock as media. *Bioresour Technol* 102 (8), 4974-80.
- Alef, K., 1994. *Biologische Bodensanierung - ein Methodenbuch.* Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo: VCH, 1994.
- Allan, W., Struthers, H., Lowe, D.C., 2007. Methane carbon isotope effects caused by atomic chlorine in the marine boundary layer: Global model results compared with Southern Hemisphere measurements. *Journal of Geophysical Research* 112 (D4).
- Amaral, J.A., Knowles, R., 1995. GROWTH OF METHANOTROPHS IN METHANE AND OXYGEN COUNTER GRADIENTS. *FEMS Microbiol Lett* 126 (3), 215-220.
- Amlinger, F., Peyr, S., Cuhls, C., 2008. Green house gas emissions from composting and mechanical biological treatment. *Waste Management & Research* 26 (1), 47-60.
- Amodeo, C., Masi, S., Van Hulle, S.W., Zirpoli, P.F., Mancini, I.M., Caniani, D., 2015. Methane oxidation in a biofilter (Part 2): A lab-scale experiment for model calibration. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 50 (13), 1404-9.
- Anderson, J.P.E., Domsch, K.H., 1978. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils. *Soil Biology and Biochemistry* 10, 215-221.
- Andreasen, R.R., Nicolai, R.E., Poulsen, T.G., 2012. Pressure drop in biofilters as related to dust and biomass accumulation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 87 (6), 806-816.
- Andres, Y., Dumont, E., Le Cloirec, P., Ramirez-Lopez, E., 2006. Wood bark as packing material in a biofilter used for air treatment. *Environ Technol* 27 (12), 1297-301.
- Apel, W.A., Dugan, P.R., Wiebe, M.R., 1991. USE OF METHANOTROPHIC BACTERIA IN GAS-PHASE BIOREACTORS TO ABATE METHANE IN COAL-MINE ATMOSPHERES. *Fuel* 70 (8), 1001-1003.
- Arif, M.a.S., Houwen, F., Verstraete, W., 1996. Agricultural factors affecting methane oxidation in arable soil. *Biology and Fertility of Soils* 21 (1-2), 95-102.
- Avalos Ramirez, A., García-Aguilar, B.P., Jones, J.P., Heitz, M., 2012a. Improvement of methane biofiltration by the addition of non-ionic surfactants to biofilters packed with inert materials. *Process Biochemistry* 47 (1), 76-82.
- Avalos Ramirez, A., Jones, J.P., Heitz, M., 2012b. Methane treatment in biotrickling filters packed with inert materials in presence of a non-ionic surfactant. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 87 (6), 848-853.
- Bartels, P., Kruse, H., 2002. *Kompostierung - Messung und toxikologische Bewertung flüchtiger organischer Substanzen (VOC) in der Abluft von Kompostierungsanlagen.* Heft 52 der Schriftenreihe des Instituts für Toxikologie, Uni Kiel.

- Basch, H., Mogi, K., Musaev, D.G., Morokuma, K., 1999. Mechanism of the Methane → Methanol Conversion Reaction Catalyzed by Methane Monooxygenase: A Density Functional Study. *Journal of the American Chemical Society* 121 (31), 7249-7256.
- Baumeister, W., Lembcke, G., 1992. Structural features of archaeobacterial cell envelopes. *J Bioenerg Biomembr* 24 (6), 567-75.
- Bender, M., Conrad, R., 1992. Kinetics of CH₄ oxidation in oxic soils exposed to ambient air or high CH₄ mixing ratios. *FEMS Microbiol Lett* 101 (4), 261-269.
- Bender, M., Conrad, R., 1995a. Effect of CH₄ concentrations and soil conditions on the induction of CH₄ oxidation activity. *Soil Biology & Biochemistry* 27, 1517.
- Bender, M., Conrad, R., 1995b. Effect of CH₄ concentrations and soil conditions on the induction of CH₄ oxidation activity. *Soil Biology & Biochemistry* 27 (12), 1517-1527.
- Bogner, J., M., Abdelrafie Ahmed, C., Diaz, A., Faaij, Q., Gao, S., Hashimoto, K., Mareckova, R., Pipatti, T., Zhang, C., 2007. Waste Management, In *Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Bohn, H., 1996. Biofilter media. In: *Proceedings of the 89th Annual Meeting & Exhibition of the Air & Waste Management Association. June 23–28, 1996. Nashville. Air & Waste Management Association. Pitts-burgh.*
- Bousquet, P., Ciais, P., Miller, J.B., Dlugokencky, E.J., Hauglustaine, D.A., Prigent, C., Van Der Werf, G.R., Peylin, P., Brunke, E.G., Carouge, C., Langenfelds, R.L., Lathiere, J., Papa, F., Ramonet, M., Schmidt, M., Steele, L.P., Tyler, S.C., White, J., 2006. Contribution of anthropogenic and natural sources to atmospheric methane variability. *Nature* 443 (7110), 439-443.
- Bowman, J.P., 2000. The methanotrophs—the families Methylococcaceae and Methylocystaceae. In: Balows A, Truiper HG, Dworkin M, Harder W, Schleifer KH (eds) *The prokaryotes: an evolving electronic database for the microbial community*, 3rd edn, release 3.1, Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Bowman, J.P., 2011. Approaches for the characterization and description of novel methanotrophic bacteria. *Methods Enzymol* 495, 45-62.
- Bowman, J.P., 2014. The Family Methylococcaceae. In: Rosenberg, E., DeLong, E.F., Lory, S., Stackebrandt, E., Thompson, F. eds. *The Prokaryotes: Gammaproteobacteria*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 411-440.
- Burgess, J.E., Parsons, S.A., Stuetz, R.M., 2001. Developments in odour control and waste gas treatment biotechnology: a review. *Biotechnology Advances* 19, 35-63.
- Burmeister, M., 2015. Methanoxidationsraten mittels Laborversuche an ausgewählten Biofiltermaterialien – Zur Emissionsminderung in der Land- und Abfallwirtschaft M.Sc.-Arbeit, Universität Hamburg, Fachbereich Geowissenschaften, Institut für Bodenkunde.
- Cantera, S., Lebrero, R., García-Encina, P.A., Muñoz, R., 2016. Evaluation of the influence of methane and copper concentration and methane mass transport on the community structure and biodegradation kinetics of methanotrophic cultures. *J Environ Manage* 171, 11-20.

- Chadwick, D., Sommer, S., Thorman, R., Fangueiro, D., Cardenas, L., Amon, B., Misselbrook, T., 2011. Manure management: Implications for greenhouse gas emissions. *Animal Feed Science and Technology* 166-167, 514-531.
- Chan, W.-C., Lin, Z.-Y., 2005. Prediction of microbial growth rate in biofilters by using the nutrient diffusion coefficient. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 80 (9), 1046-1053.
- Chan, W.-C., Lin, Z.-Y., 2006. A process to prepare a synthetic filter material containing nutrients for biofiltration. *Bioresour Technol* 97 (15), 1927-1933.
- Chen, L., Hoff, S.J., Koziel, J.A., Cal, L., Zelle, B., Sun, G., 2008. Performance evaluation of a wood-chip based biofilter using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectroscopy-olfactometry. *Bioresour Technol* 99 (16), 7767-7780.
- Chi, Z., Lu, W., Wang, H., Zhao, Y., 2012a. Diversity of methanotrophs in a simulated modified biocover reactor. *J Environ Sci (China)* 24 (6), 1076-1082.
- Chi, Z.F., Lu, W.J., Li, H., Wang, H.T., 2012b. Dynamics of CH₄ oxidation in landfill biocover soil: effect of O₂/CH₄ ratio on CH₄ metabolism. *Environ Pollut* 170, 8-14.
- Christophersen, M., Linderød, L., Jensen, P.E., Kjeldsen, P., 2000. Methane Oxidation at Low Temperatures in Soil Exposed to Landfill Gas. *Journal of Environmental Quality* 29 (6), 1989-1997.
- Clemens, J., Cuhls, C., 2003. Greenhouse gas emissions from mechanical and biological waste treatment of municipal waste. *Environ Technol* 24 (6), 745-54.
- Cohen, Y., 2001. Biofiltration - the treatment of fluids by microorganisms immobilized into the filter bedding material: a review. *Bioresour Technol* 77, 257-274.
- Cuhls, C., Mähl, B., Clemens, J., 2015. Ermittlung der Emissionssituation bei der Verwertung von Bioabfällen. . Im Auftrag des Umweltbundesamtes.
- De Visscher, A., Boeckx, P., Van Cleemput, O., 2007. *Artificial Methane Sinks Cabi Publishing-C a B Int, Cabi Publishing, Wallingford 0x10 8de, Oxon, Uk.*
- De Visscher, A., Schippers, M., Van Cleemput, O., 2001. Short-term kinetic response of enhanced methane oxidation in landfill cover soils to environmental factors. *Biology and Fertility of Soils* 33 (3), 231-237.
- Dedysh, S.N., Dunfield, P.F., 2011. FACULTATIVE AND OBLIGATE METHANOTROPHS: HOW TO IDENTIFY AND DIFFERENTIATE THEM. In: Rosenzweig, A.C., Ragsdale, S.W. eds. *Methods in Enzymology: Methods in Methane Metabolism, Vol 495, Pt B. Elsevier Academic Press Inc, San Diego, pp. 31-44.*
- Degelmann, D.M., Borken, W., Drake, H.L., Kolb, S., 2010. Different atmospheric methane-oxidizing communities in European beech and Norway spruce soils. *Appl Environ Microbiol* 76 (10), 3228-35.
- Delhoménie, M.-C., Nikiema, J., Bibeau, L., Heitz, M., 2008. A new method to determine the microbial kinetic parameters in biological air filters. *Chemical Engineering Science* 63 (16), 4126-4134.
- Delhomenie, M.C., Bibeau, L., Roy, S., Brzezinski, R., Heitz, M., 2001. Influence of nitrogen on the degradation of toluene in a compost-based biofilter. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76 (9), 997-1006.

- Delhomenie, M.C., Heitz, M., 2005. Biofiltration of air: a review. *Crit Rev Biotechnol* 25 (1-2), 53-72.
- Denman, K.L., G. Brasseur, A., Chidthaisong, P., Ciais, P.M.C., R.E., Dickinson, D.H., C. , Heinze, E., Holland, D., Jacob, U., Lohmann, S., Ramachandran, P.L., Da Silva Dias, S.C., Wofsy and X. Zhang, A.N.Y., Ny, USA., 2007. Couplings Between Changes in the Climate System and Biogeochemistry. . In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- Deponieverordnung, Verordnung über Deponien und Langzeitlager. . Deponieverordnung vom 27. April 2009 (BGBl. I S. 900), die durch Artikel 2 der Verordnung vom 4. März 2016 (BGBl. I S. 382) geändert worden ist.
- Deshusses, M.A., 1997. Biological waste air treatment. *Environmental Biotechnology* 8, 335-339.
- Din, 19529:2015-12. Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- Din, EN ISO 892-2:2015-03. Geotechnische Erkundung und Untersuchung - Laborversuche an Bodenproben - Teil 2: Bestimmung der Dichte des Bodens (ISO 17892-2:2014); Deutsche Fassung EN ISO 17892-2:2014.
- Din, EN 15936:2012-11. Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung.
- Din, EN ISO 14240-1:2011-09. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der mikrobiellen Biomasse von Böden - Teil 1: Substrat-induziertes Respirationsverfahren
- Din, EN ISO 16072:2011-09. Bodenbeschaffenheit - Laborverfahren zur Bestimmung der mikrobiellen Bodenatmung.
- Din, ISO 10390. Bodenbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes.
- Din, ISO 11265:1997-06. Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit.
- Dlugokencky, E.J., Bruhwiler, L., White, J.W.C., Emmons, L.K., Novelli, P.C., Montzka, S.A., Masarie, K.A., Lang, P.M., Crotwell, A.M., Miller, J.B., Gatti, L.V., 2009. Observational constraints on recent increases in the atmospheric CH₄ burden. *Geophysical Research Letters* 36 (18), n/a-n/a.
- Dlugokencky, E.J., Nisbet, E.G., Fisher, R., Lowry, D., 2011. Global atmospheric methane: budget, changes and dangers. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 369 (1943), 2058-2072.
- Dominguez, D.C., 2004. Calcium signalling in bacteria. *Molecular Microbiology* 54 (2), 291-297.
- Du Plessis, C.A., Strauss, J.M., Sebalalo, E.M.T., Riedel, K.-H.J., 2003. Empirical model for methane oxidation using a composted pine bark biofilter*. *Fuel* 82 (11), 1359-1365.
- Eea, 2009. European Environment Agency: Diverting Waste from landfill. Effectiveness of waste-management policies in the European Union. ISSN 1725-9177.

- Einola, J.-K.M., Karhu, A.E., Rintala, J.A., 2008. Mechanically–biologically treated municipal solid waste as a support medium for microbial methane oxidation to mitigate landfill greenhouse emissions. *Waste Manag* 28 (1), 97-111.
- Einola, J.-K.M., Kettunen, R.H., Rintala, J.A., 2007. Responses of methane oxidation to temperature and water content in cover soil of a boreal landfill. *Soil Biology and Biochemistry* 39 (5), 1156-1164.
- Engelhardt, H., 2007. Are S-layers exoskeletons? The basic function of protein surface layers revisited. *J Struct Biol* 160 (2), 115-24.
- Ergas, S.J., Gonzalez, B.C., 2004. Biofiltration: Past, present and future directions. *Biocycle* 48 (6), 35-39.
- Estrada, J.M., Lebrero, R., Quijano, G., Pérez, R., Figueroa-González, I., García-Encina, P.A., Muñoz, R., 2014. Methane abatement in a gas-recycling biotrickling filter: Evaluating innovative operational strategies to overcome mass transfer limitations. *Chemical Engineering Journal* 253, 385-393.
- Fargione, J., Tilman, D., Dybzinski, R., Lambers, J.H., Clark, C., Harpole, W.S., Knops, J.M., Reich, P.B., Loreau, M., 2007. From selection to complementarity: shifts in the causes of biodiversity–productivity relationships in a long-term biodiversity experiment. *Proc Biol Sci* 274 (1611), 871-6.
- Ferdowsi, M., Veillette, M., Ramirez, A.A., Jones, J.P., Heitz, M., 2016. Performance Evaluation of a Methane Biofilter Under Steady State, Transient State and Starvation Conditions. *Water, Air, & Soil Pollution* 227 (6).
- Fiencke, C., Bock, E., 2006. Immunocytochemical localization of membrane-bound ammonia monooxygenase in cells of ammonia oxidizing bacteria. *Arch Microbiol* 185 (2), 99-106.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P.B., T., Betts, R., Fahey, D.W., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D.C., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R., 2007. Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. *Climate Change 2007. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Inter-governmental Panel on Climate Change*; Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K.B.; Tignor, M.; Miller, H.L. Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, UK and New York, NY, USA, 2007.
- Fulazzaky, M.A., Talaiekhosani, A., Ponraj, M., Abd Majid, M.Z., Hadibarata, T., Goli, A., 2013. Biofiltration process as an ideal approach to remove pollutants from polluted air. *Desalination and Water Treatment* 52 (19-21), 3600-3615.
- Ganendra, G., Mercado-Garcia, D., Hernandez-Sanabria, E., Boeckx, P., Ho, A., Boon, N., 2015a. Methane biofiltration using autoclaved aerated concrete as the carrier material. *Appl Microbiol Biotechnol* 99 (17), 7307-20.
- Ganendra, G., Mercado-Garcia, D., Hernandez-Sanabria, E., Peiren, N., De Campeneere, S., Ho, A., Boon, N., 2015b. Biofiltration of methane from ruminants gas effluent using Autoclaved Aerated Concrete as the carrier material. *Chemical Engineering Journal* 277, 318-323.
- García-Aguilar, B., Ramirez, A., Jones, J., Heitz, M., 2011. Solubility of methane in pure non-ionic surfactants and pure and mixtures of linear alcohols at 298 K and 101.3 kPa. *Chemical Papers* 65 (3).
- Garrity, G.M., Holt, J.G., 2001. The Road Map to the Manual. In: Boone, D.R., Castenholz, R.W., Garrity, G.M. eds. *Bergey's Manual® of Systematic Bacteriology: Volume One*

- : The Archaea and the Deeply Branching and Phototrophic Bacteria. Springer New York, New York, NY, pp. 119-166.
- Gebert, J., 2004. Mikrobielle Methanoxidation im Biofilter zur Behandlung von Rest-Emissionen bei der passiven Deponieentgasung. Hamburg Bodenkundliche Arbeiten Band 55.
- Gebert, J., Groengroeft, A., Miehlich, G., 2003. Kinetics of microbial landfill methane oxidation in biofilters. *Waste Manag* 23 (7), 609-619.
- Gebert, J., Grongroft, A., 2006. Performance of a passively vented field-scale biofilter for the microbial oxidation of landfill methane. *Waste Manag* 26 (4), 399-407.
- Gebert, J., Singh, B.K., Pan, Y., Bodrossy, L., 2009. Activity and structure of methanotrophic communities in landfill cover soils. *Environ Microbiol Rep* 1 (5), 414-23.
- Gewitra, 2012. gewitra Ingenieurgesellschaft für Wissenstransfer, Zwischenbericht des CLIENT VR China-Verbundprojekt: Biofilter mit hoher Effizienz zur Methanoxidation in der Land- und Abfallwirtschaft (BiMoLA) - Teilprojekt 1 Biologischer Methanoxidationsfilter (Unveröffentlicht).
- Girard, M., Ramirez, A.A., Buelna, G., Heitz, M., 2011. Biofiltration of methane at low concentrations representative of the piggery industry—Influence of the methane and nitrogen concentrations. *Chemical Engineering Journal* 168 (1), 151-158.
- Girard, M., Viens, P., Ramirez, A.A., Brzezinski, R., Buelna, G., Heitz, M., 2012. Simultaneous treatment of methane and swine slurry by biofiltration. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 87 (5), 697-704.
- Gómez-Cuervo, S., Alfonsín, C., Hernández, J., Feijoo, G., Moreira, M.T., Omil, F., 2017. Diffuse methane emissions abatement by organic and inorganic packed biofilters: Assessment of operational and environmental indicators. *Journal of Cleaner Production* 143, 1191-1202.
- Gomez-Cuervo, S., Hernandez, J., Omil, F., 2016. Identifying the limitations of conventional biofiltration of diffuse methane emissions at long-term operation. *Environ Technol* 37 (15), 1947-58.
- Graham, D.W., Chaudhary, J.A., Hanson, R.S., Arnold, R.G., 1993. Factors affecting competition between type I and type II methanotrophs in two-organism, continuous-flow reactors. *Microb Ecol* 25 (1), 1-17.
- Groenestijn, J.W., Hesselink, P.G.M., 1993. Biotechniques for air pollution control. *Biodegradation* 4 (4), 283-301.
- Hanson, R.S., Hanson, T.E., 1996a. Methanotrophic bacteria. *Microbiological Reviews* 60 (2), 439-+.
- Hanson, R.S., Hanson, T.E., 1996b. Methanotrophic bacteria. *Microbiological Reviews* 60, 439.
- Hatamoto, M., Koshiyama, Y., Kindaichi, T., Ozaki, N., Ohashi, A., 2010. Enrichment and identification of methane-oxidizing bacteria by using down-flow hanging sponge bioreactors under low methane concentration. *Annals of Microbiology* 61 (3), 683-687.
- Haubold, R., 1978. Two different types of surface structures of methane utilizing bacteria. *Zeitschrift für allgemeine Mikrobiologie* 18 (7), 511-515.

- Henckel, T., Roslev, P., Conrad, R., 2000. Effects of O₂ and CH₄ on presence and activity of the indigenous methanotrophic community in rice field soil. *Environ Microbiol* 2 (6), 666-679.
- Hernández, J., Gómez-Cuervo, S., Omil, F., 2015. EPS and SMP as Stability Indicators During the Biofiltration of Diffuse Methane Emissions. *Water, Air, & Soil Pollution* 226 (10), 343.
- Hettiarachchi, V.C., Hettiarachchi, J.P.A., Mehrotra, A.K., 2007. Comprehensive one-dimensional mathematical model for heat, gas and moisture transport in methane biofilters. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 11, 225-233.
- Hettiarachchi, V.C., Hettiaratchi, P.J., Mehrotra, A.K., Kumar, S., 2011. Field-scale operation of methane biofiltration systems to mitigate point source methane emissions. *Environ Pollut* 159 (6), 1715-20.
- Hilger, H.A., Cranford, D.F., Barlaz, M.A., 2000. Methane oxidation and microbial exopolymer production in landfill cover soil. *Soil Biology & Biochemistry* 32, 457-467.
- Ho, A., De Roy, K., Thas, O., De Neve, J., Hoefman, S., Vandamme, P., Heylen, K., Boon, N., 2014. The more, the merrier: heterotroph richness stimulates methanotrophic activity. *ISME J* 8 (9), 1945-8.
- Ho, A., Luke, C., Frenzel, P., 2011. Recovery of methanotrophs from disturbance: population dynamics, evenness and functioning. *ISME J* 5 (4), 750-8.
- Hofmann, D.J., Butler, J.H., Dlugokencky, E.J., Elkins, J.W., Masarie, K., Montzka, S.A., Tans, P., 2006. The role of carbon dioxide in climate forcing from 1979 to 2004: introduction of the Annual Greenhouse Gas Index. *Tellus B* 58 (5), 614-619.
- Ipcc, 2014. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [. Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- Jang, I., Lee, S., Zoh, K.-D., Kang, H., 2011. Methane concentrations and methanotrophic community structure influence the response of soil methane oxidation to nitrogen content in a temperate forest. *Soil Biology and Biochemistry* 43 (3), 620-627.
- Janni, K.A., Maier, W.J., Kuehn, T.H., Yang, C.H., Bridges, B.B., Vesley, D., Nellis, M.A., 2001. Evaluation of biofiltration of air- an innovative air pollution control strategy. *ASHRAE Transactions* 107 (1), 198-214.
- Jiang, H., Chen, Y., Jiang, P., Zhang, C., Smith, T.J., Murrell, J.C., Xing, X.-H., 2010. Methanotrophs: Multifunctional bacteria with promising applications in environmental bioengineering. *Biochemical Engineering Journal* 49 (3), 277-288.
- Kennes, C., Rene, E.R., Veiga, M.C., 2009. Bioprocesses for air pollution control. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 84 (10), 1419-1436.
- Keuter, 2011. Characterization of nitrifying bacteria in marine recirculation aquaculture systems with regard to process optimization. Dissertation.
- Kevin, A.J., David, R.S., Alexandra, G., Troy, S., 2009. Alternative Gas-phase Biofilter Media Characteristics and Performance. 2009 Reno, Nevada, June 21 - June 24, 2009.

- Khan, Z.R., Müller, C., Sommer, G.S., 1997. Micrometeorological mass balance technique for measuring CH₄ emission from stored cattle slurry. *Biology and Fertility of Soils* 24 (4), 442-444.
- Khmelenina, V.N., Suzina, N.E., Trotsenko, Y.A., 2013. Surface layers of methanotrophic bacteria. *Microbiology* 82 (5), 529-541.
- Kibazohi, O., Yun, S.-Y., Anderson, W.A., 2004. Removal of hexane in biofilters packed with perlite and a peat perlite mixture. *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 20, 337-343.
- King, G., 1997. Responses of atmospheric methane consumption by soils to global climate change. *Global Change Biology* 3 (4), 351-362.
- King, G.M., Adamsen, A.P.S., 1992. Effects of Temperature on Methane Consumption in a Forest Soil and in Pure Cultures of the Methanotroph *Methylobacterium rubra*. *Appl Environ Microbiol* 58 (9), 2758-63.
- Knief, C., 2015. Diversity and Habitat Preferences of Cultivated and Uncultivated Aerobic Methanotrophic Bacteria Evaluated Based on *pmoA* as Molecular Marker. *Front Microbiol* 6, 1346.
- Knief, C., Dunfield, P.F., 2005. Response and adaptation of different methanotrophic bacteria to low methane mixing ratios. *Environ Microbiol* 7 (9), 1307-17.
- Knief, C., Lipski, A., Dunfield, P.F., 2003. Diversity and Activity of Methanotrophic Bacteria in Different Upland Soils. *Appl Environ Microbiol* 69 (11), 6703-6714.
- Knittel, K., Boetius, A., 2009. Anaerobic Oxidation of Methane: Progress with an Unknown Process. *Annual Review of Microbiology* 63 (1), 311-334.
- Kolb, S., 2009. The quest for atmospheric methane oxidizers in forest soils. *Environ Microbiol Rep* 1 (5), 336-46.
- Kolb, S., Knief, C., Dunfield, P.F., Conrad, R., 2005. Abundance and activity of uncultured methanotrophic bacteria involved in the consumption of atmospheric methane in two forest soils. *Environ Microbiol* 7 (8), 1150-61.
- Koops, H.-P., Pommerening-Röser, A., 2001. Distribution and ecophysiology of the nitrifying bacteria emphasizing cultured species. *FEMS Microbiol Ecol* 37 (1), 1-9.
- Koops, H.P., Purkhold, D., Pommerening-Röser, A., Timmermann, G., Wagner, M., 2003. The lithotrophic ammonia oxidizing bacteria.
- . In: Balows A, Trüper HG, Dworkin M, Harder W, Schleifer KH (eds) *The prokaryotes: an evolving electronic database for the microbial community*, 3rd edn, release 3.13, Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Kranert, M., Cord-Landwehr, K., 2010. *Einführung in die Abfallwirtschaft*. 4. Auflage. Vieweg+Teubner Verlag, ISBN: 978-3-8351-0060-2.
- Kravchenko, I.K., Kizilova, A.K., Bykova, S.A., Men'ko, E.V., Gal'chenko, V.F., 2010. Molecular analysis of high-affinity methane-oxidizing enrichment cultures isolated from a forest biocenosis and agrocenoses. *Microbiology* 79 (1), 106-114.
- Kurzbuch, M., 2015. Methanoxidation in Biofiltern: Überwachung und Optimierung der biologischen Oxidation von Methan, bei niedrigen Abluftkonzentrationen und geringer Adaptionszeit, in Versuchs-Biofiltern mit unterschiedlichen Füllmaterialien am Standort MBA Neumünster. . Master-Arbeit, Technische Universität Braunschweig.

- Le Mer, J., Roger, P., 2001. Production, oxidation, emission and consumption of methane by soils: A review. *European Journal of Soil Biology* 37 (1), 25-50.
- Leson, G., Winer, A.M., 1991. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions. *J Air Waste Manage Assoc* 41 (8), 1045-54.
- Levine, U.Y., Teal, T.K., Robertson, G.P., Schmidt, T.M., 2011. Agriculture's impact on microbial diversity and associated fluxes of carbon dioxide and methane. *ISME J* 5 (10), 1683-91.
- Li, J.Z., 2001. Comprehensive utilization of shells. *J. Huaihai Institute of Technology* 10, 22-23.
- Lieberman, R.L., Rosenzweig, A.C., 2004. Biological Methane Oxidation: Regulation, Biochemistry, and Active Site Structure of Particulate Methane Monooxygenase. *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology* 39 (3), 147-164.
- Limbri, H., Gunawan, C., Rosche, B., Scott, J., 2013. Challenges to Developing Methane Biofiltration for Coal Mine Ventilation Air: A Review. *Water, Air, & Soil Pollution* 224 (6).
- Liu, Y.-X., Yang, T.O., Yuan, D.-X., Wu, X.-Y., 2010. Study of municipal wastewater treatment with oyster shell as biological aerated filter medium. *Desalination* 254 (1-3), 149-153.
- Lu, M., Ouyang, T., Ye, Z., Liu, Y., 2010. Raw oyster shells as carrier for nitrifying biofilm in aerated biofilter. *Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE), 2010 4th International Conference on, Chengdu, 2010, 1-4.*
- Macalady, J.L., Mcmillan, A.M., Dickens, A.F., Tyler, S.C., Scow, K.M., 2002. Population dynamics of type I and II methanotrophic bacteria in rice soils. *Environ Microbiol* 4 (3), 148-57.
- Malhautier, L., Khammar, N., Bayle, S., Fanlo, J.L., 2005. Biofiltration of volatile organic compounds. *Appl Microbiol Biotechnol* 68 (1), 16-22.
- Marín, I., Arahal, D.R., 2014. The Family Beijerinckiaceae. In: Rosenberg, E., Delong, E.F., Lory, S., Stackebrandt, E., Thompson, F. eds. *The Prokaryotes: Alphaproteobacteria and Betaproteobacteria*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 115-133.
- Mccrady, M.H., 1918. Tables for Rapid Interpretation of Fermentation-tube Results. *The Public health journal* 9 (5), 201-220.
- Melse, R.W., Ogink, N.W.M., Rulkens, W.H., 2009. Air treatment techniques of abatement of emissions from intensive livestock Production. *The Open Agriculture Journal* 3, 6-12.
- Melse, R.W., Van Der Werf, A.W., 2005a. Biofiltration for mitigation of methane emission from animal husbandry. *Environ Sci Technol* 39 (14), 5460-5468.
- Melse, R.W., Van Der Werf, A.W., 2005b. Biofiltration for Mitigation of Methane Emission from Animal Husbandry. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5460-5468.
- Menard, C., Avalos Ramirez, A., Nikiema, J., Heitz, M., 2011. Analysis of the effects of temperature, the amount of nutrient solution and the carbon dioxide concentration on methane biofiltration. *International Journal of Sustainable Development and Planning* 6 (3), 312-324.
- Moe, W.M., Irvine, R.L., 2000a. Polyurethane foam medium for biofiltration. I: Characterization. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 126 (9), 815-825.

- Moe, W.M., Irvine, R.L., 2000b. Polyurethane foam medium for biofiltration. II: Operation and performance. *Journal of Environmental Engineering-Asce* 126 (9), 826-832.
- Moe, W.M., Irvine, R.L., 2001. Effect of nitrogen limitation on performance of toluene degrading biofilters. *Water Res* 35 (6), 1407-1414.
- Mohanty, S.R., Bharati, K., Deepa, N., Rao, V.R., Adhya, T.K., 2000. Influence of heavy metals on methane oxidation in tropical rice soils. *Ecotoxicol Environ Saf* 47 (3), 277-84.
- Mohanty, S.R., Bodelier, P.L., Conrad, R., 2007. Effect of temperature on composition of the methanotrophic community in rice field and forest soil. *FEMS Microbiol Ecol* 62 (1), 24-31.
- Moon, K.E., Lee, S.Y., Lee, S.H., Ryu, H.W., Cho, K.S., 2010. Earthworm cast as a promising filter bed material and its methanotrophic contribution to methane removal. *J Hazard Mater* 176 (1-3), 131-8.
- Morales, M., Hernandez, S., Cornabe, T., Revah, S., Auria, R., 2003. Effect of drying on biofilter performance: modeling and experimental approach. *Environ Sci Technol* 37 (5), 985-92.
- Mostafid, M.E., Shank, C., Imhoff, P.T., Yazdani, R., 2012. Gas transport properties of compost-woodchip and green waste for landfill biocovers and biofilters. *Chemical Engineering Journal* 191, 314-325.
- Murrell, J.C., Gilbert, B., McDonald, I.R., 2000. Molecular biology and regulation of methane monooxygenase. *Arch Microbiol* 173 (5-6), 325-32.
- Nicolai, R.E., Janni, K.A., 2001. Biofilter media mixture ratio of wood chips and compost treating swine odors. *Water Science and Technology* 44 (9), 261-267.
- Nicolai, R.E., Janni, K.A., 2001b. Determining pressure drop through compost-woodchip biofilter media. *ASAE Annual International Meeting*, St. Joseph, MI-paper no. 014080.
- Nikiema, J., Bibeau, L., Lavoie, J., Brzezinski, R., Vigneux, J., Heitz, M., 2005. Biofiltration of methane: An experimental study. *Chemical Engineering Journal* 113 (2-3), 111-117.
- Nikiema, J., Brzezinski, R., Heitz, M., 2007. Elimination of methane generated from landfills by biofiltration: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 6 (4), 261-284.
- Nikiema, J., Brzezinski, R., Heitz, M., 2010. Influence of phosphorus, potassium, and copper on methane biofiltration performance. A paper submitted to the *Journal of Environmental Engineering and Science*. *Canadian Journal of Civil Engineering* 37 (2), 335-345.
- Nikiema, J., Girard, M., Brzezinski, R., Heitz, M., 2009a. Biofiltration of methane using an inorganic filter bed: Influence of inlet load and nitrogen concentration. This article is one of a selection of papers published in this Special Issue on Biological Air Treatment. *Canadian Journal of Civil Engineering* 36 (12), 1903-1910.
- Nikiema, J., Heitz, M., 2009. The influence of the gas flow rate during methane biofiltration on an inorganic packing material. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 87 (1), 136-142.
- Nikiema, J., Heitz, M., 2010. The Use of Inorganic Packing Materials during Methane Biofiltration. *International Journal of Chemical Engineering* 2010, 1-8.

- Nikiema, J., Payre, G., Heitz, M., 2009b. A mathematical steady state model for methane bioelimination in a closed biofilter. *Chemical Engineering Journal* 150 (2-3), 418-425.
- Olivier, J., Janssens-Maenhout, G., 2011. Part III: Greenhouse-Gas Emissions. In: CO₂ emissions from fuel combustion. Paris (France): International Energy Agency; p. III.1 - III.57. JRC67519 Olivier J, Janssens-Maenhout G, Peters J, Wilson J. Long Term Trend in Global CO₂ Emissions. The Hague (Netherlands): PBL Netherlands Environmental Assessment Agency and European Commission Publications Office; 2011. JRC65918.
- Op Den Camp, H.J.M., Islam, T., Stott, M.B., Harhangi, H.R., Hynes, A., Schouten, S., Jetten, M.S.M., Birkeland, N.-K., Pol, A., Dunfield, P.F., 2009. Environmental, genomic and taxonomic perspectives on methanotrophic Verrucomicrobia. *Environ Microbiol Rep* 1 (5), 293-306.
- Pardo, G., Moral, R., Aguilera, E., Del Prado, A., 2015. Gaseous emissions from management of solid waste: a systematic review. *Global Change Biology* 21 (3), 1313-1327.
- Park, S., Brown, K.W., Thomas, J.C., 2002. The effect of various environmental and design parameters on methane oxidation in a model biofilter. *Waste Management & Research* 20 (5), 434-444.
- Park, S., Lee, C.-H., Ryu, C.-R., Sung, K., 2008. Biofiltration for Reducing Methane Emissions from Modern Sanitary Landfills at the Low Methane Generation Stage. *Water, Air, and Soil Pollution* 196 (1-4), 19-27.
- Pawlowska, M., Rozej, A., Stepniewski, W., 2011. The effect of bed properties on methane removal in an aerated biofilter--model studies. *Waste Manag* 31 (5), 903-13.
- Phong, H.T., 2012. Greenhouse gas emissions from composting and anaerobic digestion plants. Dissertation, Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, Hohe Landwirtschaftliche Fakultät.
- Pokhrel, D., Hettiaratchi, P., Kumar, S., 2011. Methane diffusion coefficient in compost and soil-compost mixtures in gas phase biofilter. *Chemical Engineering Journal* 169 (1-3), 200-206.
- Prather, M.J., Holmes, C.D., Hsu, J., 2012. Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry. *Geophysical Research Letters* 39 (9), n/a-n/a.
- Priemé, A., Christensen, S., 1997. Seasonal and spatial variation of methane oxidation in a Danish spruce forest. *Soil Biology and Biochemistry* 29 (8), 1165-1172.
- Ramírez-López, E., Corona-Hernández, J., Dendooven, L., Rangel, P., Thalasso, F., 2003. Characterization of five agricultural by-products as potential biofilter carriers. *Bioresour Technol* 88 (3), 259-263.
- Reddy, K.R., Yargicoglu, E.N., Yue, D., Yaghoubi, P., 2014a. Enhanced Microbial Methane Oxidation in Landfill Cover Soil Amended with Biochar. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 140 (9), 04014047.
- Reddy, K.R., Yargicoglu, E.N., Yue, D., Yaghoubi, P., 2014b. Enhanced Microbial Methane Oxidation in Landfill Cover Soil Amended with Biochar. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 140 (9).
- Reynolds, E.S., 1963. The use of lead citrate at high pH as an Electron-Opaque stain in electron microscopy. *J Cell Biol* 17 (1), 208-12.

- Richter, A., 2016. Spurengasgehalte im Zu- und Abstrom einer geschlossenen Biofilteranlage der MBA Neumünster. Bachelorarbeit im Studiengang Geowissenschaften. Institut für Bodenkunde, Universität Hamburg.
- Richtlinie, 1999/31/EG. Richtlinie des Rates vom 26. April 1999 über Abfalldeponien.
- Ricke, P., Kube, M., Nakagawa, S., Erkel, C., Reinhardt, R., Liesack, W., 2005. First genome data from uncultured upland soil cluster alpha methanotrophs provide further evidence for a close phylogenetic relationship to *Methylocapsa acidiphila* B2 and for high-affinity methanotrophy involving particulate methane monooxygenase. *Appl Environ Microbiol* 71 (11), 7472-82.
- Rigby, M., Prinn, R.G., Fraser, P.J., Simmonds, P.G., Langenfelds, R.L., Huang, J., Cunnold, D.M., Steele, L.P., Krummel, P.B., Weiss, R.F., O'doherty, S., Salameh, P.K., Wang, H.J., Harth, C.M., Mühle, J., Porter, L.W., 2008. Renewed growth of atmospheric methane. *Geophysical Research Letters* 35 (22), n/a-n/a.
- Rocha-Rios, J., Bordel, S., Hernández, S., Revah, S., 2009. Methane degradation in two-phase partition bioreactors. *Chemical Engineering Journal* 152 (1), 289-292.
- Ruffert, L., 2014. Untersuchung der Methanoxidation und Charakterisierung von Methanoxidierenden Bakterien auf verschiedenen Biowäschermaterialien zur Reduzierung der Methanfreisetzung aus der Landwirtschaft. BSc-Arbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Universität Düsseldorf, Fachbereich Biochemie.
- Sadasivam, B.Y., Reddy, K.R., 2013. Landfill methane oxidation in soil and bio-based cover systems: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 13 (1), 79-107.
- Sadasivam, B.Y., Reddy, K.R., 2015. Adsorption and transport of methane in landfill cover soil amended with waste-wood biochars. *J Environ Manage* 158, 11-23.
- Sakuma, T., Hattori, T., Deshusses, M.A., 2006. Comparison of Different Packing Materials for the Biofiltration of Air Toxics. *Journal of the Air & Waste Management Association* 56 (11), 1567-1575.
- Sánchez, A., Artola, A., Font, X., Gea, T., Barrena, R., Gabriel, D., Sánchez-Monedero, M.Á., Roig, A., Cayuela, M.L., Mondini, C., 2015. Greenhouse gas emissions from organic waste composting. *Environmental Chemistry Letters* 13 (3), 223-238.
- Scheutz, C., Kjeldsen, P., 2004. Environmental factors influencing attenuation of methane and hydrochlorofluorocarbons in landfill cover soils. *J Environ Qual* 33 (1), 72-9.
- Scheutz, C., Kjeldsen, P., Bogner, J.E., De Visscher, A., Gebert, J., Hilger, H.A., Huber-Humer, M., Spokas, K., 2009. Microbial methane oxidation processes and technologies for mitigation of landfill gas emissions. *Waste Manag Res* 27 (5), 409-55.
- Schlesner, H., Jenkins, C., Staley, J.T., 2006. The Phylum Verrucomicrobia: A Phylogenetically Heterogeneous Bacterial Group. In: Dworkin, M., Falkow, S., Rosenberg, E., Schleifer, K.-H., Stackebrandt, E. eds. *The Prokaryotes: Volume 7: Proteobacteria: Delta, Epsilon Subclass*. Springer New York, New York, NY, pp. 881-896.
- Schneider, D., 2014. Persönliche Mitteilung.

- Schnell, S., King, G.M., 1995. STABILITY OF METHANE OXIDATION CAPACITY TO VARIATIONS IN METHANE AND NUTRIENT CONCENTRATIONS. *FEMS Microbiol Ecol* 17 (4), 285-294.
- Schumüller, K., 2015. Biologische Abluftreinigung in der Abfallwirtschaft: Laborversuche zum Nährstoffbedarf einer schadstoffreduzierenden Population von Mikroorganismen für das Haupteinsatzgebiet Biowäscher. Master-Arbeit, Leichtweiß-Institut für Wasserbau, Hochschule Magdeburg-Stendal.
- Scott, D., Brannan, J., Higgins, I.J., 1981. The Effect of Growth Conditions on Intracytoplasmic Membranes and Methane Mono-oxygenase Activities in *Methylosinus trichosporium* OB3b. *Microbiology* 125 (1), 63-72.
- Semrau, J.D., Dispirito, A.A., Yoon, S., 2010. Methanotrophs and copper. *FEMS Microbiol Rev* 34 (4), 496-531.
- Shukla, P.N., Pandey, K.D., Mishra, V.K., 2013. Environmental Determinants of Soil Methane Oxidation and Methanotrophs. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 43 (18), 1945-2011.
- Sleytr, U.B., 1997. I. Basic and applied S-layer research: an overview1. *FEMS Microbiol Rev* 20 (1-2), 5-12.
- Sleytr, U.B., Beveridge, T.J., 1999. Bacterial S-layers. *Trends Microbiol* 7 (6), 253-60.
- Sly, L.I., Bryant, L.J., Cox, J.M., Anderson, J.M., 1993. DEVELOPMENT OF A BIOFILTER FOR THE REMOVAL OF METHANE FROM COAL-MINE VENTILATION ATMOSPHERES. *Appl Microbiol Biotechnol* 39 (3), 400-404.
- Söhngen, N.L., 1906. Ueber Bakterien, welche Methan als Kohlenstoffnahrung und Energiequelle gebrauchen. *Centralbl. Bakteriol. Parasitenk. Infektionskr. Hyg. Abt. II* 15, , 513-517.
- Spokas, K.A., Bogner, J.E., 2011. Limits and dynamics of methane oxidation in landfill cover soils. *Waste Manag* 31 (5), 823-832.
- Spurr, A.R., 1969. A low-viscosity epoxy resin embedding medium for electron microscopy. *J Ultrastruct Res* 26 (1), 31-43.
- Stein, V.B., Hettiaratchi, J.P., 2001. Methane oxidation in three Alberta soils: influence of soil parameters and methane flux rates. *Environ Technol* 22 (1), 101-11.
- Stock, M., Hoefman, S., Kerckhof, F.-M., Boon, N., De Vos, P., De Baets, B., Heylen, K., Waegeman, W., 2013. Exploration and prediction of interactions between methanotrophs and heterotrophs. *Research in Microbiology* 164 (10), 1045-1054.
- Streese, J., Stegmann, R., 2003. Microbial oxidation of methane from old landfills in biofilters. *Waste Manag* 23 (7), 573-580.
- Swanson, W.J., Loehr, R.C., 1997. Biofiltration: Fundamentals, Design, and Operations Principles, and Applications. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 538-546.
- Syed, R., Sagar, S., Tate, K., Rehm, B.H., 2016a. Assessment of farm soil, biochar, compost and weathered pine mulch to mitigate methane emissions. *Appl Microbiol Biotechnol* 100 (21), 9365-9379.
- Syed, R., Sagar, S., Tate, K., Rehm, B.H.A., 2014. Characterising a field methane oxidation biofilter - treating farm methane emissions from Massey University No.4 dairy pond. Christensen, L.D.C.a.C.L. (Ed.), *Nutrient Management for the Farm, Catchment*

- and Community <http://flrc.massey.ac.nz/publications.html>. Fertilizer and Lime Research Centre, , Massey University, Palmerston North, New Zealand, p. 11.
- Syed, R., Sagar, S., Tate, K., Rehm, B.H.A., 2016b. Does acidification of a soil biofilter compromise its methane-oxidising capacity? *Biology and Fertility of Soils* 52 (4), 573-583.
- Symstad, A.J., Chapin Iii, F.S., Wall, D.H., Gross, K.L., Huenneke, L.F., Mittelbach, G.G., Peters, D.P.C., Tilman, D., 2003. Long-term and large-scale perspectives on the relationship between biodiversity and ecosystem functioning *BioScience* 53 (1), 89-98
- Theisen, A.R., Ali, M.H., Radajewski, S., Dumont, M.G., Dunfield, P.F., McDonald, I.R., Dedysh, S.N., Miguez, C.B., Murrell, J.C., 2005. Regulation of methane oxidation in the facultative methanotroph *Methylocella silvestris* BL2. *Molecular Microbiology* 58 (3), 682-692.
- Thiel, S., Thomé-Kozmiensky, K.J., 2011. Mechanical-Biological Pre-Treatment of Waste - Hope and Reality.
- Thummes, K., Kämpfer, P., Jäckel, U., 2007. Temporal change of composition and potential activity of the thermophilic archaeal community during the composting of organic material. *Systematic and Applied Microbiology* 30 (5), 418-429.
- Tilman, D., Reich, P.B., Knops, J., Wedin, D., Mielke, T., Lehman, C., 2001. Diversity and productivity in a long-term grassland experiment. *Science* 294 (5543), 843-5.
- Umweltbundesamt, 2014a. Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2014. Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990 - 2012
- Umweltbundesamt, 2014b. Berichterstattung unter der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen und dem Kyoto-Protokoll 2014. Nationaler Inventarbericht zum Deutschen Treibhausgasinventar 1990 - 2012. .
- Van Der Heyden, C., Demeyer, P., Volcke, E.I.P., 2015. Mitigating emissions from pig and poultry housing facilities through air scrubbers and biofilters: State-of-the-art and perspectives. *Biosystems Engineering* 134, 74-93.
- Van Niftrik, L.A., Fuerst, J.A., Damsté, J.S.S., Kuenen, J.G., Jetten, M.S.M., Strous, M., 2004. The anammoxosome: an intracytoplasmic compartment in anammox bacteria. *FEMS Microbiol Lett* 233 (1), 7-13.
- Van Teeseling, M.C., Pol, A., Harhangi, H.R., Van Der Zwart, S., Jetten, M.S., Op Den Camp, H.J., Van Niftrik, L., 2014. Expanding the verrucomicrobial methanotrophic world: description of three novel species of *Methylacidimicrobium* gen. nov. *Appl Environ Microbiol* 80 (21), 6782-91.
- Vdlufa, 1991. Methodenbuch, Band 1. Die Untersuchung von Böden. 4. Auflage, VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
- Velis, C.A., Longhurst, P.J., Drew, G.H., Smith, R., Pollard, S.J.T., 2009. Biodrying for mechanical–biological treatment of wastes: A review of process science and engineering. *Bioresour Technol* 100 (11), 2747-2761.
- Visvanathan, C., Pokhrel, D., Cheimchaisri, W., Hettiaratchi, J.P.A., Wu, J.S., 1999. Methanotrophic activities in tropical landfill cover soils: effects of temperature, moisture content and methane concentration. *Waste Management and Research* 17 (4), 313-323.

- Vorob'ev, A.V., Dedysh, S.N., 2008. Inadequacy of enrichment culture technique for assessing the structure of methanotrophic communities in peat soil. *Microbiology* 77 (4), 504-507.
- Wang, J., Xia, F.F., Bai, Y., Fang, C.R., Shen, D.S., He, R., 2011. Methane oxidation in landfill waste biocover soil: Kinetics and sensitivity to ambient conditions. *Waste Manag* 31 (5), 864-870.
- Watson, S.W., Bock, E., Harms, H., Koops, H.P., Hooper, A.B., 1989. Nitrifying bacteria. 1st edn. Staley J.T.; Bryant M.P.; Pfennig N.; Holt J.G., Eds. *Bergey's manual of systematic bacteriology* Vol. 3 1989 The Williams & Wilkins Co. Baltimore, MD 1808-1834.
- Webb, H.K., Ng, H.J., Ivanova, E.P., 2014. The Family Methylocystaceae. 341-347.
- Weckhuysen, B., Vriens, L., Verachtert, H., 1993. THE EFFECT OF NUTRIENT SUPPLEMENTATION ON THE BIOFILTRATION REMOVAL OF BUTANAL IN CONTAMINATED AIR. *Appl Microbiol Biotechnol* 39 (3), 395-399.
- Whalen, S.C., Reeburgh, W.S., Sandbeck, K.A., 1990. RAPID METHANE OXIDATION IN A LANDFILL COVER SOIL. *Appl Environ Microbiol* 56 (11), 3405-3411.
- Whittenbury, R., Dalton, H., 1981. The Methylophilic Bacteria. In: Starr, M.P., Stolp, H., Trüper, H.G., Balows, A., Schlegel, H.G. eds. *The Prokaryotes: A Handbook on Habitats, Isolation, and Identification of Bacteria*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 894-902.
- Whittenbury, R., Phillips, K.C., Wilkinson, J.F., 1970. Enrichment, Isolation and Some Properties of Methane-utilizing Bacteria. *Microbiology* 61 (2), 205-218.
- Wilshusen, J.H., Hettiaratchi, J.P., De Visscher, A., Saint-Fort, R., 2004a. Methane oxidation and formation of EPS in compost: effect of oxygen concentration. *Environ Pollut* 129 (2), 305-14.
- Wilshusen, J.H., Hettiaratchi, J.P., Stein, V.B., 2004b. Long-term behavior of passively aerated compost methanotrophic biofilter columns. *Waste Manag* 24 (7), 643-53.
- Xin, J.Y., Cui, J.R., Hu, X.X., Li, S.B., Xia, C.G., Zhu, L.M., Wang, Y.Q., 2002. Particulate methane monooxygenase from *Methylosinus trichosporium* is a copper-containing enzyme. *Biochem Biophys Res Commun* 295 (1), 182-6.
- Xiong, X., Ye, Z., 2006. Study of nitrification behavior in aerated biofilters using oyster shell carrier. *Aquatic Ecosystem Health & Management* 9 (1), 15-19.
- Xiong, X.J., Huang, Z.X., Jing, J.H., Hong, H.S., Hano, T., 2002. Phosphorus removal by oyster shells in submerged biofilters. *J. Cehm. Industry and Eng. (China)* 53, 124-126.
- Yamamoto, N., Tada, C., Nakajiffs, Y., 2011. Archaeal Community during Cattle Manure Composting Process in Field-scale Facility. *J Integer Field Sci* 8, 55-59.
- Yan, X., Akiyama, H., Yagi, K., Akimoto, H., 2009. Global estimations of the inventory and mitigation potential of methane emissions from rice cultivation conducted using the 2006 Intergovernmental Panel on Climate Change Guidelines. *Global Biogeochemical Cycles* 23 (2), n/a-n/a.
- Yoon, S., Carey, J.N., Semrau, J.D., 2009. Feasibility of atmospheric methane removal using methanotrophic biotrickling filters. *Appl Microbiol Biotechnol* 83 (5), 949-56.

Hamburger Bodenkundliche Arbeiten



Herausgeber: Verein zur Förderung der Bodenkunde Hamburg
c/o Institut für Bodenkunde der Universität Hamburg
Allende-Platz 2, D-20146 Hamburg

Vorstand: Prof. Dr. Annette Eschenbach, Dr. Claudia Fiencke,
Dr. Alexander Gröngröft

Schriftleitung: Dr. Klaus Berger

Telefon: (040) 42838-4041

E-Mail: HBA@uni-hamburg.de

Internet: <https://www.geo.uni-hamburg.de/de/bodenkunde/ueber-das-institut/hba.html>

Die Schriftenreihe umfasst folgende neuere Bände (Stand Dezember 2017)

Die vollständige Bandliste finden Sie im Internet unter der oben angegebenen Internetadresse.

- Band 88: **Wienke, C.:** Optimierung der mikrobiellen Methanoxidation auf verschiedenen Biofiltermaterialien, zur Reduzierung des klimarelevanten Spurengases Methan, für den Einsatz im Biofilter einer mechanisch-biologischen Abfallbehandlungsanlage. 2017. 163 S.
- Band 87: **Eckhardt, T.:** Partitioning carbon fluxes in a permafrost landscape. 2017. 128 S.
- Band 86: **Arnold, F.:** Das Wilde Moor bei Schwabstedt: Rekonstruktion der Landschaftsgenese mittels digitalen Geländemodells für die Klimastufen des Holozäns. 2017. xii + 211 S., darunter 8 Faltpäne
- Band 85: **Walz, J.:** Soil organic matter decomposition in permafrost-affected soils and sediments. 2017. 108 S.
- Band 84: **Vybornova, O.:** Effect of re-wetting on greenhouse gas emissions from different microtopes in a cut-over bog in Northern Germany. 2017. XVIII + 130 S.
- Band 83: **Geck, C.:** Temporal and spatial variability of soil gas transport parameters, soil gas composition and gas fluxes in methane oxidation systems. 2017. XXII + 166 S.
- Band 82: **Holl, D.:** Carbon dioxide and methane balances of pristine and degraded temperate peatlands. Empirical modeling of eddy covariance trace gas fluxes measured over heterogeneous terrain. 2017. 139 S.
- Band 81: **Gebert, J. & E.-M. Pfeiffer** (Hrsg.): I Bilanzierung von Gasflüssen auf Deponien. II Systeme zur Methanoxidation auf Deponien. Leitfäden des Projekts MiMethox. 2017. 179 S.
- Band 80: **Beermann, F.:** Nutrient availability and limitation within soils of polygonal tundra in the Sakha Republic, Russian Federation. 2016. XIX + 133 S.
- Band 79: **Suddapuli Hewage, R. P.:** Effect of charred digestate (biochar) and digestate on soil organic carbon and nutrients in temperate bioenergy crop production systems. 2016. xvi + 150 S.
- Bände 1 – 78 mit Umschlag in der ursprünglichen Umschlaggestaltung.*
- Band 78: **Zschocke, A.:** Behavior of organic contaminants in permafrost-affected soils. 2015. XIV + 194 S.
- Band 77: **Knoblauch, C., Fiencke, C. & K. Berger** (Hrsg.): Böden im Wandel. Festschrift für Eva-Maria Pfeiffer. 2015. 177 S.
- Band 76: **Hansen, K.:** Ecosystem functions of tidal marsh soils of the Elbe estuary. 2015. XX + 161 S.
- Band 75: **Röwer, I.:** Reduction of methane emissions from landfills: Processes, measures and monitoring strategies. 2014. 191 S.

- Band 74: **Antcibor, I.:** Content, Distribution, and Translocation of Trace Elements in Permafrost-Affected Environments of the Siberian Arctic. 2014. XVIII + 167 S.
- Band 73: **Vanselow-Algan, M.:** Impact of summer drought on greenhouse gas fluxes and nitrogen availability in a restored bog ecosystem with differing plant communities. 2014. VIII + 103 S.
- Band 72: **Avagyan, A.:** Spatial variability and seasonal dynamics of dissolved organic matter in surface and soil pore waters in mire-forest landscapes in the Komi Republic, Northwest-Russia. 2013. XVII + 200 S.
- Band 71: **Zubrzycki, S.:** Organic Carbon Pools in Permafrost-Affected Soils of Siberian Arctic Regions. 2013. XVII + 166 S.
- Band 70: **Preuss, I.-M.:** In-situ Studies of Microbial CH₄ Oxidation Efficiency in Arctic Wetland Soils – Application of Stable Carbon Isotopes. 2013. XVIII + 129 S.
- Band 69: **Wiesner, S.:** Observing the impact of soils on local urban climate. 2013. X + 175 S.
- Band 68: **Gebert, J. & E.-M. Pfeiffer** (Hrsg.): Mikrobielle Methanoxidation in Deponie-Abdeckschichten. Abschluss-Workshop am 22. und 23. November 2012 in Hamburg. Veranstalter: Forschungsverbund MiMethox. 2012. 215 S.
- Band 67: **Rachor, I.:** Spatial and Temporal Patterns of Methane Fluxes on Old Landfills: Processes and Emission Reduction Potential. 2012. XIII + 150 S.
- Band 66: **Gebert, J.:** Microbial Oxidation of Methane Fluxes from Landfills. Habilitationsschrift. 2013. 142 S.
- Band 65: **Sanders, T.:** Charakterisierung Ammoniak oxidierender Mikroorganismen in Böden kalter und gemäßigter Klimate und ihre Bedeutung für den globalen Stickstoffkreislauf. 2011. XVI + 157 S.
- Band 64: **Thoma, R.:** Auswirkungen undichter Grundleitungen mit häuslichem Abwasser auf Boden und Grundwasser. 2011. xii + 188 + XXXIII S.
- Band 63: **Gebert, J. & E.-M. Pfeiffer** (Hrsg.): Mikrobielle Methanoxidation in Deponie-Abdeckschichten. Workshop am 29. und 30. April 2010 in Hamburg. Veranstalter: Forschungsverbund MiMethox. 2010. 143 S.
- Band 62: **Herpel, N.:** The Scale-Dependent Variability of Topsoil Properties Reflecting Ecosystem Patchiness in Drylands of Southern Africa. 2008. XX + 299 S.
- Band 61: **Petersen, A.:** Pedodiversity of southern African Drylands. 2008. XIV + 374 S. und Anhang
- Band 60: **Awang Besar @ Raffie, N.:** The Effect of different Land Use on Carbon Sequestration in coastal Soils of the Nature Reserve "Katinger Watt", Schleswig-Holstein, Northern Germany. 2007. XVIII + 131 S.
- Band 59: **Zimmermann, U.:** Methanoxidierende Bakteriengemeinschaften in Böden und Sedimenten des sibirischen Permafrostes. 2007. 123 S.
- Band 58: **Flöter, O.:** Wasserhaushalt gepflasterter Straßen und Gehwege. Lysimeterversuche an drei Aufbauten unter praxisnahen Bedingungen unter Hamburger Klima. 2006. XXIV + 329 S. und Anhang
- Band 57: **Karrasch, M.:** Der Einfluss von Bodeneigenschaften und Bewirtschaftungsmaßnahmen auf bodenmikrobiologische Indikatoren in humosen Oberböden unter Grünland und Mais. 2005. 266 S.
- Band 56: **Melchior, S. & K. Berger** (Hrsg.): Abfallverwertung bei der Rekultivierung von Deponien, Altlasten und Bergbaufolgelandschaften. Grundwasserschutz · Abfallwirtschaft · Deponietechnik · Bodenschutz. Fachtagung am 31. März und 1. April 2005 in Hamburg. 2005. Druckfassung: 306 S.; ergänzte PDF-Fassung: 324 S.
- Band 55: **Gebert, J.:** Mikrobielle Methanoxidation im Biofilter zur Behandlung von Rest-Emissionen bei der passiven Deponieentgasung. 2004. 235 S.
- Band 54: **Hochfeld, B.:** Bodenfunktionsbewertung - Entwicklung eines Verfahrens zur planerischen Bewertung von Bodenfunktionen in Hamburg unter besonderer Berücksichtigung eines praxisnahen Vergleichs bestehender Methoden. 2004. 258 S.