



Felicitas Kaplar, \*1996  
Antonia Hartmann, \*1996

Schule:  
Hanns-Seidel-Gymnasium,  
Hösbach

Eingang der Arbeit:  
Juni 2014

Zur Veröffentlichung angenommen:  
Oktober 2014

## Die zwei Gesichter des Methans

### Vom Treibhausgas zum Energieträger der Zukunft: Neue Erkenntnisse zu Emission und Genese von Methan

Bei Regen gelangt das Treibhausgas Methan unkontrolliert aus Ackerböden in die Atmosphäre. In Bayern ist das so viel, wie 1,2 Millionen Kühe täglich ausstoßen. Verursacher sind Bakterien im Boden. Genau diese Bakterien kann man jedoch nutzen, um das ebenfalls klimaschädliche Kohlendioxid gezielt mit Überschussstrom in Methan umzuwandeln und so einen chemischen Energiezwischenspeicher zu gewinnen.

#### 1 Einleitung und Problemstellung

Im Jahre 2007 kam die von den Vereinten Nationen eingesetzte IPCC erstmals zu dem Schluss, dass „die Erwärmung der Erdatmosphäre seit Beginn der Industrialisierung hauptsächlich durch die Anreicherung von Treibhausgasen durch den Menschen hervorgerufen wird“ [1]. Der Methananteil am Treibhauseffekt beläuft sich auf ein Viertel des  $\text{CO}_2$ -Anteils, obwohl sein Gehalt in der Luft ca. 200-fach geringer ist ( $> 2 \text{ ppm}$ ) [2]. Dies hat mit dem hohen Treibhauspotenzial des Methans zu tun. Wie für das  $\text{CO}_2$  gibt es auch für das Methan in der Atmosphäre menschliche und natürliche Quellen. Es entsteht immer, wenn Mikroorganismen organisches Material unter Luftabschluss zersetzen, z.B. in Sümpfen, Müllkippen, Reisfeldern oder im Magen von Wiederkäuern.

Aus Eisbohrkernen ist bekannt, dass der Methangehalt der Erdatmosphäre in den letzten 65.000 Jahren zwischen 320 und 790 ppb schwankte. In den letzten 200 Jahren ist er auf 1750 ppb und ab 2007 auf über 1800 ppb gestiegen. Für die Abschätzung der Klimaveränderung durch Klimamodelle ist Methan eine wichtige Eingangsgröße. Der Methangehalt der Atmosphäre ist zwar sehr genau bekannt, aber über die Pfade und die jeweiligen Mengen können nicht ganz so sichere Aussagen gemacht werden. Es könnte sein, dass die Erde vor einem Anstieg der Methanemissionen steht, weil mehr Methan als bislang angenommen aus den Meeren austritt. Auch das Auftauen des Permafrostes entfacht Prozesse im Boden, bei denen gigantische Mengen Methan gebildet und an die Atmosphäre abgegeben werden.

Wir fanden Anzeichen dafür, dass Methan nicht nur aus Reisfeldern in die Atmosphäre entweicht, sondern auch aus europäischen Böden nach starken Niederschlägen. Internetrecherchen lieferten keinen Hinweis darauf, dass diese Methanemission jemals qualitativ und quantitativ untersucht wurde. Zu klären war auch die grundsätzliche Frage, ob die Methanbildung durch Mikroben (Methanogenese) eine totale Sauerstoffabwesenheit braucht, oder auch schon in Gegenwart von Sauerstoff einsetzt. Schließlich wollten wir überprüfen, ob die Methan produzierenden Mikroben für eine Umwandlung des Treibhausgases  $\text{CO}_2$  in den Energieträger Methan genutzt werden können. So entwickelte sich über zwei Jahre eine Arbeit mit stark interdisziplinärem Charakter. Die Bodenkunde ist ein Teilbereich der Geowissenschaften, Mikroorganismen

werden traditionell in der Biologie behandelt und die Chemiker fühlen sich für das Methan zuständig.

## 2 Fachliche Grundlagen

### 2.1 Bodenluft

Die Bodenluft besteht, wie atmosphärische Luft, aus Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid. Meist ist der Stickstoffgehalt der Bodenluft identisch mit dem der Atmosphäre, während der Sauerstoffgehalt auf 10 Vol.-%, in anoxischen Böden bis auf 0 Vol.-% absinken kann. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration hängt sehr mit der biologischen Aktivität im Boden zusammen und kann auf 10 Vol.-% und höher ansteigen. Der Sauerstoff in der Bodenluft ist für atmende Bodenorganismen und Pflanzenwurzeln lebenswichtig. Den permanenten Gasaustausch zwischen Boden und Atmosphäre nennt man „Bodenatmung“. Im gesunden Boden führen vielfältige Interaktionen zwischen Bakterien, Pilzen, Pflanzen und dem Boden selbst zur Bereitstellung der Nährstoffe für alle anderen Bodenlebewesen.

### 2.2 Bodenbakterien

Zelluläre Lebewesen lassen sich aufgrund ihrer RNA-Struktur in drei Domänen einteilen: Eukaryoten, Archaeobakterien (Urbakterien) und Bakterien (*Bacteria*) [3]. Bakterien und Archaeen sind Einzeller ohne Zellkern. Sie kommen in unterschiedlichsten und extremsten Lebensräumen vor. Zieht man die Wege zur Energiebereitstellung als Differenzierungsmerkmal heran, kann man sie in phototrophe, chemotrophe, lithotrophe und organotrophe Organismen unterteilen. Unter Berücksichtigung der Kohlenstoffquelle ergibt sich eine Einteilung in eine autotrophe und eine heterotrophe Gruppe [4].

Die Stoffwechselvorgänge finden im aeroben oder im anaeroben Milieu statt. Es wird gesagt, dass in einem Gramm Gartenboden über 100 Millionen Bakterien leben. Vorzugsweise halten sie sich in einem dünnen Wasserfilm auf, der die Bodenpartikel an Wurzeloberflächen und im Wurzelraum umgibt, den man als Rhizosphäre bezeichnet. Mit Blick auf das Methan lassen sich Bakterien in Methanotrophe und Methanogene einteilen. Methanotrophe Bakterien leben strikt aerob und nut-

zen Methan als Quelle für Kohlenstoff und Energie. Diese Methanoxidierer finden sich überall dort, wo Methan und Sauerstoff vorkommen. Sie wirken wie ein Biofilter und machen in einigen Sedimenten bis zu 95 %, in den Reisfeldern 30 % des Methans unschädlich. Die Methanogenese ist hochspezialisierten Archaeen vorbehalten. Sie leben unter anoxischen Bedingungen und benötigen für ihren Stoffwechsel häufig Wasserstoff. Bereits geringe Sauerstoffmengen führen zur irreversiblen Schädigung ihres Reduktionsapparates [5]. Die meisten setzen Kohlenstoffdioxid in Methan um. Auch andere Gärungsprodukte von Bakterien wie einfache C1-Verbindungen und Acetate können sie zu Methan verarbeiten. Obwohl der Anteil der acetotrophen methanogenen Archaeen nur 14 % der gesamten methanogenen Flora beträgt, werden zwei Drittel des Methans durch diese Mikroorganismen gebildet [5]. Die Methanogenese, die auch als anaerobe Atmung bezeichnet wird [6], stellt die letzte Stufe des anaeroben Abbaus von Biomasse dar. Sie ist ein äußerst komplexer Vorgang. Der letzte Schritt wurde von Schweizer Wissenschaftlern im Jahre 2000 aufgeklärt. Dabei erweist sich die Methyl-CoM-Reduktase als das Schlüsselenzym [7]. Es soll noch erwähnt werden, dass es auch in oxischen Böden durch das Auftreten von anaeroben Nischen zur Methanbildung kommen kann.

### 2.3 Emissionspfade des Methans in die Atmosphäre

Bis vor wenigen Jahren war es gängige Lehrmeinung, dass Methan entweder auf chemischem Wege (große Hitze, hoher Druck in der Erdkruste) oder als Produkt mikrobieller Aktivität entsteht. 2006 schockierte der Heidelberger Atmosphärenforscher Frank Keppler die Fachwelt mit der Mitteilung, dass auch Pflanzen in ganz normaler sauerstoffreicher Umgebung Methan produzieren und in die Atmosphäre abgeben. Er fand, dass lebende Pflanzen 10 bis 100-fach mehr Methan freisetzen als abgestorbenes Pflanzenmaterial und dass sich die Menge unter Sonneneinfluss nochmals drastisch erhöht. Dieses phytogene Methan war den Botanikern dieser Welt bis dato offenbar entgangen [8] [9]. Mittlerweile weiß man, dass Pektine und die Aminosäure

re Methionin dabei eine Schlüsselrolle spielen. Keppler kommentierte seine weltweit hochemotionale und mit bösen Anfeindungen diskutierte Erkenntnisse so: „Methan darf eigentlich so nicht entstehen. Es ist eine bisher anerkannte Lehrbuchweisheit, dass biogenes Methan nur unter Ausschluss von Sauerstoff gebildet werden kann. Darum hat bisher einfach niemand genau hingesehen“ [10]. Immerhin entspricht es 10 - 30 Prozent der jährlichen Methanemission in die Atmosphäre. Wir hatten Gelegenheit, Frank Keppler im Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz im September 2013 zu treffen und mit ihm über seine Forschungen und unsere Arbeit zu diskutieren. Dabei berichtete er uns auch über neueste Untersuchungen, bei denen die Bildung von Methan in sterilisierten, mikrobefreien Böden nachgewiesen wurde, die etwas organisches Material enthalten [11]. Diese abiotische Methanbildung ist ein bislang unentdeckter Methanpfad in oxischen Böden, der nur mit der Zersetzung organischer Komponenten im Boden erklärt werden kann. Die Mainzer Wissenschaftler fanden heraus, dass die Methanemission mit steigender Temperatur, zusätzlicher UV-Belichtung und Wasserzugabe zunimmt. Nach dem aktuellen Stand der Wissenschaft lassen sich derzeit vier verschiedene Wege angeben, auf denen Methan in die Atmosphäre gelangen kann:

- chemisch und geochemisch unter Extrembedingungen (hoher Druck, hohe Temperaturen)
- mikrobiell (strikt anaerob durch Abbau organischer Bodensubstanz)
- phytogenetisch (auch unter Stressbedingungen, in Anwesenheit von Sauerstoff)
- abiotisch (nicht mikrobiell) durch chemischen Abbau organischer Substanz in oxischen Böden

Im Fokus unserer Arbeit stehen die Pfade 2 und 4.

### 2.4 Sauerstoff- und Methanalytik

Für die Bestimmung des Sauerstoffstandes uns das digitale Sauerstoffmessgerät GMH 3690 der Firma Greisinger mit einem Sauerstoffsensoren und einer Genauigkeit von  $\pm 0,1\%$  zur Verfügung. Die quantitative Methanbestim-

mung erfolgte mit dem schulischen Gaschromatographen des Typs GC-CGA-3 der Firma Schroth mit FID. Die zur Quantifizierung des Methans benötigte Kalibrierkurve erstellten wir, indem wir definierte Reinmethanmengen zu definierten Luftvolumina spritzten und die relativen Flächeneinheiten der Methanpeaks bestimmten. Sie sind ein Maß für die Methanmenge. Bei unseren Messungen entnahmen wir 1000 µl- oder 500 µl-Proben. Den Peakflächen wurde über die Kalibrierkurve eine bestimmte Methanmenge in ppm zugeordnet. Die Erfassungsgrenze des Schul-GC liegt bei ca. 20 ppm.

Dies bedeutet, dass eine mikrobielle Methanproduktion bereits angelaufen sein kann, diese aber unter unseren Messbedingungen gaschromatographisch noch nicht „sichtbar“ ist. Außerdem ist zu bedenken, dass hier die Methanproduktion durch Methanogene und der Methanverbrauch durch Methanotrophe miteinander konkurrieren. Erst wenn die Genese den Verbrauch deutlich überwiegt, kann die Methankonzentration im Inkubator die Erfassungsgrenze von ca. 20 ppm erreichen und damit für uns als Peak erkennbar werden. Für Methanbestimmungen im 1 ppm-Bereich wurde uns auf Anfrage gelegentlich vom E-Werk in Goldbach das Halbleitersensor-Gerät EX-TEC SR 6 der Firma Sewerin zur Verfügung gestellt.

### 3 Biogeochemische Untersuchungen zur Methanemission von Böden

Zunächst beschreiben wir unsere Untersuchungen zur Methanemission von Böden, bevor wir auf das Problem der Konversion von Kohlenstoffdioxid zu Methan durch Archaeen eingehen.

#### 3.1 Methan aus mikrobiellen Aktivitäten

##### 3.1.1 Versuche im Inkubator: Aufbau

Wir inkubierten eine Rasenprobe in einem 1L-Gurkenglas und fluteten mit Wasser bis zur Grasnarbe. In den Schraubdeckel wurden zwei Löcher gebohrt. Durch das eine wurde das Kabel des Sauerstoffsensors geführt, das andere wurde durch ein Siliconseptum verschlossen. Hier konnte man mit der GC-Spritze Proben entnehmen. Alle Löcher und Übergänge wurden mit Silicon abgedichtet. Die Methanwerte



Abb. 1: Ein Gurkenglas als Inkubator mit integriertem Sauerstoffsensor und eingeschlossener Rasenprobe.

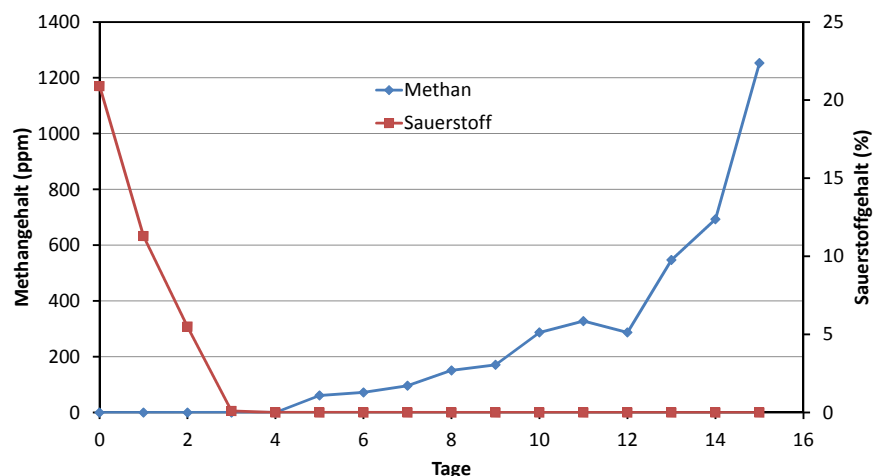


Abb. 2: Sauerstoff- und Methanwerte der inkubierten Rasenprobe über einen Zeitraum von 15 Tagen.

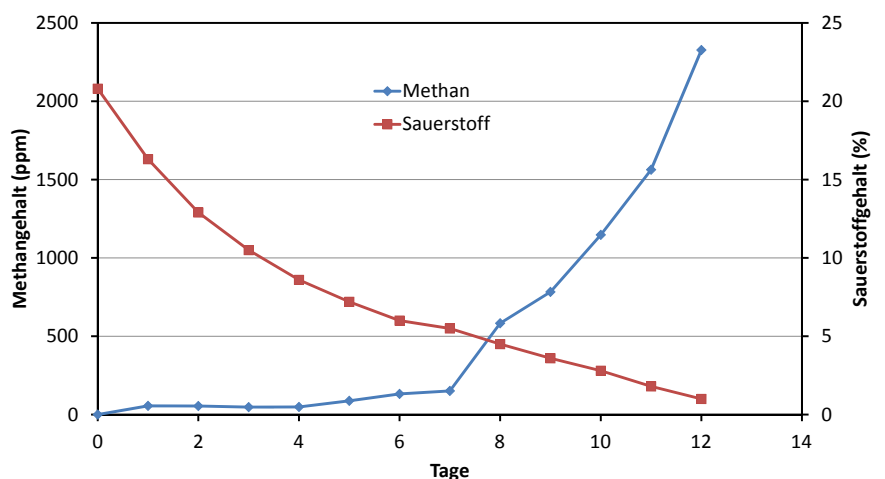


Abb. 3: Sauerstoff- und Methanwerte der inkubierten Rasenprobe mit Staunässe.



wurden täglich gaschromatographisch bestimmt, meist über einen Zeitraum von 14 Tagen.

### 3.1.2 Sauerstoff- und Methanentwicklung bei bodenfeuchten Rasenproben

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, fällt der Sauerstoffgehalt im abgeschlossenen Inkubator mit einer Rasenprobe mit natürlicher Bodenfeuchte innerhalb von 4 Tagen auf Null ab. Interessant ist, dass erst danach, also am 5. Tag und bei vollständiger Sauerstoffabwesenheit, eine leichte, detektierbare Methanproduktion einsetzt. Sie verläuft zunächst linear und steigt am 12. Tag nahezu exponentiell an. Am 15. Tag wird die 1000 ppm-Grenze überschritten.

### 3.1.3 Untersuchung gefluteter Bodenproben von verschiedenen Standorten

Im Folgenden wurden die Rasenproben stark gewässert. Wie Abb. 3 zeigt, ist der  $O_2$ -Gehalt im Inkubator nach 12 Tagen noch nicht auf Null gefallen. Es wird ein fundamentaler Unterschied zur nur bodenfeuchten Rasenprobe erkennbar: Die detektierbare  $CH_4$ -Produktion setzt schon ab einem  $O_2$ -Gehalt von etwas unter 20 % ein und hat einen exponentiellen Anstieg bei 4 bis 5 %. Dieses Ergebnis widerspricht der Vorstellung, dass die Methanproduktion von Bodenmikroben anoxische Verhältnisse erfordert. Die Frage war, ob sich das auch bei anderen Böden beobachten lässt.

Bei Wiesenboden dauert es ein paar Tage länger bis die  $CH_4$ -Emission einsetzt (siehe Abb. 4). Wie beim Rasen finden wir nachweisbare Mengen um 200 ppm bei  $O_2$ -Werten über 16 %. Man muss aber annehmen, dass die  $CH_4$ -Produktion schon früher einsetzt. Bei gefluteten Ackerböden (siehe Abb. 5) kommt es nach 10 Tagen zur messbaren  $CH_4$ -Emission bei ca. 18 %  $O_2$ -Gehalt im Inkubator. In allen Fällen setzt die Methanbildung bei  $O_2$ -Werten unter 20 % in der Umgebungsluft ein. Wir nehmen an, dass die Staunässe in der Rhizosphäre lokal für anoxische Verhältnisse mit guten Wachstumsbedingungen für Archaeen sorgt. Bis diese aber von der Verzögerungsphase in die Phase des exponentiellen Wachstums kommen, braucht es typischerweise mehrere Tage.

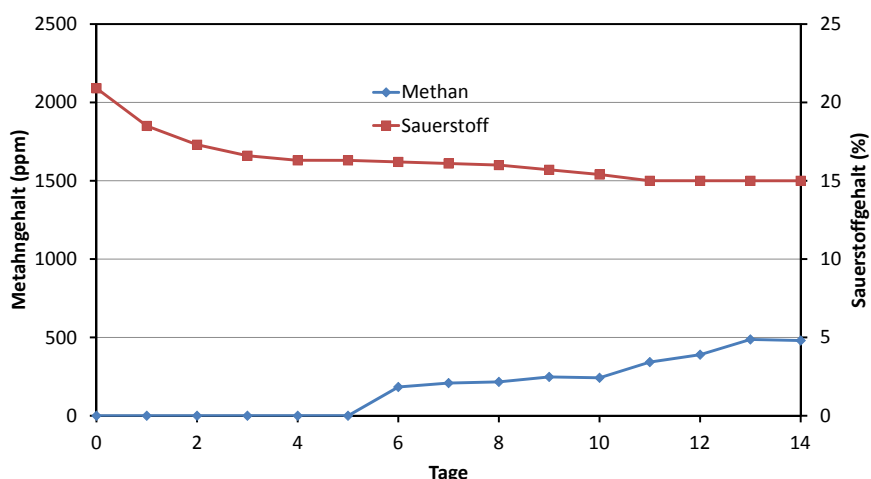


Abb. 4: Sauerstoff- und Methanwerte von inkubiertem Wiesenboden mit Staunässe.

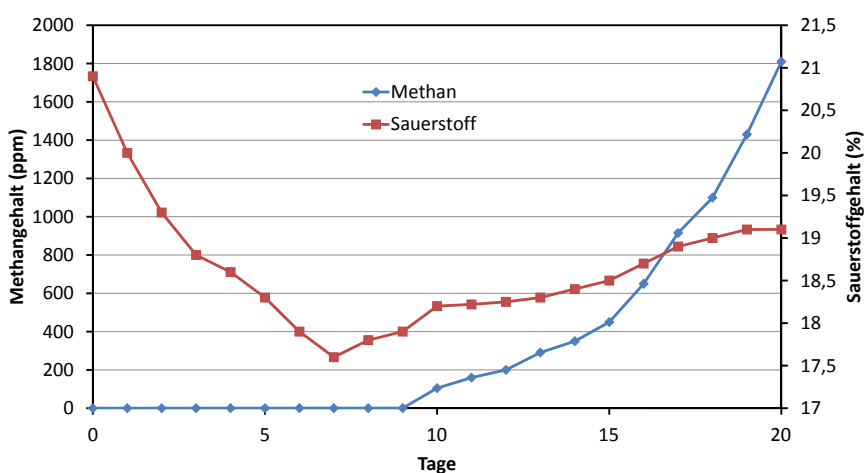


Abb. 5: Sauerstoff- und Methanwerte von inkubiertem Ackerboden mit Staunässe.

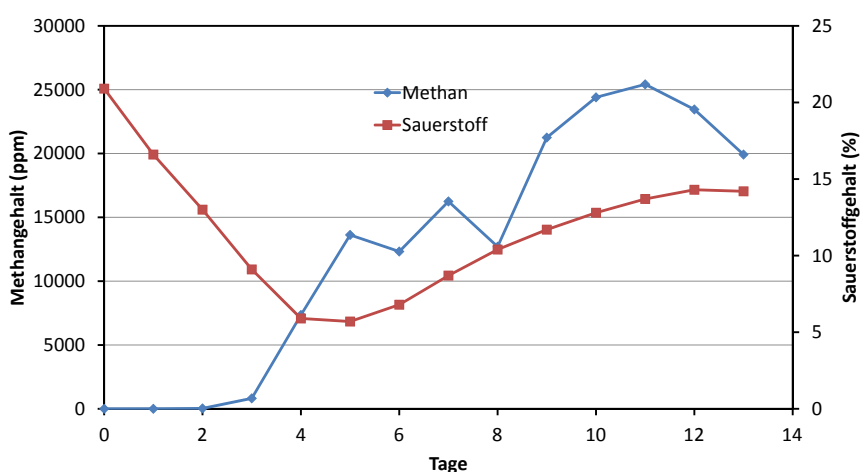


Abb. 6: Sauerstoff- und Methanwerte einer stark gefluteten Rasenprobe mit Methionin im Stauwasser.

### 3.1.4 Der Einfluss von Methionin

Mitte 2013 erschien im Max-Planck-Wissenschaftsmagazin ein Artikel des Atmosphärenchemikers Frank Kepp-

ler mit neuen Erkenntnissen über den Mechanismus der Methanbildung bei Pflanzen [9]. Danach fällt der Aminosäure Methionin eine Schlüsselrolle zu.

Das brachte uns auf die Idee, das Stauwasser für Böden mit Methionin anzureichern. Wir fluteten die Rasenprobe mit einer 0,5 %-gen L-Methioninlösung und verfolgten die Sauerstoff- und Methanentwicklung im Inkubator. Wie Abb. 6 zeigt, explodiert die Methanbildung ab dem 3. Tag und führt zu Spitzenwerten von 25.000 ppm Methan nach 11 Tagen. Das entspricht mehr als dem 10-fachen der von uns bislang registrierten Spitzenwerte (Abb. 3, Seite 20). Die starke Methanbildung muss mit Methionin zusammenhängen. Das scheint ein Nachweis dafür, dass Methionin, analog zu den Pflanzen, auch im Stoffwechsel von Archaeen als Schlüsselsubstanz gelten darf. Wir konnten auch nachweisen, dass die Methanemission mit zunehmender Methioninkonzentration ansteigt.

Die Inhibition methanogener Mikroben wurde eingehend untersucht [11] [12]. Sie gelingt mit physikalischen und mit chemischen Methoden, z.B. mit Monochlormethan und Natrium-2-bromethansulfonat (BES). Durch BES-Zugabe beim Fluten wollten wir abklären, ob das detektierte Methan von Archaeen oder von anderen Quellen stammt. Es zeigt sich (Abb. 8), dass durch BES-Zusatz (20 mmol) zum Stauwasser von Rasenproben die Methanbildung tatsächlich unterdrückt wird. Ein völlig anderes Bild ergibt sich, wenn der Inhibitor mit dem Aktivator Methionin kombiniert wird. Es zeigt sich, dass Methionin die BES-Hemmung nicht nur aufhebt, sondern ihre Aktivität erheblich steigert. Der ungewöhnlich starke Abfall des Sauerstoffs in einer Probe mit Methionin und BES legt die Vermutung nahe, dass die Atmer unter den Mikroben durch BES unter Stress geraten, was sich in einer gesteigerten Atmungsaktivität mit schnellem Sauerstoffverzehr niederschlägt.

### 3.1.5 Freilanduntersuchungen

Im Sommer 2012 erfuhren wir, dass unser Gasversorger, das Elektrizitätswerk Goldbach-Hörsbach (EWG), über einen hochsensiblen Methansensor mit einer unteren Messgrenze von 1 ppm verfügt. Auf dieses Gerät hatten wir nur einen begrenzten Zugriff, weil nur Fachpersonal es bedienen darf. Bei ersten Messungen mit eigens angelegtem, geflutetem Roll-

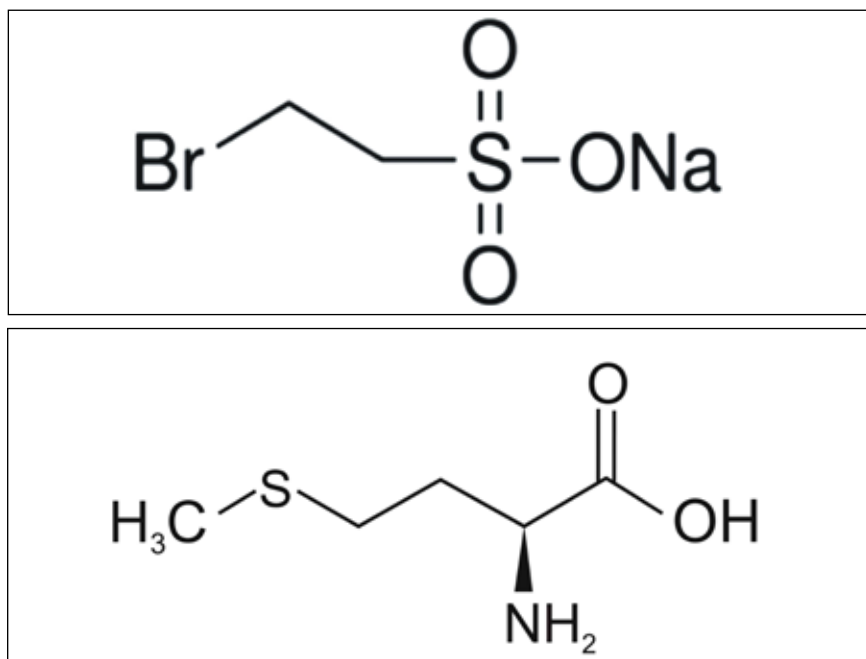


Abb. 7: Strukturformeln von BES (oben) und Methionin (unten).

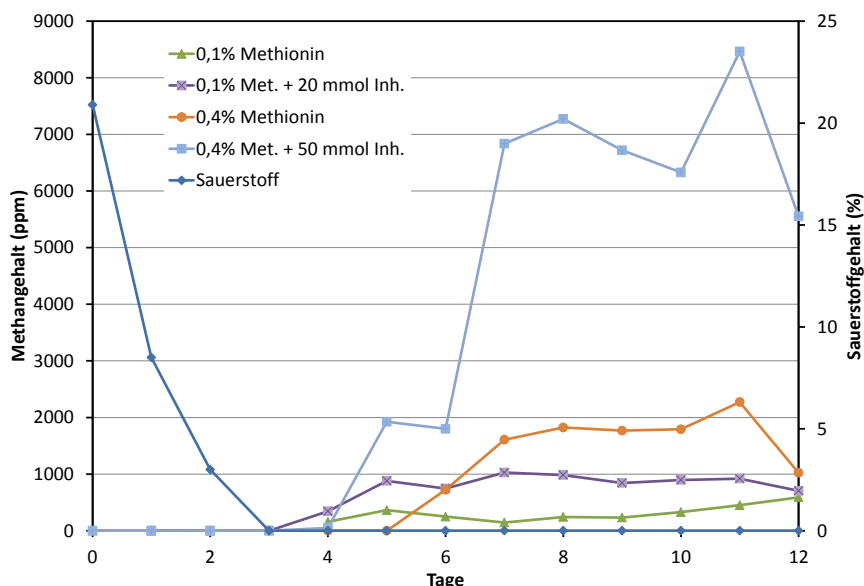


Abb. 8: Einfluss des Inhibitors BES auf die Methanbildung in Böden.

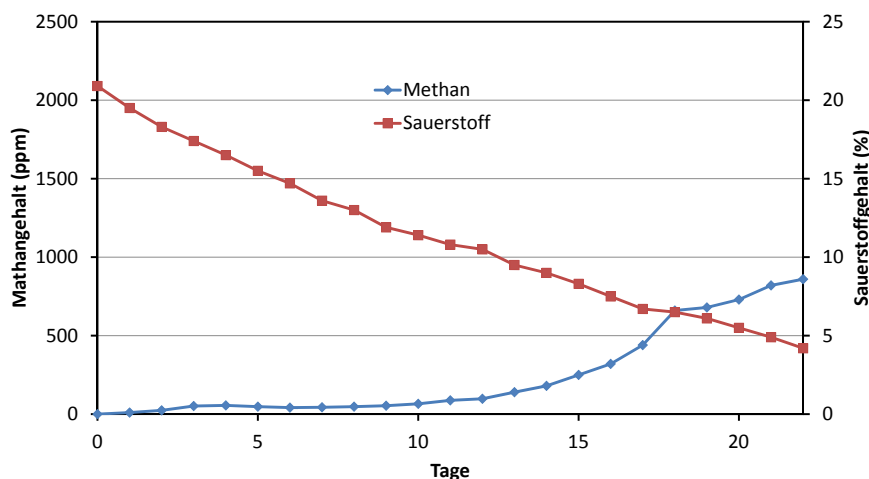


Abb. 9: O<sub>2</sub>- und CH<sub>4</sub>-Entwicklung im Großexsikkator, gemessen mit dem Sewerin-Gassensor.

rasen in einem Innenhof unserer Schule konnten wir mit dem EWG-Gerät Mitte Oktober kein Methan nachweisen. Bei den mittlerweile niedrigen Außentemperaturen waren auch keine großen Mikrobenaktivitäten mehr zu erwarten. Damit unser Forschungsvorhaben über den Winter nicht zur Ruhe kommen musste, probierten wir es wieder in einem abgeschlossenen System. In einem 20-Liter-Exsikkator wurde ein rundes 1,36 kg-Sportrasenstück mit 22 cm Durchmesser (Fläche = 380 cm<sup>2</sup>) inkubiert und mit 600 ml Wasser geflutet. Der Planschliffdeckel wurde mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen mit 2 Glasröhrchen verschlossen. Eines diente zum Anschluss des Methansensors, der beim Messen Luft ansaugt, und über das zweite sollte ein Druckausgleich durch Nachströmen von Außenluft bei der Messung erfolgen. Das Kabel zum O<sub>2</sub>-Sensor verlief durch die dritte Bohrung. Bereits die 1. Messung nach 25 Stunden ergab 10 ppm Methan bei 19,6 % Sauerstoff. Auch hier ist Methan also wieder detektierbar, obwohl im Inkubator noch stark aerobe Verhältnisse vorliegen. Die Sauerstoffwerte fielen über 22 Tage nahezu linear auf 4,2 % ab (Abb. 9). Der Methanwert erreichte in 12 Tagen die 100 ppm-Grenze. Nach jedem Messvorgang steigt der Sauerstoffwert um durchschnittlich 0,3 % und die Methankonzentration nimmt ab, da der Messvorgang mit dem Ansaugen der Probe durch den Sensor immer mit Frischluftzufuhr einhergeht. Über drei Wochen stieg der CH<sub>4</sub>-Wert deutlich und erreichte beim Abbruch der Messung nach 22 Tagen 860 ppm. Auch hier kommt es zum starken Anstieg der Methanbildung bei O<sub>2</sub>-Werten um 6 %.

Die Methandetektion im Freiland konnten wir in der Hitzeperiode im August 2013 in Angriff nehmen. Wir gossen je 2 m<sup>2</sup> Rasen, Wiese, Garten- und Ackerboden morgens, mittags und abends mit je 40 l Wasser. Später wiederholten wir das im Laubwald. Die danach mit dem Sewerin-Sensor ermittelten CH<sub>4</sub>-Werte über den gefluteten Flächen zeigt Abb. 11. Sie liegen bei 5 bis 10 ppm. Auf dem trockenen Boden daneben zeigte das Gerät immer jeweils 0 ppm an. Waldboden weicht von den anderen Böden ab. Wir fanden auch bei mehrfacher Messung keine



Abb. 10: Freilandmessung mit dem Sewerin-Gassensor (links die Ansauglocke aus Gummi).

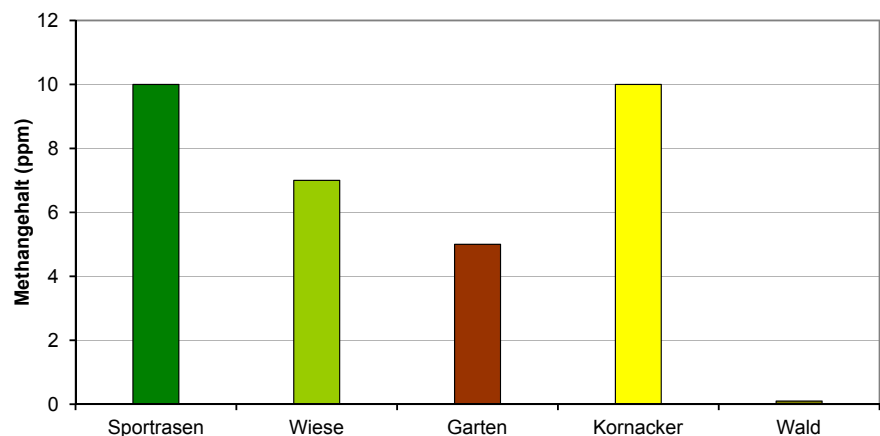


Abb. 11: Methanemission von gefluteten Böden unterschiedlicher Herkunft.

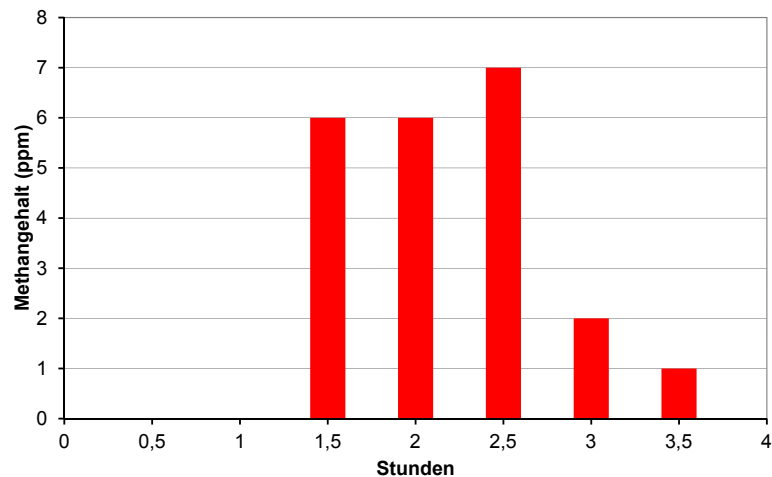


Abb. 12: Zeitliche Entwicklung der Methanemission nach stärkerem Regen bei vorgeflutetem Boden.

CH<sub>4</sub>-Emission nach starkem Gießen. So war auch im Freiland der Beweis für eine Methanemission nach starkem Wassereintrag erbracht. Es wird aber auch deutlich, dass sie nicht auf Sportrasen beschränkt bleibt, sondern dass alle Böden außer den Waldböden nach starkem Regen zu großflächigen Methanquellen werden.

### 3.2 Abiotisches Methan aus bodenchemischen Prozessen

Danach interessierte uns die zeitliche Entwicklung der Methanemission nach dem Regen. Dazu gossen wir 1 m<sup>2</sup> Rasenfläche zunächst mit 30 l, warteten 5 Stunden bis das Wasser im Untergrund versunken war und beregneten nochmals künstlich mit 20 l. Das Ergebnis zeigt Abb. 12 (Seite 23).

In einer weiteren Messreihe variierten wir die Niederschlagsmengen des künstlichen Regens von 10 - 40 l/m<sup>2</sup>, allerdings ohne Vorflutung. Sie führt zu der erstaunlichen Erkenntnis, dass auch bei geringem Niederschlag und ohne Vorflutung in einem Zeitraum von 2 bis 3 Stunden nach Niederschlagsbeginn eine Methanemission einsetzt, die nach 4 bis 5 Stunden wieder auf Null zurückgeht. (siehe Abb.13)

Diese Messungen fanden am 5. August 2013 statt, also genau während der Hitzewelle in Deutschland mit anhaltenden Tageshöchstwerten von weit über 30° C. Bei der Wiederholung der Messung Ende September mit Tageshöchsttemperaturen um 20° C wurde kein Methan detektiert. Erst bei der Diskussion der Ergebnisse mit Frank Keppler am Max-Planck-Institut in Mainz ging uns ein Licht auf: Es konnte nicht das Methan sein, das wir früher als Produkt mikrobieller Bodenaktivitäten erfasst hatten (siehe 3.1). Die Zeit vom Gießen bis zum ersten CH<sub>4</sub>-Nachweis ist für die Adaption von Bodenmikroben zu kurz. So bleibt nur die Erklärung, dass es sich hier um nichtmikrobielles Methan handelt, das die Mainzer Atmosphärenforscher unter Laborbedingungen 2012 nachwiesen [11]. Der Zufall wollte es, dass uns die Hitzewelle im Sommer 2013 zu Hilfe kam und mit ca. 30° C Bodentemperaturen (die Böden waren ausgebrannt) und starker Sonnenstrahlung Verhältnisse schaffte, die den Laborbedingungen bei den

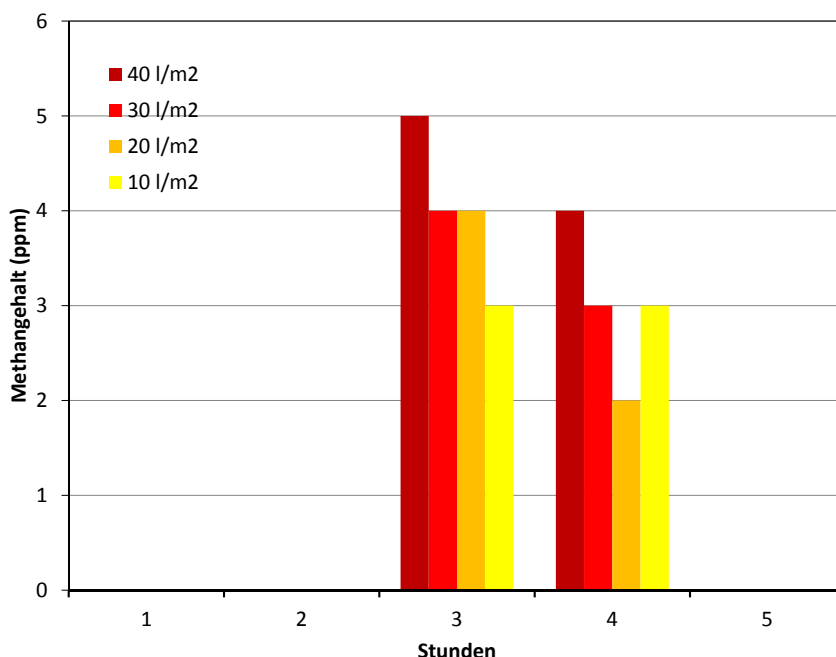


Abb. 13: Zeitliche Entwicklung der CH<sub>4</sub>-Emission nach der ersten Beregnung sowie Niederschlagsmenge.

Mainzer Untersuchungen entsprachen. Diese Annahme wird durch die Wiederholung der Messung im September gestützt. Wahrscheinlich wurde zum ersten Mal abiotisches Methan im Freiland auf intakten Böden gemessen.

Diese nicht-mikrobielle Methansynthese gibt den Wissenschaftlern noch Rätsel auf. Für uns bleibt die Erkenntnis, dass es nicht unerhebliche Methanemissionen abiotischen Ursprungs aus Böden geben kann, die in Regionen mit starker Sonneneinstrahlung durch nachfolgende Regengüsse induziert werden.

### 3.3 Projektion der Ergebnisse auf das Bundesland Bayern: Ein Rechenmodell

Natürlich interessiert bei solchen Untersuchungen immer die Frage nach dem „wie viel?“. Wir wollen im Folgenden einmal eine grobe Abschätzung wagen. Dabei beziehen wir uns zunächst nur auf das mikrobielle Methan, das nach lang andauernden Regenfällen, wie wir sie an Pfingsten 2013 in Deutschland im Übermaß hatten, in die Atmosphäre abgegeben wird. Unsere Schätzung basiert auf der Annahme, dass die Ansaugleistung der Saugglocke des Sewerin-Messgerätes von 50 l/h als Richtgröße für den Gasaustausch zwischen der Atmosphäre und 0,385 m<sup>2</sup> Boden dienen kann. Dieser Wert lässt sich ermitteln, wenn man Methan während des Mess-

vorganges über eine Spritze mit langer Kanüle in definierten Abständen zur Saugglocke in den Boden injiziert. Der Sensor spricht an, wenn man den Abstand von 35 cm deutlich unterschreitet. Das bedeutet, dass die Saugglocke, die mit einem Durchmesser von 7 cm 38,5 cm<sup>2</sup> Bodenfläche abdeckt, Luft von der benachbarten Bodenfläche mit einem Radius von maximal 35 cm (= 0,385 m<sup>2</sup> Boden) ansaugen kann. So kommt man auf einen Wert von 130 l/h/m<sup>2</sup>, was für eine mittlere Methankonzentration von 10 ppm 1,3 ml CH<sub>4</sub>/h/m<sup>2</sup> bedeutet. Zur Berechnung der Tagesemission veranschlagen wir für die warme Jahreszeit eine Emissionszeit von 10 Stunden (z.B. von 10 bis 20 Uhr) und kommen so auf einen Wert von 13 ml/dm<sup>2</sup>. Projizieren wir nun das Ergebnis auf Bayern mit einer Gesamtfläche von 70.551 km<sup>2</sup>: Nach Abzug von Wald-, Wasser- und versiegelten Flächen verbleiben ca. 32.000 km<sup>2</sup> landwirtschaftlich nutzbare Fläche, aus der bei Staunässe Methan entweichen kann. Bei einer mittleren Methanemission von 7 ppm ergeben sich 291.200 Kubikmeter Methan, bezogen auf den 10 Stunden-Tag und auf die relevanten Bodenflächen in Bayern. Dies entspricht 194,23 Tonnen Methan pro Tag. Bei 3,25 Millionen Rindern (Stand: 2012) in Bayern mit einem durchschnittlichen Methanausstoß von 250 l pro Tag entspricht diese Menge etwa 36 % der Tagesemission



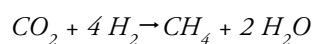
des gesamten bayerischen Rinderbestandes. Zum weiteren Vergleich: Die  $\text{CH}_4$ -Emission für das Bundesland Bayern wird für das Jahr 2009 mit 385.009 t angegeben [13].

Die Werte haben sich bis heute nur unwesentlich verändert. Wenn wir die Jahreswerte auf Tageswerte herunterrechnen, wird deutlich, dass die Methanemission aus landwirtschaftlich nutzbaren Flächen nach Regengüssen tatsächlich ins Gewicht fällt. Die Berechnung erfolgt nach folgendem Ansatz:  $385.009 \text{ t} : 365 \text{ d} = 1.055 \text{ t/d}$ . Der von uns überschlagsmäßig gefundene Wert von 194,23 t/d beläuft sich also auf ca. 18,4 % der bislang für Bayern berechneten  $\text{CH}_4$ -Tagesemission.

#### 4 Untersuchungen zur Methanisierung und zur Erweiterung des Power-to-Gas-Konzepts

##### 4.1. Bioelektromethanogenese durch $\text{CO}_2$ -Konversion

Die Ergebnisse der bisher dargestellten Untersuchungen geben keinen Anlass zum Optimismus, weil sie auf Methanquellen hinweisen, die bislang nicht im vollen Umfang erkannt wurden. Es sind aber keine neuen Methanquellen, sondern es handelt sich um unvermeidbare natürliche Pfade, für die methanogene Archaeen verantwortlich sind. Wir dachten schon in einem frühen Stadium unserer Arbeit darüber nach, ob man die Archaeen nicht auch in den Dienst des Klimaschutzes stellen könnte. In unseren Köpfen existierte die Idee, die Fähigkeit von Mikroben zu nutzen, das Treibhausgas  $\text{CO}_2$  aus industriellen und technischen Prozessen auch gezielt in den universell einsetzbaren Energieträger Methan umzuwandeln.



$$\Delta G^\circ = -131,0 \text{ kJ/mol}$$

Die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Wasserstoff zu Methan ist auch unter den Begriffen „Methanisierung“ und „Sabatier-Prozess“ in die Literatur eingegangen [14]. Aus der Gleichung folgt, dass das  $\text{CO}_2$  als Reaktionspartner Wasserstoff benötigt. Dies gilt auch für die Konversion durch Archaeen. In der Literatur fanden wir ein Verfahren von US-Wissenschaftlern, das auch ohne Wasserstoff auskommt. Sie benutzen dazu eine

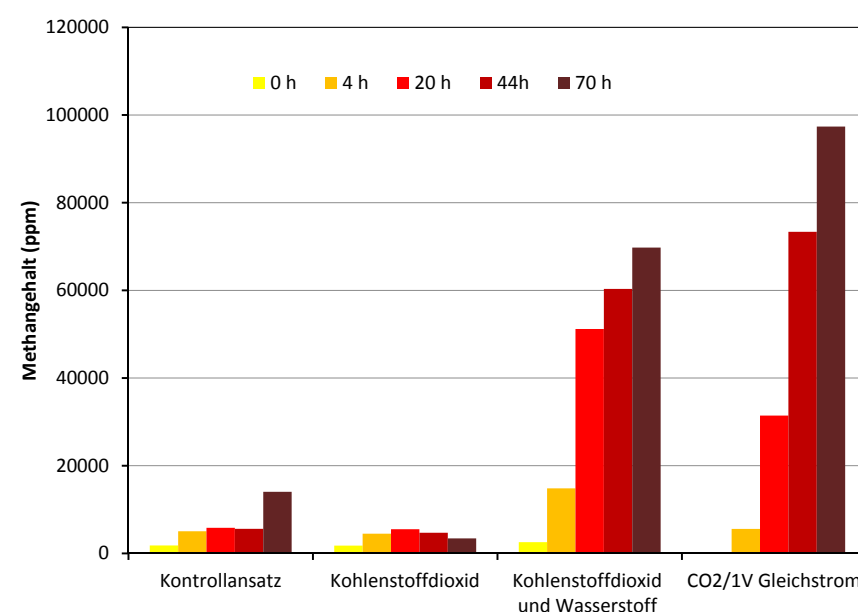


Abb. 14: Ergebnisse der Ansätze zur  $\text{CO}_2$ -Konversion.

elektrochemische Zelle mit einer abiotischen Anode und einer Bio-Kathode [15]. Diese wird durch einen Biofilm aus dem Mikrobenstamm *Methanobacterium palustre* gebildet. Wenn der Strom fließt, entsteht Methan in einer bislang unbekannten Effizienz. Offenbar tragen die elektrolysefähigen Mikroben dazu bei, die primäre Wasserstoffherzeugung zu umgehen. Man glaubt, dass der Elektronentransfer von der Elektrode direkt auf methanogene Mikroben erfolgt und nicht den Umweg über Wasserstoff oder Acetat nimmt [15]. Die Erfinder schlagen vor, mit diesem Verfahren nicht nur lästiges  $\text{CO}_2$  zu beseitigen, sondern das weltweit diskutierte Problem der Zwischenspeicherung des Stromüberschusses aus Windkraft- und Solaranlagen durch Umwandlung von  $\text{CO}_2$  in den Biokraftstoff Methan zu lösen.

Bei unseren Versuchen arbeiteten wir mit aktivem Gärsubstrat aus dem Fermenter der Biogasanlage „BioPower Sallau“ in unserer Nähe. Wir zogen dieses Material Bodenproben vor, weil wir uns sicher sein konnten, dass es reich an methanogenen Mikrobenstämmen ist. Das zähflüssige Substrat wurde vor dem Einsatz 30 min im Stickstoffdurchstrom bei  $50^\circ \text{C}$  gerührt, um das eingeschlossene Biogas mit hohen Methananteilen auszutreiben. Dann füllten wir davon jeweils 80 ml Substrat in vier 100 ml-Kolben, in denen jeweils der gleiche Totraum verblieb. Ein Ansatz diente als Kontrolle zum Vergleich, um die  $\text{CH}_4$ -

Menge abschätzen zu können, die bei der Vergärung des immer noch aktiven Substrates ohne weitere Manipulation produziert wird. Der zweite Kolben wurde mit  $\text{CO}_2$  begast und der dritte mit einem Gemisch von  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff. In den vierten Ansatz wurden nach der  $\text{CO}_2$ -Begasung zwei Elektroden aus feinmaschigem Edelstahl-Fliegengitter ( $3 \times 8 \text{ cm}$ ) eingesetzt, an die 1 V Gleichspannung angelegt wurde. Die  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen in den Gefäßen wurden gaschromatographisch bestimmt. Wir gingen davon aus, dass eine Zunahme über die im Kontrollansatz erfasste Menge hinaus, die  $\text{CO}_2$ -Konversion durch Mikroben anzeigt. Abb. 14 macht deutlich, dass die Methanentwicklungen im Kontrollansatz und im  $\text{CO}_2$ -begasteten Ansatz sich nicht wesentlich unterscheiden und in knapp 2 Tagen zu  $\text{CH}_4$ -Konzentrationen um 5000 ppm führen.

Daraus folgt, dass keine  $\text{CO}_2$ -Konversion stattfindet, wenn nur mit Kohlenstoffdioxid begast wird. Bei Begasung mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  finden wir nach 2 Tagen den 12-fachen Wert. Das heißt, dass in Anwesenheit von Wasserstoff und unter Mitwirkung von Mikroben die Methanisierung enorm voranschreitet. Noch deutlicher fällt das Ergebnis aus, wenn man die Mikroben anstelle von Wasserstoff über die Kathode mit Elektronen füttert. Die Methanisierung wird nochmals gesteigert und der  $\text{CH}_4$ -Wert erreicht fast das 15-fache des



Zeit	30 min	60 min	120 min	180 min
CH <sub>4</sub> -Konz.	4.480 ppm	8.940 ppm	25.380 ppm	111.560 ppm

Tab. 1: Methanausbeute im Reaktor in Abhängigkeit von der Zeit des Einleitens von CO<sub>2</sub>.

Kontrollansatzes. Bezogen auf einen Totraum von 80 ml bedeuten 73.352 ppm die Abgabe von ca. 6 ml Methan durch methanogene Mikroben. Bis zum 3. Tag findet nochmals ein Sprung auf fast 100.000 ppm statt. Die CO<sub>2</sub>-Konversion mit Strom funktioniert also auch, wenn man keine ausgewählten Mikrobenstämme einsetzt. Dazu wären wir technisch auch nicht in der Lage.

Als Beleg dient auch ein Zusatzexperiment, bei dem Gärsubstratansätze mit und ohne CO<sub>2</sub>-Begasung mit Gleichstrom behandelt wurden. Das Ergebnis zeigt, dass Strom die Konversion antreibt. Bei CO<sub>2</sub>-Begasung erhält man nach 2 Stunden doppelt so viel Methan und nach 1 Tag schießt der Wert mit 4 % aus dem ppm- in den Prozentbereich auf fast das 10-fache hoch. Daraus folgt, dass das detektierte Methan aus dem CO<sub>2</sub>-Reservoir stammt, das zusätzlich durch Begasung zur Verfügung gestellt wurde.

## 4.2 Konversionsversuche in einem Kleinreaktor

Unser Ziel war es, die CO<sub>2</sub>-Konversion in einem Kleinreaktor kontinuierlich zu betreiben. Wir benutzten ein Plexiglasrohr (Ø = 4 cm; L = 60 cm) in das zwei gebogene Fliegengitterstreifen (40 x 4 cm) als Elektroden eingesetzt wurden (siehe Abb. 15). Das Gärsubstrat aus der Biogasanlage wurde im Stickstoffstrom erhitzt und dann in den Reaktor gefüllt. Über ein Gaseinleitungsrohr speisten wir bei 1 V-Gleichspannung an den Elektroden einen gemäßigten CO<sub>2</sub>-Strom in den Reaktor ein. Das oben austretende Gas wurde pneumatisch aufgefangen und auf CH<sub>4</sub> untersucht. Das Ergebnis zeigt Tab. 1. Unten strömt CO<sub>2</sub> ein und oben entweicht ein Gas, das nach 3 Stunden einen Methananteil von 25 % besitzt. Da uns das Ergebnis unglaublich erschien, überprüften wir es oft, um immer wieder festzustellen: Erst beim Einschalten des Stroms kommt es zu einem drastischen Anstieg der Methanwerte.

## 5 Zusammenfassung

In mehr als zwei Jahre andauernden Labor- und Freilanduntersuchungen wiesen wir nach, dass Methan nicht nur aus Reisfeldern in die Atmosphäre gelangt, sondern auch bei Regen aus landwirtschaftlich nutzbaren europäischen Böden. Mit inkubierten Bodenproben konnten wir zunächst bestätigen, dass der natürliche Fäulnisprozess mit einer rasch ansteigenden Methanbildung erst dann einsetzt, wenn der Sauerstoffgehalt in der Umgebung auf Null gesunken ist. Überraschend war die Feststellung, dass Methan bei gefluteten Rasen-, Garten-, Wiesen- und Ackerböden schon dann entsteht, wenn der O<sub>2</sub>-Gehalt in der Innenraumluft des Inkubators knapp unter 20 % beträgt. Zu einer richtigen Methanexplosion kommt es, wenn das Stauwasser die Aminosäure Methionin enthält. Dies weist sie als Schlüsselsubstanz bei der Methanbildung von Mikroben aus. Erst 2006 teilten Atmosphärenforscher aus Mainz mit, dass dies auch bei grünen Pflanzen der Fall ist. Unser großes Ziel war es, die Laborergebnisse auch im Freiland zu bestätigen. Nach einigen vergeblichen Anläufen war es im Sommer 2013 soweit.

Mit einem hochempfindlichen Sensor gelang es uns, Methanemissionen um 10 ppm bei vorgefluteten Rasen-, Wiesen-, Garten- und Ackerböden im Freien nachzuweisen. Unter den Extrembedingungen der Hitzewelle, stießen wir im Freiland auch auf abiotisches Methan aus nichtmikrobiellen Abbauvorgängen, das Mainzer Wissenschaftler erstmals im Jahre 2012 bei Laboruntersuchungen fanden. Daraus resultiert die Erkenntnis, dass Böden auch bei starker Sonneneinstrahlung durch nachfolgende Regengüsse zu bemerkenswerten Methanquellen werden können. Projiziert man unser Ergebnis zur Methanemission von Böden auf die regennassen landwirtschaftlich nutzbaren Flächen in Bayern, dann erreicht der überschlagsmäßig gefundene Wert fast 20 % der für den Freistaat berechneten Methantages-

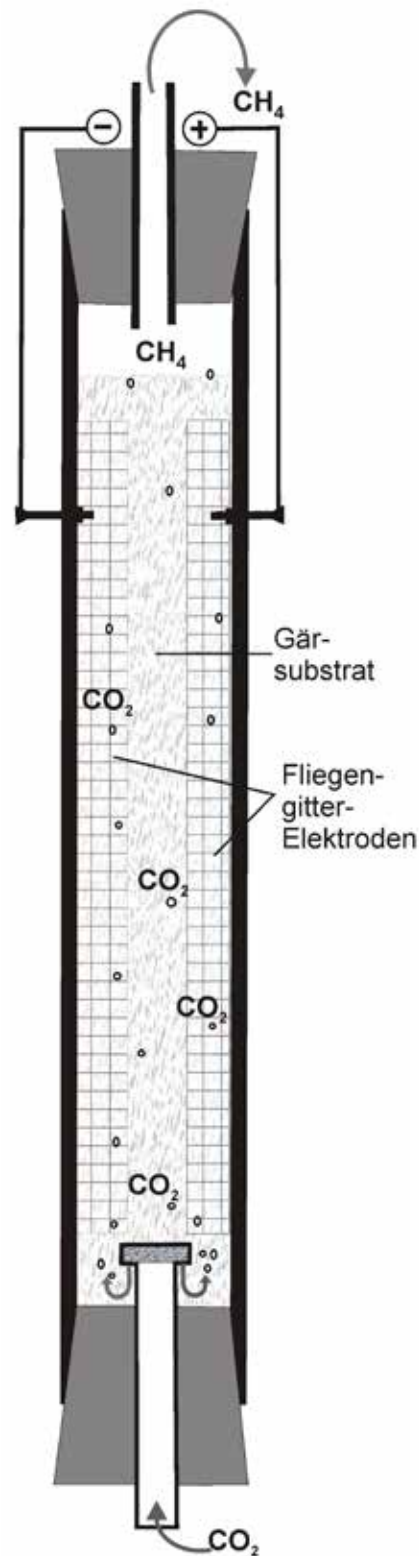


Abb. 15: Schema eines Reaktors zur CO<sub>2</sub>-Konversion im Durchstromverfahren.

emission. Anschaulicher gesagt: Er entspricht dem täglichen Methanausstoß von 1164800 Kühen.

In weiteren Versuchen gelang es, Methanmikroben in den Dienst des Umweltschutzes zu stellen. In einem Kleinreaktor mit Gärsubstratfüllung aus der Biogasanlage ist es möglich, Kohlendioxid mit Mikroben gezielt in den Energieträger Methan umzuwandeln. Setzt man sie „unter Strom“, erfolgt die CO<sub>2</sub>-Konversion mit einer bisher nicht bekannten Effizienz. Dieser Befund deckt sich mit aktuellen Erkenntnissen amerikanischer Forscher. Ausgehend von der investierten elektrischen Ladung erhielten wir Faraday-Wirkungsgrade von 150 bis über 300 %. Hier eröffnen sich neue Möglichkeiten, das Treibhausgas CO<sub>2</sub> zum Wertstoff zu recyceln, erneuerbare Überschussenergie aus alternativen Energiequellen zu speichern und die Effizienz von Biogasanlagen zu steigern.

### Danksagung

Wir möchten uns bei allen bedanken, die uns bei der Durchführung unseres Projektes unterstützt haben, ganz besonders bei Roland Full, der uns immer engagiert und tatkräftig zur Seite stand. Er stellte auch den Kontakt zu Dr. Frank Keppler her, der sich die Zeit nahm, unsere Ergebnisse mit uns zu diskutieren und neue Impulse zu geben. Danken möchten wir auch Wolfgang Rachor, Frank Stadtmüller und Alex Schalkhas (Geschäftsführer) vom Elektrizitätswerk Goldbach-Hörsbach für die Unterstützung bei den Methanmessungen. Für die Beschaffung und die Anzucht von Rollrasen sagen wir unserem Hausmeister, Stefan Scharf, herzlichen Dank. Unser Dank gilt auch den Mitarbeitern der Biogasanlage „BioPower“ Sailauf für die Überlassung von Gärsubstrat. Nicht vergessen möchten wir unsere Eltern, die uns stets ermunterten und unterstützten.

### Quellenverzeichnis

- [1] <http://de.wikipedia.org/wiki/Klimaveränderung>; Zugriff am 14.10.2012
- [2] C. Veidt, Umbau und Test der Heidelberger Methan-Isotopen-Aufbereitung für die  $\delta D$ -Analyse von Reinflutproben mit Infrarotabsorptionsspektroskopie, Diplomarbeit, Fakultät für Physik und Astronomie, Universität Heidelberg, 2002
- [3] <http://de.wikipedia.org/wiki/Methanogenese>, Zugriff am 12.12.2012
- [4] Unterricht Biologie, Heft 278, Oktober 2002, 26. Jhg., Themenheft „Bakterien“
- [5] L. Ganzert, Bodendiversität methanogener Archaeen in arktischen Böden, Diplomarbeit, Universität Potsdam, 2005
- [6] <http://es.wikipedia.org/wiki/Archaea>, Zugriff am 20. 12. 2012
- [7] L. Signor, C. Knappe, R. Hug, B. Schweizer, A. Pfaltz, B. Jaun, „Methane Formation by Reaction of Methyl Thioether with a Photo-Excited Nickel Thiolate-A-Process Mimicking Methanogenesis in Archaea“, Chem. Eur., J 2000, 6, No 19, S 3508 - 3516
- [8] F. Keppler, J.T.G. Hamilton, M. Brass, T. Röckmann (2006). Methane emissions from terrestrial plants under aerobic conditions. Nature 439, 187-191.
- [9] M. Emmerich, „Treibhausgase aus dem Gemüsebeet“, MaxPlanckForschung, Wissenschaftsmagazin der Max-Planck-Forschung, 1, 2013, S. 70 - 77
- [10] <http://www.mpg.de/518642/pressemitteilung20060110>
- [11] A. Jugold, F. Althoff, M. Hurkuck, M. Greule, K. Lenhart, J. Lelieveld, F. Keppler, „Non-microbial methane formation in oxic soils“, Biogeosciences 9, 2012, S. 5291–5301
- [12] R.S. Oremland, D.G. Capone, „Use of specific inhibitors in biogeochemistry and microbial ecology“, Advances in microbial ecology, Vol 10, 1988, S 285 – 382
- [13] <http://www.ugrdl.de/tab38.htm>; zugegriffen am 09.10.2013
- [14] <http://de.wikipedia.org/wiki/Methanisierung>; Zugriff am 12.02.2014
- [15] S. Cheng, D. Xing, D.F. Call, B.E. Logan, Direct biological conversion of electrical current into methane by electromethanogenesis, Vol 43, No. 10, Environ. Sci. Technol. 2009, 3953-3958