

Untersuchungen zum Abbau von Gerüstsubstanzen im Biogasprozess mithilfe der In-Sacco-Batch-Methode

Claudia Demmig, Frank Höppner, Dietmar Ramhold, Michael Nelles

Die in Biogasanlagen eingesetzten Substrate werden in erster Linie anhand ihres Biogaspotenzials charakterisiert. In der Tierernährung ist die In-Sacco-Methode eine anerkannte Methode, die zur Ermittlung der Verdaulichkeit verschiedener Futtermittelbestandteile dient. Die Verdaulichkeit und die Geschwindigkeit des Abbaus der Pflanzeninhaltsstoffe und Gerüstsubstanzen im anaeroben Abbauprozess in Biogasanlagen sind wichtige Parameter, die mit den gängigen Methoden zur Biogaspotenzialbestimmung nicht untersucht werden können. Für die Prozessoptimierung spielt diese Kenntnis allerdings eine wichtige Rolle. Deswegen wurde die In-Sacco-Methode für den Einsatz in den für die Biogaspotenzialbestimmung genutzten Systemen adaptiert und weiterentwickelt. Mithilfe dieser Methode kann die Wirkung verschiedener Prozesshilfsstoffe untersucht werden, die in Biogasanlagen eingesetzt werden. Des Weiteren ist mit dieser Methode die Untersuchung des Ausnutzungsgrades der eingesetzten Substrate möglich.

Schlüsselwörter

Biogaspotenzial, Lignocellulose, Ausnutzungsgrad, In-Sacco-Batch-Methode, Prozessoptimierung

Bei der Biogasproduktion aus Energiepflanzen stellt die Bereitstellung der Substrate den Hauptkostenfaktor dar. Zu den Energiepflanzen zählen in landwirtschaftlichen Biogasanlagen vor allem Gras- und Maissilage, deren verlustfreie Ernte und Konservierung zu erheblichen Kosteneinsparungen beitragen kann. Der Ernte- bzw. Schnitzeitpunkt dieser Substrate ist von Vegetationsverlauf und Witterungsbedingungen abhängig. Der Prozess der Silierung ist seit Jahrzehnten bekannt und kann durch bestimmte Maßnahmen wie dem Einsatz von Silierhilfsmitteln unterstützt werden. Sowohl beim Futterbau als auch bei der Biogasproduktion muss es das Ziel sein, die auf dem Feld vorhandenen Pflanzen weitgehend verlustfrei zu konservieren, um sie dann in der Tierernährung bzw. in der Biogasanlage einsetzen zu können. Mit dem Einsatz der In-Sacco-Batch-Methode im Labormaßstab soll gezeigt werden, dass diese Methode sich zur Charakterisierung von Energiepflanzen und zur Biogaspotenzialbestimmung eignet. Des Weiteren wird die Abhängigkeit zwischen dem anaeroben Abbau und dem Schnitzeitpunkt der Energiepflanzen untersucht.

Während der Vegetationsperiode verschiebt sich das Verhältnis von Zellinhalt und Zellwandbestandteilen in Abhängigkeit von der Faserzusammensetzung (JUNG und BUXTON 1993). Die Zellinhaltsstoffe wie Proteine, Lipide und Zucker von Gras- und Maissilage nehmen mit zunehmender Reife ab. Indessen nehmen die Zellwandbestandteile Cellulose, Hemicellulose und Lignin zu. Zellinhaltsstoffe sind im Biogasprozess leicht umsetzbare Substanzen. Zellwandbestandteile sind je nach Grad der Lignifizierung und Verweilzeit im Biogasprozess schwer abbaubar und limitieren damit den Abbaugrad

der Substrate. Die Hydrolyse ist der erste Schritt der biochemischen Umsetzung der pflanzlichen Biomasse durch Bakterien (ZVERLOV et al. 2010). Der hydrolytische Abbau der schwer angreifbaren Cellulosefasern in den Zellwänden verläuft besonders langsam (SCHWARZ 2004). Des Weiteren sind nur wenige Mikroorganismen in der Lage, diese Strukturen vollständig abzubauen (KÖLLMEIER et al. 2012). Der Substratabbau eines Stroh-Heu-Gemisches (50 : 50) wurde von KÖLLMEIER et al. (2012) untersucht. Das Substratgemisch wurde auf eine Faserlänge von 5 mm zerkleinert, getrocknet und anschließend dem Biogasprozess zugeführt. Der Abbaugrad des Stroh-Heu-Gemisches wurde in Abhängigkeit vom Start-pH-Wert betrachtet. Demnach nahm der Abbaugrad mit steigendem pH-Wert zu. Außerdem wurde der Einfluss des Gärrestes auf den Abbau betrachtet. Je höher der Prozentsatz an Gärrest am Gesamtmedium ist, desto höher ist auch der Abbaugrad. Aus den Untersuchungen geht allerdings nicht hervor, ob die flüchtigen organischen Säuren und Alkohole, die bei der Trocknung entstehen, bei der Berechnung des Abbaugrades nach WEISSBACH und STRUBELT (2008) berücksichtigt wurden.

Die In-Sacco-Methode im Biogasbereich wird u. a. auch von MARÍN-PÉREZ und WEBER (2012) und MARÍN-PÉREZ et al. (2012) beschrieben. MARÍN-PÉREZ und WEBER (2012) stellen ebenfalls die Hydrolyse als limitierenden Schritt beim Lignocelluloseabbau im Biogasprozess dar und untersuchten die Abbaubarkeit der Lignocellulose bei verschiedenen pH-Werten und mit Zugabe verschiedener Mikroorganismenkulturen. Als Substrat wird in diesem Fall ein getrocknetes Substrat, eine Mischung aus Stroh und Heu, gewählt. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass der pH-Wert und die Temperatur einen Einfluss auf den Abbaugrad haben. Höhere Abbaugrade wurden bei Temperaturen zwischen 45 und 50 °C und pH-Werten zwischen 6,2 und 6,3 gefunden. In-Sacco-Untersuchungen zur Verdaulichkeit von Grassilagen bei Färsen belegen, dass der Erntezeitpunkt einen Einfluss auf die ruminale Abbaubarkeit hat (TELLER und VANBELLE 1990). Ein Einfluss des Anwelkens auf die ruminale Abbaubarkeit konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. PERČULIJA et al. (2011) untersuchten die Trockensubstanz- und NDF-Abbaubarkeit von Grassilagen an drei Erntezeitpunkten ebenfalls mit der In-Sacco-Methode. Die Silagen wurden auch bei diesen Untersuchungen vor der Zugabe in die Nylonbags und in den Pansen getrocknet und gemahlen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Trockenmasseabbaugrad von der Ernte bzw. der Reife des Grases abhängig ist. Der Trockenmasseabbaugrad nimmt mit zunehmender Reife ab. Bei den Untersuchungen von WEISS et al. (2011) wird bei der Batch-Vergärung von Grassilage ein Zeolith zugegeben, um die Ansiedlung von Mikroorganismen und die Enzymaktivität zu untersuchen. Das Zeolith wird in einem Polyamidbeutel in den Prozess gegeben, um die Ansiedlung der Mikroorganismen in einem definierten Bereich untersuchen zu können und Einflüsse des Inokulums auszuschließen. Der Abbaugrad der verschiedenen Inhaltsstoffe der Grassilage wird in diesen Untersuchungen nicht betrachtet. WROBLEWITZ et al. (2014) untersuchten den Einfluss der Anreicherung von Kohlendioxid in der Atmosphäre auf das Wachstum der Maispflanze und auf die Verdaulichkeit der Nährstoffe der Maiskörner bei Rindern. Es konnte ein signifikanter Effekt der atmosphärischen CO₂-Konzentration auf den Abbau von Rohprotein und aNDFom nachgewiesen werden. Sowohl die Abbaukinetik als auch der Abbaugrad wurden negativ beeinflusst.

Material und Methoden

Am Julius Kühn-Institut in Braunschweig stand eine Versuchspartzele mit Deutschem Weidelgras (*Lolium multiflorum*) zur Verfügung, das zu vier verschiedenen Schnittterminen, welche jeweils einen Neuaufwuchs nach einer Ernte repräsentieren, geerntet wurde.

Der erste Schnitttermin erfolgte zu Beginn des Ährenschiebens, bei den drei Folgeschnitten war die Ähre bereits geschohen. Nach der jeweiligen Ernte wurde das Material angewelkt, homogenisiert und in 1,5-Liter-Weckgläsern für 90 Tage siliert. Die Silierung erfolgte für jeden Öffnungstag in einer dreifachen Wiederholung. Das Silagematerial wurde nach Beendigung der Silierung analysiert (Tabelle 1).

Der Versuchsstandort Braunschweig-Völkenrode liegt 75 m über Normalnull. Das langjährige Mittel der Temperatur beträgt 8,7 °C und des Niederschlages 619 mm. Der Bodentyp ist schluffiger Sand (Gley-Braunerde) mit einer Ackerzahl von 30–40. Die In-Sacco-Batch-Versuche erfolgten in Anlehnung an BANEMANN et al. (2007) und SÜDEKUM (2005), der Ablauf ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Im Vergleich zu einer Biogaspotenzialbestimmung erfolgt die Vergärung bei einem In-Sacco-Batch-Versuch in durchlässigen Nylonbeuteln (ANKOM Technology) mit einer Maschenweite von 50 µm. Der in den Nylonbeuteln zurückbleibende Gärrest kann nach verschiedenen Inkubationszeiten detailliert untersucht werden. In diesen Versuchen wurden Inkubationszeiten von 4, 7, 10, 15 und 42 Tagen gewählt. Jeder Inkubationstag wurde mit einer dreifachen Wiederholung angelegt. Die Vergärung erfolgte in 60-l-Spannringfässern als Batch-Fermenter, die während

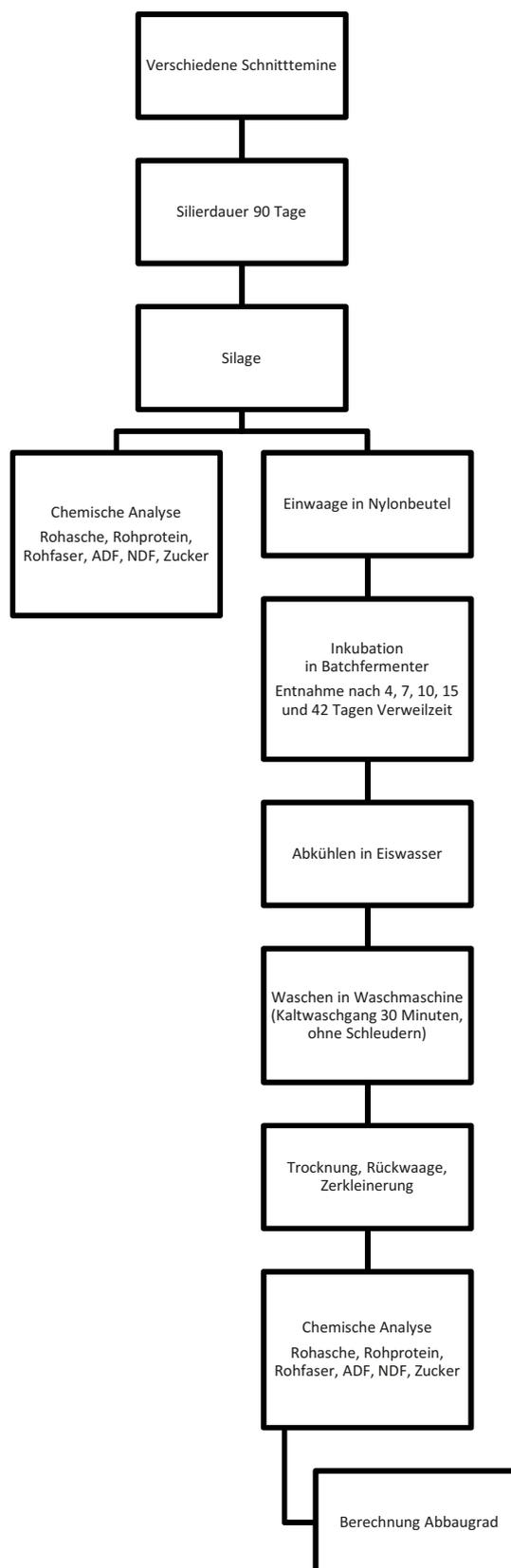


Abbildung 1: Schematischer Ablauf der In-Sacco-Batch-Versuche

des Versuches in einer konstant temperierten Wärmekammer bei 40 °C, d. h. mesophilen Temperaturbedingungen, aufgestellt waren. An dem am Deckel befindlichen Kugelhahn wurde mithilfe einer Kupplung-Stecker-Kombination (CPC Colder Products) ein Gasspeicherbeutel (Dr.-Ing. Ritter Apparatebau) angeschlossen, der das entstehende Biogas auffing. Zum Wechsel der Gasspeicherbeutel konnte der Biogasaustritt somit verlustfrei unterbrochen werden.

Die Batch-Fermenter waren mit 20 kg Impfschlamm (mesophil, kommunale Kläranlage) gefüllt. Der Trockensubstanzgehalt (TS) des Klärschlammes betrug 2,56 % Frischmasse (FM), der organische Trockensubstanzgehalt (oTS) betrug 1,29 % TS. Im Fermenter befand sich das in Nylonbeuteln gefüllte Grassilagensubstrat. Die Substratmenge der Grassilage, die in die Nylonbags eingewogen wurde, wurde mit Gleichung 1 nach VDI 4630 (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE 2004) berechnet:

$$\frac{oTS_{\text{Substrat}} \times \text{Einwaage}_{\text{Substrat}}}{oTS_{\text{Impfschlamm}} \times \text{Einwaage}_{\text{Impfschlamm}}} < 0,5 \quad (\text{Gl. 1})$$

Um das Kopfraumvolumen zu verkleinern, wurden 20 Liter Wasser zugegeben. Durch die Wasserzugabe stieg der pH-Wert leicht, aber nicht signifikant, an. Aus dem Kopfraum wurde die Luft unter Verwendung von inertem Stickstoff ersetzt. Anschließend wurde der Batch-Fermenter luftdicht verschlossen. Zur Erfassung des Blindwertes wurden ausschließlich mit Impfschlamm und Wasser gefüllte Batch-Fermenter mitgeführt. Des Weiteren wurden zur Kontrolle der Aktivität des Impfschlammes drei Batch-Fermenter mit Inokulum und mikrokristalliner Cellulose (Merck KGaA) mitgeführt. Die entstehende Biogasmenge wurde nach 4, 7, 10, 15 und 42 Tagen mit einem Trommelgaszähler (Dr.-Ing. RITTER Apparatebau, TG 10, Sperrflüssigkeit Wasser, Kalibrierung halbjährlich) erfasst. Mit dem Gasmessgerät Visit 03 (Messtechnik EHEIM, Messgenauigkeit ± 2 %, Kalibrierung halbjährlich mit Prüfgas) konnten die Volumenprozentanteile an Methan, Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff abgelesen werden. An den Tagen der Gasmessung fand die Entnahme der Nylonbeutel in dreifacher Wiederholung statt. Das Volumen des Biogases ist vom Luftdruck, der Temperatur und dem Dampfdruck des Wassers abhängig. Die gemessenen Biogasmengen wurden nach VDI 4630 (VDI 2004) auf Normbedingungen standardisiert (Normdruck 1013,25 mbar, Normtemperatur 273,15 K).

Nach der Entnahme wurden die Nylonbeutel in Eiswasser gegeben, um die mikrobiellen Stoffwechselforgänge zu unterbinden. Dann wurden die Nylonbeutel in einer Waschmaschine (Bomann) im Kaltwaschgang für 30 Minuten gewaschen und anschließend in einem Trockenschrank (UF 750, Memmert) bei 65 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nach erfolgter Rückwaage wurden die Gärreste mit einer Ultrazentrifugalmühle (ZM 200, Retsch, Siebgröße 1mm) vermahlen. Analytisch bestimmt wurden die Inhaltsstoffe Zucker (VDLUFA B III 7.1.1), ADF (VDLUFA B III 6.1.1), NDF (VDLUFA B III 6.1.1), Rohfaser (VDLUFA B III 6.1.1), Hemicellulose und Rohprotein (VDLUFA B III 4.1.1) jeweils in einer Doppelbestimmung. Die Berechnung der Biogas- und Methanausbeute erfolgte nach VDI 4630 (VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE 2004). Bei der Trocknung von Silagen sind Gärsäuren und Alkohole flüchtig. Somit muss der Trockensubstanzgehalt korrigiert werden. Hierfür wurden die flüchtigen organischen Säuren mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC Smartline, Knauer Wissenschaftliche Geräte GmbH) bestimmt und in die Korrekturformel für Grassilagen nach WEISSBACH und STRUBELT (2008) eingesetzt. Als HPLC-Säule wurde eine Aminex HPX-87 Column 300 x 7.8 mm (BIO-RAD) verwendet. Packmittel dieser Säule ist ein sulfoniertes Divinyl-Benzol-Styrol-Copolymer. Das Flussmittel der HPLC war 0,02 n Schwefelsäure. Die Flussrate betrug 0,6 ml/min bei

einem Druck zwischen 70 und 90 bar und einer Temperatur von 30 °C. Als UV-Detektor wurde ein Smartline UV-Detector 2500, als IR-Detektor ein Smartline RI-Detector 2300 und als Flüssigkeitspumpe eine Smartline Pump 1000 (alle Knauer Wissenschaftliche Geräte GmbH) verwendet. Die Gär säuregehalte wurden als Mittelwert aus den Ergebnissen des UV- und RI-Detector berechnet. Der RI-Detektor detektiert lediglich Zucker und Alkohole.

Ergebnisse

Die chemische Zusammensetzung der jeweiligen Silagen für die In-Sacco-Batch-Versuche ist in Tabelle 1 dargestellt. Die Silage wird ohne Zerkleinerung oder Trocknung in dem In-Sacco Batch-Versuch untersucht, um die Durchführung möglichst vergleichbar mit den in der Praxis eingesetzten Substraten zu gestalten.

Tabelle 1: Rohnährstoff- und Gerüstsubstanzegehalte der Grassilage (Mittelwert ± Standardabweichung von drei Wiederholungen)

Parameter	Einheit	Schnitttermin 1	Schnitttermin 2	Schnitttermin 3	Schnitttermin 4
		(ST 1)	(ST 2)	(ST 3)	(ST 4)
		11.05.2011	15.06.2011	02.08.2011	28.09.2011
TM _k -Gehalt ¹⁾	% FM	27,02 ± 0,32	35,61 ± 0,53	47,92 ± 0,62	54,30 ± 0,26
Rohasche	% TM _k	6,07 ± 0,02	7,66 ± 0,10	7,77 ± 0,09	8,57 ± 0,20
Rohprotein	% TM _k	11,92 ± 0,29	10,64 ± 0,12	9,97 ± 0,13	9,40 ± 0,08
Zucker	% TM _k	10,23 ± 0,39	9,77 ± 0,58	9,61 ± 0,42	10,11 ± 0,94
Rohfett	% TM _k	2,54 ± 0,82	3,06 ± 0,06	3,13 ± 0,05	3,60 ± 0,03
Rohfaser	% TM _k	20,46 ± 0,15	24,34 ± 0,42	24,51 ± 0,33	26,37 ± 0,31
ADF	% TM _k	25,70 ± 0,38	27,80 ± 0,68	28,41 ± 0,28	29,78 ± 0,28
NDF	% TM _k	50,38 ± 0,82	48,20 ± 0,38	50,75 ± 0,34	51,48 ± 0,49
Hemicellulose ²⁾	% TM _k	24,68	20,40	22,34	21,70
Milchsäure	% FM	1,71 ± 0,08	1,82 ± 0,12	1,86 ± 0,10	0,90 ± 0,17
Essigsäure	% FM	0,57 ± 0,02	0,65 ± 0,03	0,83 ± 0,28	0,50 ± 0,07
Ethanol	% FM	0,11 ± 0,02	0,08 ± 0,07	0,14 ± 0,01	0,10 ± 0,04
pH-Wert		3,84 ± 0,01	4,04 ± 0,01	4,33 ± 0,10	4,81 ± 0,12

¹⁾ TM_k = korrigierter Trockenmassegehalt. (Achtung: im Fließtext immer „Trockensubstanzgehalt“)

²⁾ Aus Differenz berechnet.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, steigt der Trockensubstanzgehalt aufgrund des Anwelkens von Schnitttermin 1 zu Schnitttermin 4 von 27,02 auf 54,30 % FM an. Das Anwelken entspricht den Praxisbedingungen und soll die Bildung des Gär saftes, der die leicht verfügbaren Kohlenhydrate enthält, minimieren. Der Zuckergehalt nimmt von 10,23 % TM_k an Schnitttermin 1 auf 10,11 % TM_k an Schnitttermin 4 ab. Schnitttermin 2 weist mit einem Zuckergehalt von 9,77 % TM_k wie Schnitttermin 3 mit 9,61 % TM_k einen geringeren Zuckergehalt als die Silagen des 1. und 4. Schnitttermins auf. Die Gerüstsubstanzen, die analytisch im Parameter NDF zusammengefasst sind, steigen von 50,38 auf 51,48 % TM_k an, wobei die Silagen des 2. Schnittes einen NDF-Gehalt von 48,20 % TM_k aufweisen. Der ADF-Gehalt, der die Lignocellulosefraktion widerspiegelt, steigt von 25,70 auf 29,78 % TM_k an. Aufgrund dieser Ergebnisse ist zu erwarten, dass die Verdaulichkeit im anaeroben

Prozess ebenfalls eine Abnahme in Reihenfolge der Schnitttermine aufweisen wird. Weil es sich bei Schnitttermin 2 bis 4 um einen Neuaufwuchs nach einer Ernte handelt, weisen die Inhaltsstoffe nur geringe Unterschiede auf. Die in Tabelle 1 dargestellten Gärsäuregehalte entsprechen den Erfahrungen aus der Praxis. Die Gärsäuren und Alkohole gehen bei der Trocknung für die weiterführende Analytik verloren und müssen entsprechend bei der Trockenmasskorrektur berücksichtigt werden (WEISSBACH und STRUBELT 2008).

In Abbildung 2 ist der Trockenmasseabbaugrad im Biogasprozess in Abhängigkeit von der Inkubationszeit und dem Schnitttermin dargestellt. Hohe Abbauraten werden schon in den ersten 4 Inkubationstagen erzielt. Diese sind in der Umsetzung leicht verfügbarer Kohlenhydrate, u. a. Zucker, begründet. Die weiteren Zuwächse erfolgen langsamer und fallen geringer aus. Maximal wird nach 42 Tagen beim 1. Schnitt ein Abbaugrad von 95,09 % erreicht (Tabelle 2). Mit später erfolgtem Schnitt sinkt der Abbaugrad bei gleicher Inkubationszeit. Nach 42 Tagen weist der 4. Schnitt nur einen Abbaugrad von 85,46 % auf und setzt gegenüber dem 1. Schnitt 9,63 % weniger Trockenmasse um. Dieses drückt sich ebenso im Biogasertrag aus, der sich von 571 auf 522 l kg⁻¹ TM vermindert.

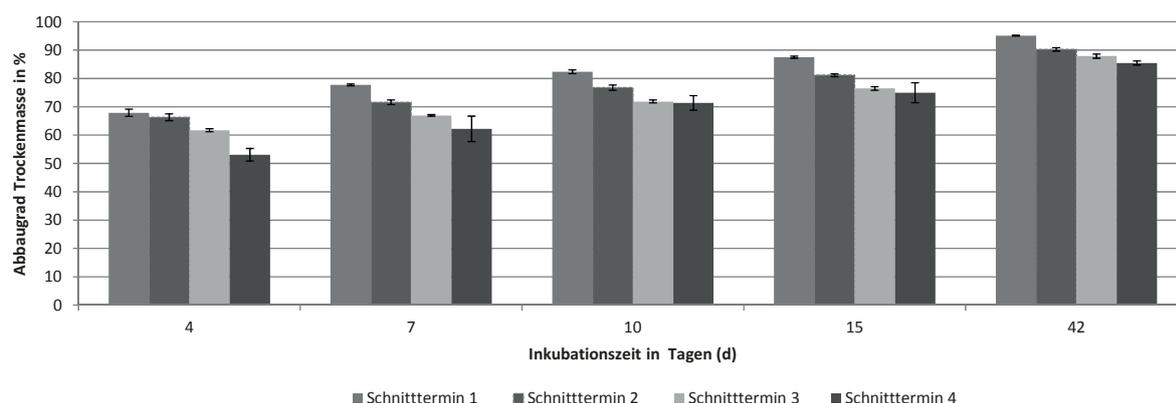


Abbildung 2: Trockenmasseabbaugrad in Abhängigkeit von der Inkubationszeit und dem Schnitttermin (Mittelwert \pm Standardabweichung von drei Wiederholungen)

In Abbildung 3 ist der Abbaugrad der Lignocellulose als ADF dargestellt. Mit zunehmender Inkubationszeit steigt der Abbaugrad nach 42 Tagen auf maximal 90,67 % beim 1. Schnitt an. Die Folgeschnitte erreichen im Vergleich dazu geringere ADF-Abbaugrade, die zwischen 81,27 und 83,96 % liegen und sich damit nur gering unterscheiden. Die größere Differenz der Abbauraten zwischen dem 1. Schnitt und den Folgeschnitten lässt sich durch den geringeren ADF-Gehalt in der Silage des 1. Schnitts begründen (Tabelle 1).

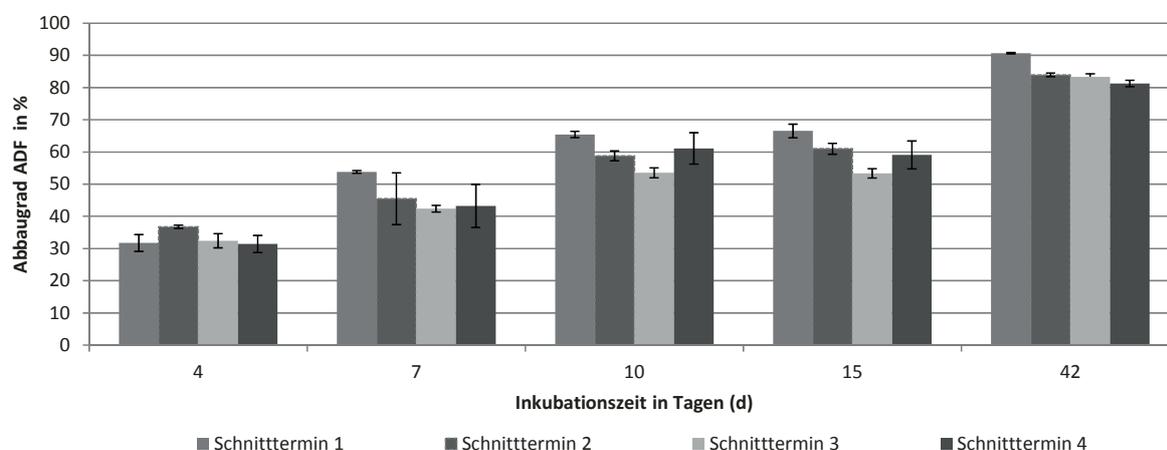


Abbildung 3: Abbaugrad der Lignocellulose (ADF) in Abhängigkeit von der Inkubationszeit und dem Schnitttermin (Mittelwert ± Standardabweichung von drei Wiederholungen)

In Abbildung 4 ist der Trockenmasseabbaugrad und Methanertrag der Silagen zu den verschiedenen Schnittterminen nach einer Inkubationszeit von 42 Tagen dargestellt. Der Methanertrag des 1. Schnitts beträgt 291 l kg⁻¹ TM. Die Methanerträge des 2. bis 4. Schnitts sind um 19, 3 bzw. 25 l kg⁻¹ TM geringer als die des 1. Schnitts (Abbildung 4). Trotz des geringeren Trockenmasseabbaus von 7,21 bzw. 2,38 % beim 3. Schnitt im Vergleich zum 1. und 2. Schnitt ist der Methanertrag mit 288 l kg⁻¹ TM höher als beim 2. Schnitt mit einem Methanertrag von 272 l kg⁻¹ TM und einem Trockenmasseabbaugrad von 90,26 %. Das Substrat des 4. Schnitts weist mit 85,46 % den geringsten Trockenmasseabbaugrad auf. Das spiegelt sich auch in dem geringen Methanertrag von 266 l kg⁻¹ TM wider. Die Gehalte an Gerüstsubstanzen sind bei diesem Schnitt am höchsten und beeinflussen den Trockenmasseabbau und damit den Methanertrag dieser Silage.

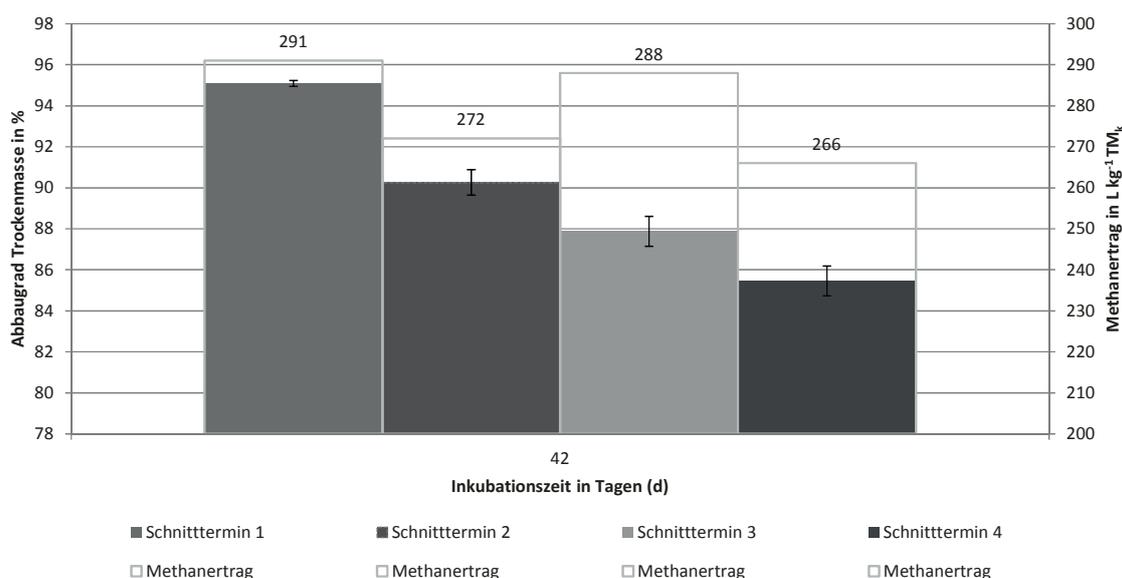


Abbildung 4: Trockenmasseabbaugrad (Mittelwert ± Standardabweichung von drei Wiederholungen) und Methanertrag nach 42 Tagen Inkubationszeit in Abhängigkeit vom Schnitttermin

Tabelle 2 stellt den Abbaugrad der Gerüstsubstanzen und der Lignocellulose nach einer Verweilzeit von 42 Tagen im Biogasprozess in Abhängigkeit vom Schnitttermin dar. Es geht deutlich hervor, dass die Verdaulichkeit aller Fraktionen bei späteren Wiederaufwüchsen abnimmt. Die größten Unterschiede in den Abbaugraden sind beim 1. Schnitt im Vergleich zu den Folgeschnitten festzustellen. Der 1. Schnitt erreicht mit einem Trockenmasseabbaugrad von 95,09 % einen Biogasertrag von 571 l kg⁻¹ TM. Der Trockenmasseabbaugrad des 2. Schnitts ist um 4,83 % absolut geringer als der des 1. Schnittes. Der Biogasertrag ist um 8,24 % geringer als der des 1. Schnittes. Der 3. Schnitt hat im Vergleich zum 2. Schnitt einen 2,38 % absolut geringeren Trockenmasseabbaugrad. Der Biogasertrag beträgt 553 l kg⁻¹ TM und ist 29 l kg⁻¹ TM höher als der des 2. Schnitts. Ursache dafür könnte die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Silagen sein (Tabelle 1).

Tabelle 2: Anaerober Abbaugrad der Lignocellulose und Gerüstsubstanzen sowie Biogasertrag und Methanertrag von Grassilage nach einer Verweilzeit von 42 Tagen im Biogasprozess in Abhängigkeit vom Schnitttermin (Mittelwert ± Standardabweichung von drei Wiederholungen)

Parameter	Einheit	Schnitttermin 1 (ST 1)	Schnitttermin 2 (ST 2)	Schnitttermin 3 (ST 3)	Schnitttermin 4 (ST 4)	F-Wert
TM-Abbaugrad	%	95,09 ^a ± 0,14	90,26 ± 0,62	87,88 ± 0,73	85,46 ± 0,73	138,92**
ADF-Abbaugrad	%	90,67 ^a ± 0,21	83,96 ^b ± 0,55	83,38 ^b ± 0,89	81,27 ^b ± 1,00	92,55**
NDF- Abbaugrad	%	91,72 ± 0,28	85,06 ± 0,85	84,01 ± 0,86	82,69 ± 0,87	84,58**
Hemicellulose- Abbaugrad ¹⁾	%	93,23 ± 0,51	86,77 ± 1,75	84,72 ± 0,83	84,44 ± 0,76	44,10**
Biogasertrag	l kg ⁻¹ TM _K	571 ± 2,15	524 ± 5,23	553 ± 3,47	522 ± 4,98	5,82*
Methanertrag	l kg ⁻¹ TM _K	291 ± 1,27	272 ± 3,98	288 ± 2,52	266 ± 2,68	5,54*

¹⁾ Aus Differenz berechnet, * p < 0,05, ** p < 0,01 ; Anmerkung: Gruppen mit unterschiedlichen Hochbuchstaben (a, b) unterscheiden sich signifikant auf dem 5%-Niveau.

Die Ergebnisse der einfaktoriellen Varianzanalyse (Anova, Microsoft Excel) mit einem Signifikanzniveau von 0,05 bzw. 0,01 sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt. Der Schnittzeitpunkt hat einen signifikanten Effekt ($F(3,8) = 92,55$, $p < 0,01$) auf den Abbaugrad von ADF an Inkubationstag 42 sowie einen signifikanten Einfluss auf den Abbaugrad der Trockenmasse ($F(3,8) = 138,92$, $p < 0,01$) und von NDF ($F(3,8) = 84,58$, $p > 0,01$) an Inkubationstag 42. Mit späterem Schnittzeitpunkt nimmt der Abbaugrad der Trockenmasse, ADF und NDF signifikant ab. Auf den Biogasertrag ($F(2,9) = 0,63$, $p < 0,05$) und den Methanertrag ($F(2,9) = 0,66$, $p < 0,05$) an Inkubationstag 42 hat der Schnittzeitpunkt ebenfalls einen signifikanten Einfluss. Der ADF-Abbaugrad bei Schnitt 2 bis 4 ist signifikant höher als der ADF-Abbaugrad bei Schnitt 1, obwohl der ADF-Gehalt der Silage des Schnittzeitpunktes 1 kleiner ist als bei Schnitt 2 bis 4. Obwohl sich der NDF-Gehalt des Ausgangsmaterials nicht wesentlich unterscheidet, ist der NDF-Abbaugrad nach einer Inkubationszeit von 42 Tagen bei Schnitttermin 4 um 9,03 % geringer als bei Schnitttermin 1. Ein Grund dafür können die um 5,91 % differierenden Rohfasergehalte sein, die auch das Lignin erfassen.

Der anaerobe Abbau der Grassilage im Biogasprozess wird durch den Reifegrad und das Vegetationsstadium der geernteten Biomasse beeinflusst. Je weiter der Reifegrad vorangeschritten ist, desto langsamer kann das Substrat im Biogasprozess verwertet werden. Der Abbaugrad der Trockenmasse korreliert stark negativ (Korrelationszahl $K = -0,98$) mit dem Trockensubstanzgehalt der Silagen. Der NDF-Gehalt des Ausgangsmaterials korreliert leicht negativ (Korrelationszahl $K = -0,14$) mit dem

NDF-Abbaugrad. Wohingegen der ADF-Gehalt des Ausgangsmaterials stark negativ (Korrelationszahl $K = -0,97$) mit dem ADF-Abbaugrad korreliert.

KÖLLMEIER et al. (2012) fanden eine Abhängigkeit zwischen dem pH-Wert und der Temperatur. Je höher der pH-Wert und je niedriger die Temperatur, desto höhere Abbaugrade konnten nachgewiesen werden. Im Unterschied zu den vorliegenden Versuchen wurde das Ausgangsmaterial (eine Stroh/Heu-Mischung) mit einer Mühle auf eine Schnittlänge von 4 mm vermahlen. Der Abbaugrad bezieht sich dabei lediglich auf die Phase der Hydrolyse und liegt deswegen in einem Bereich $< 34\%$. Die vorliegenden Versuche betrachten einen Inkubationszeitraum von 42 Tagen und können deswegen wesentlich höhere Trockenmasseabbaugrade nachweisen.

KÖLLMEIER et al. (2012) konnten weiterhin einen höheren Celluloseabbaugrad bei steigenden pH-Werten nachweisen. Die in dieser Arbeit ausgewerteten Batch-Versuche wurden in einem pH-Bereich von 7,3 bis 7,6 durchgeführt. Rückschlüsse auf einen Einfluss des pH-Wertes auf den Abbaugrad konnten nicht nachgewiesen werden. Da es in der Praxis wenige NawaRo-Biogasanlagen gibt, in denen die Trennung der Hydrolyse von der Methanbildung baulich und prozesstechnisch umgesetzt ist, konzentrierten sich diese Versuche auf ein einstufigen Prozess. Die Ergebnisse von PERČULIJA et al. (2011) zeigen, dass mit zunehmender Reife der TS-Abbaugrad sinkt. Dies konnte in den vorliegenden Untersuchungen ebenfalls zu verschiedenen Inkubationszeiten nachgewiesen werden. Demnach ist der anaerobe Abbau der pflanzlichen Biomasse vom Reifegrad der Pflanzen abhängig und kann durch eine zeitlich gezielte Ernte des Materials beeinflusst werden. MARÍN-PÉREZ et al. (2011) konnten in Batch-Versuchen feststellen, dass höhere Abbauraten erzielt wurden, je höher der pH-Wert und je niedriger die Temperatur in den Versuchen waren. Untersucht wurde hier die Phase der Hydrolyse. Eine Aussage zu den Abbauraten im Gesamtprozess wurde nicht getroffen. Da in den vorliegenden Versuchen eine pH-Wert-Abhängigkeit und ein Temperatureinfluss nicht betrachtet wurden, allerdings die Abbauraten am Inkubationstag vorliegen, ist ein direkter Vergleich nur eingeschränkt möglich.

Schlussfolgerungen

Mit der beschriebenen Methode zur Untersuchung der Abbaugrade der Gerüstsubstanzen und Lignocellulosefraktion von Grassilagen im Biogasprozess ist es möglich, Silagen aus Praxisbetrieben zu untersuchen, ohne diese vorher aufzubereiten wie z.B. durch Trocknung oder Vermahlung. Das Anwelken des geernteten Substrates verhindert die Bildung von Gärssaft, der aufgrund seines hohen Anteils an leicht verfügbaren Kohlenhydraten eine Verlustquelle darstellt. Um die Ergebnisse des Abbaugrades der verschiedenen Parameter besser miteinander vergleichen zu können, sollte bei folgenden Untersuchungen das Ausgangsmaterial auf den gleichen Trockensubstanzgehalt angewelkt werden. Gerade in den Sommermonaten wird in landwirtschaftlichen Biogasanlagen immer wieder ein Temperaturanstieg in den Fermentern beobachtet. Falls dieser einen Einfluss auf den Abbaugrad hat, könnte er mit der In-Sacco-Batch-Methode nachgewiesen werden.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass sich die In-Sacco-Batch-Methode zur Charakterisierung von Energiepflanzen im Hinblick auf den Abbau der Lignocellulosefraktion und Gerüstsubstanzen eignet und dass die Biogaspotenzialbestimmung zwar eine Aussage über den zu erwartenden Biogasertrag liefert, der Ausnutzungsgrad aber unberücksichtigt bleibt. Von einer Beeinflussung des Ausnutzungsgrades durch Prozesshilfsstoffe, die zur Optimierung des Biogasprozesses eingesetzt werden, kann ausgegangen werden. Zusätzlich ist die In-Sacco-Batch-Methode ein Instrument, um

die Wirkung der Prozesshilfsstoffe nachzuweisen. DEMMIG et al. (2011) haben dies bereits in früheren Studien untersucht. Außerdem zeigen die Untersuchungen, dass sowohl der Biogasertrag als auch die Höhe des Abbaus der Gerüstsubstanzen und der Lignocellulose vom Schnitt- bzw. Erntezeitpunkt abhängig ist. Die In-Sacco-Batch-Methode ist im Vergleich zu einer Biogaspotenzialuntersuchung wesentlich aufwendiger. Als Grundlagenforschung im Biogasprozess dürfen diese Untersuchungsmethoden nicht aus Kostengründen ausgeschlossen werden. Die Effizienz eines Prozesses kann nur mithilfe präziser Untersuchungen qualifiziert und quantifiziert werden.

Literatur

- Banemann, D.; Nelles, M.; Mathies, E.; Ramhold, D. (2007): Adaptierung der In-Sacco-Methode für die Untersuchungen des Abbauverhaltens von Energiepflanzen in Biogas-Batch-Versuchen. In: Vorträge zum Generalthema: „Futtermitteluntersuchung und -bewertung – Grundlage für die Lebensmittelqualität“, VDLUFA-Schriftenreihe Bd. 63, S. 277–284
- Demmig, C.; Höppner, F.; Banemann, D.; Nelles, M. (2011): Untersuchungen zur Abbaukinetik von Grassilagen in In-Sacco-Batch-Versuchen. In: Tagungsband zum 5. Rostocker Bioenergieforum, Universität Rostock, 02./03.11.2011, Rostock, S. 295–301
- Jung, H.G.; Deetz, D.A. (1993): Cell Wall Lignification and Degradability. In: Forage Cell Wall Structure and Digestibility, H.G. Jung, D.R. Buxton, R.D. Hatfield, J. Ralph (Ed.), ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI., p. 315–346, doi:10.2134/1993.foragecellwall.c13
- Köllmeier, T.; Zverlov, V.V.; Schwarz, W.H., D. (2012): Mikrobiologie der Hydrolyse von Pflanzenfasern in Biogasanlagen. In: BiogasPOTENZIALE erkennen, erforschen, erwirtschaften, 2. Öffentliches Symposium des BCN, 29.10.2012, IHK Potsdam, Bornimer Agratechnische Berichte Heft 79, S. 99–113
- Marín-Pérez, C.; Dandikas, V.; Koch, K.; Lebuhn, M.; Gronauer, A. (2011): Einflussfaktoren auf die Hydrolyse eines Stroh- und Heumixes. In: Tagungsband zum 5. Rostocker Bioenergieforum, Universität Rostock, 02./03.11.2011, Rostock, S. 303–311
- Marín-Pérez, C.; Vasilis, D.; Koch, K.; Lebuhn, M.; Gronauer, A. (2012): The effect of cellulolytic microorganisms on the degradation of the solid residual fraction of straw and hay. International Conference of Agricultural Engineering, Proceedings, CIGR Ageng, 08.–12.07.2012, Valencia, Spain
- Marín-Pérez, C.; Weber, D. (2012): Möglichkeiten und Grenzen zweiphasiger Systeme zum Aufschluss lignocellulosereicher Substrate durch biologische Behandlung. Bornimer Agratechnische Berichte 79, S. 9–21
- Perčulija, G.; Vranić, M.; Kutnjak, H.; Leto, J. (2011): In sacco Dry Matter and NDF Degradability Grass Silage Harvested at Three Stages of Maturity. Bulletin UASVM Animal Science and Biotechnologies 68(1–2), pp. 58–62
- Schwarz, W.H. (2004): Cellulose – Struktur ohne Ende. Naturwissenschaftliche Rundschau 8, S. 443–445
- Südekum, K. H. (2005): Möglichkeiten und Grenzen einer Standardisierung der In Situ-Methodik zur Schätzung des ruminalen Nährstoffabbaus. Übersichten zur Tierernährung (33)2, S. 71–86
- Teller, E.; Vanbelle, M. (1990): Dégradabilité in sacco d'ensilages d'herbe et contamination bactérienne des résidus. (In sacco degradability of grass silage and bacterial contamination of residues), Reproduction, Nutrition, Development 30, pp. 155–156
- Verein Deutscher Ingenieure VDI e.V. (2004): VDI 4630 – Vergärung organischer Stoffe. Berlin, Beuth Verlag
- Weiß, S.; Zankel, A.; Lebuhn, M.; Petrak, S.; Smitsch, W.; Guebitz, G.M. (2011): Investigation of microorganisms colonising activated zeolites during anaerobic. Bioresource Technology 102, pp. 4353–4359
- Weißbach, F.; Strubelt, C. (2008): Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Grassilagen als Substrat für Biogasanlagen. Landtechnik 63(4), S. 210–2011, <http://dx.doi.org/10.15150/lt.2008.818>
- Wroblewitz, S.; Hüther, L.; Berk, A.; Lebzien, P.; Kluth, H.; Manderscheid, R.; Erbs, M.; Weigel, H.-J.; Wätzig, H.; Dänicke, S. (2014): The impact of free air carbon dioxide enrichment (FACE) on nutrient digestibility of maize grains in pigs and broilerchickens and on ruminal in sacco degradability. Animal Feed Science and Technology 196, pp. 128–138

Zverlov, V.V.; Hiegl, W.; Köck, D.E.; Kellermann, J.; Köllmeier, T.; Schwarz, W.H. (2010): Hydrolytic bacteria in mesophilic and thermophilic degradation of plant biomass. *Engineering Life Science* 10, pp. 528–536

Autoren

Dipl.-Ing. Claudia Demmig ist Doktorandin an der Professur für Abfall- und Stoffstromwirtschaft der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock und ist bei der Abfallwirtschaftsgesellschaft Rendsburg-Eckernförde als Betriebsleiterin tätig, Borgstedtfelde 15, 24794 Borgstedt, E-Mail: c.demmig@awr.de.

Dr. Frank Höppner ist wissenschaftlicher Mitarbeiter beim Julius Kühn-Institut am Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig.

Dipl.-Ing. Dietmar Ramhold ist der Geschäftsführer der ISF Schaumann Forschung und forscht in den Bereichen der Tierernährung und Prozessoptimierung von landwirtschaftlichen Biogasanlagen.

Prof. Dr. mont. Michael Nelles ist Inhaber der Professur für Abfall- und Stoffstromwirtschaft an der Agrar- und Umweltwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock, Justus-von-Liebig-Weg 6, 18059 Rostock.