

Als Betriebshilfsstoffe sind mittlerweile zahlreiche Produkte erhältlich (Heuwinkel et al., 2009a). Zu den großen Gruppen zählen Fällungsmittel zur Reduktion des Schwefelwasserstoffgehalts im Biogas, Spurenelementmischungen zur Optimierung der Nährstoffversorgung der Biozönose, unterschiedliche Enzympräparate und spezielle Mikroorganismen (Koch et al., 2010; Otto et al., 2013).

In Tab. 4 sind Richtwerte aus unterschiedlichen Literaturquellen für günstige Spurenelementkonzentrationen in Biogasreaktoren zusammengetragen.

Tab. 4 Richtwerte zur optimalen Mikronährstoffversorgung aus unterschiedlichen Literaturquellen

	[mg kg <sub>TS</sub> <sup>-1</sup> ]		[mg l <sup>-1</sup> ]			
	Quelle 1		Quelle 2	Quelle 3	Quelle 4	Quelle 5
Cobalt	0,4-10	(optimal 1,8)	0,06	0,003-0,06	0,003-10	0,06
Molybdän	0,05-16	(optimal 4)	0,05	0,005-0,05	0,005-0,2	0,05
Nickel	4-30	(optimal 16)	0,00	0,005-0,5	0,005-15	0,006
Selen	0,05-4	(optimal 0,5)	0,008	0,08	0,08-0,2	0,008
Wolfram	0,1-30	(optimal 0,6)		-	-	-
Zink	30-400	(optimal 200)		-	-	-
Mangan	100-1500	(optimal 300)	0,005-50	-	0,005-50	0,005-50
Kupfer	10-80	(optimal 40)		-	-	-
Eisen	750-5000	(optimal 2400)	1-10	1-10	0,1-10	1-10

Quelle 1: (Anonymus, 2008)

Quelle 2: (Sahm, 1981)

Quelle 3: (Seyfried et al., 1990)

Quelle 4: (Preißler, 2009), zitiert in Friehe et al. 2010

Quelle 5: (Bischoff, 2009)

### 2.3.3 Hemmstoffe und Nährstofflimitierungen

Prozessinstabilitäten und geringe Methanerträge können betriebstechnisch bedingt sein oder Hemmstoffe als Ursache haben. Die typischen Hemmstoffe im Biogasprozess sind mit den entsprechenden Hemmkonzentrationen in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Stefanie Wiegand

Qualitätsbestimmende Merkmale von perennierenden Gräser-Leguminosen-Mischungen und Zwischenfrüchten für optimierte Biogaserträge

2013 / 216 Seiten / A4 / zahlr. farb. Abb. / 34,80 € / ISBN 978-3-89574-837-0

Verlag Dr. Köster, Berlin / www.verlag-koester.de

Tab. 5 Typische Hemmstoffe bei anaeroben Abbauprozessen (Weiland, 2001)

Hemmstoff	Hemmkonzentration	Anmerkungen
Sauerstoff	$> 0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}$	Hemmung der obligat anaeroben Methanbildner
Schwefelwasserstoff	$> 50 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert
Flüchtige Fettsäuren	$> 2000 \text{ mg L}^{-1} \text{ HAc}$ bei pH 7	Hemmwirkung steigt mit sinkendem pH-Wert. Hohe Adaptionfähigkeit der Bakterien
Ammoniumstickstoff	$> 3500 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_4^+$	Hemmwirkung steigt mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur. Hohe Adaptionfähigkeit der Bakterien
Schwermetalle	Cu $> 50 \text{ mg L}^{-1}$ Zn $> 150 \text{ mg L}^{-1}$ Cr $> 100 \text{ mg L}^{-1}$	Nur gelöste Metalle wirken inhibierend. Entgiftung durch Sulfidfällung
Desinfektionsmittel/Antibiotika	k.A.	Hemmwirkung produktspezifisch

Sauerstoff wirkt bei strikt anaeroben Mikroorganismen wie methanogenen Archaeen über der Hemmkonzentration toxisch (Weiland, 2001; Madigan et al., 2006).

Schwefelwasserstoff, Ammoniumstickstoff und flüchtige Fettsäuren haben nur in undissoziierter Form eine hemmende Wirkung im Biogasprozess. Daher steigt die Hemmung von Schwefelwasserstoff und flüchtigen Fettsäuren mit abnehmenden pH-Wert, da sich das Gleichgewicht in Richtung der undissoziierten Form verlagert. Ein Anstieg der flüchtigen organischen Säuren im Reaktormaterial ist ein Indikator für Prozessstörungen, die z.B. durch Änderung von Raumbelastung, Verweilzeit oder Temperatur hervorgerufen werden können (Ahring et al., 1995; Lyberatos et al., 1999). pH-Änderungen sind in gut gepufferten Systemen nur sehr gering und daher wenig geeignet, um die Prozessstabilität zu beurteilen (Angelidaki et al., 1995). Besonders die Anreicherung von langkettigen Fettsäuren führt zu Störungen des Substratabbaus (Hill et al., 1988; Hill et al., 1989; Ahring et al., 1995). Die Messung des Spektrums an flüchtigen organischen Säuren wird daher zur Beurteilung der Prozessstabilität herangezogen (Ahring, et al. 1995; Henkelmann et al., 2010).

Beim Reaktionsgleichgewicht von Ammoniumstickstoff und Ammoniak verlagert sich bei ansteigendem pH-Wert und Temperatur zugunsten des toxisch wirkenden Ammoniaks (Mc Carty, 1964; Angelidaki et al., 1995; Strik et al., 2006; Liebetrau et al., 2010). Nach den Daten der KTBL (KTBL, 2010) hat eine Ammoniumstickstoffkonzentration bis zu  $4 \text{ kg m}^{-3}$  in der Regel keinen negativen Einfluss. Weiterhin ist Ammonium ein Bestandteil des Ammonium/Ammoniak-Puffersystems (Hecht, 2007), wodurch bei erhöhten Ammoniumgehalten auch mehr Pufferkapazität im Reaktor zu erwarten ist. Stickstoff ist ein essentieller Nährstoff für das Wachstum von Mikroorganismen (Mc Carty, 1964; Madigan et al., 2006), daher kann eine zu niedrige Konzentration auch zu Limitierungen im Abbauprozess führen. In diesem Fall können z.B. Substrate mit höheren Rohproteingehalten

in den Substratmix mit aufgenommen werden oder das Defizit wird über Zugaben mineralischer Stickstoffprodukte ausgeglichen. Die mikrobielle Biozönose ist gerade bei sukzessiver Erhöhung der Stickstoffzugabe stark adaptionsfähig (van Velsen, 1979; Weiland, 2001; KTBL, 2010).

Zu den hemmenden Substanzen kann auch Schwefelwasserstoff zählen, welcher in hohen Konzentrationen als Zellgift wirkt (Weiland, 2001). Eine hohe Konzentration an Sulfiden im Reaktormaterial trägt auch zur Fällung essentieller Spurenelemente bei und reduziert somit deren Bioverfügbarkeit (Gonzalez-Gil et al., 2003; Dröge et al., 2008; Ortner, 2012).

Schwermetalle, die in geringen Konzentrationen als Spurenelemente förderlich sein können, sind über der Hemmkonzentration toxisch. Das betrifft besonders Kupfer, Chrom und Zink. Desinfektionsmittel oder Antibiotika, die in den Fermenter gelangen, können den Biogasprozess erheblich stören oder sogar vollständig zum Erliegen bringen (Weiland, 2001).

Weitere Parameter, die einen Einfluss auf die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen im Biogasprozess haben können, sind der Wasserstoffpartialdruck und das Redoxpotential (Lyberatos et al., 1999), welche für die Prozesskontrolle seltener genutzt werden.

## **2.4 Zusammenfassung der wichtigsten Aspekte**

Zur Entwicklung der Arbeitshypothese lässt sich aus der Literatur Folgendes zusammenfassen:

- Der Anbau nachwachsender Rohstoffe zur Biogaserzeugung nimmt weiter zu, wobei die Verwendung von Mais am weitesten verbreitet ist.
- Mit der Novellierung des EEG in 2012 wurde eine neue Einteilung bei der Erhöhung der Grundvergütung für die Verwendung von Energiepflanzen getroffen. Das Ziel ist der Anreiz für den Anbau ökologisch besonders wertvoller Pflanzenbestände und die Einschränkung der übermäßigen Verwendung von Mais und Getreide.
- Gräser, Leguminosen sowie deren Gemische und der Anbau von Sommerzwischenfrüchten werden für den Biogasbereich interessanter; auch deshalb, weil Neuanlagen aus Nachhaltigkeitsgründen nur noch 60 % Mais- und Getreidekorn im Substratmix im Kalenderjahr einsetzen dürfen.
- Da Biogasanlagen große Substratmengen über das ganze Jahr benötigen, spielt die Silagequalität sowie die Silierfähigkeit des Pflanzenmaterials eine wichtige Rolle.
- Um herauszufinden, inwieweit einfach zu untersuchende qualitätsbestimmende Merkmale wie Verdaulichkeit, Zuckergehalt oder Nährstoffe in Bezug zum Methanertrag der Pflanzen stehen, muss die Methode zur Messung des Methanertrags auf die Fragestellung genau abgeglichen sein. Hierbei gilt es auch die Zielgrößen der

Prozesssteuerung sowie mögliche Einflussfaktoren, die zu Hemmungen oder Nährstofflimitierungen der Mikroorganismen führen können, zu beachten.

- Es stellt sich die Frage, in welchem Ausmaß sekundäre Inhaltsstoffe von Pflanzen, deren Effekte in der Tierernährung zu einem großen Teil bekannt sind, den mikrobiellen Stoffwechsel während der Biogasentstehung beeinflussen oder inwieweit die Bioverfügbarkeit von Nährstoffen für die Biozönose beeinträchtigt wird.

## 2.5 Arbeitshypothese

Die Anbauintensität des Maisanbaus stößt an Grenzen. Zunehmend werden Ergänzungen gesucht, die vor allem zur Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit beitragen und die oft engen Bioenergiefruchtfolgen auflockern. Zur Bewertung der Rohstoffe ist es wichtig, den Biogas- und Methanertrag zu kennen bzw. möglichst schnell und genau ermitteln zu können. Hierbei können etablierte Methoden aus der Futtermittelanalytik beitragen, indem die Zusammenhänge zu den Gaserträgen gefunden werden. Qualitätsbestimmende Merkmale können sowohl einen positiven als auch einen negativen Einfluss auf die Gasbildung haben, was zu prüfen bleibt. Folgende Hypothesen werden aufgestellt:

1. Es bestehen relevante Korrelationen zwischen futterbaulichen Parametern (ELOS, w/K, N, C und C/N) und den Biogas- oder Methanerträgen.
2. Unterschiedliche Methodenausführungen bei Gasertragstests führen zu unterschiedlichen Ergebnissen.
3. Sekundäre Inhaltsstoffe von pflanzlichen Substraten beeinflussen den Gasertrag.
4. Die Entwicklung des Essigsäureäquivalents, welcher im Batch-Verfahren nach einmaliger Substratzugabe analysiert wird, liefert Hinweise über unterschiedliche Abbaugeschwindigkeiten von pflanzlichen Inhaltsstoffen.
5. Frisch geerntetes Material hat einen höheren Gasertrag als die Silage des gleichen Ernteguts.

Stefanie Wiegand

Qualitätsbestimmende Merkmale von perennierenden Gräser-Leguminosen-Mischungen und Zwischenfrüchten für optimierte Biogaserträge

2013 / 216 Seiten / A4 / zahlr. farb. Abb. / 34,80 € / ISBN 978-3-89574-837-0

Verlag Dr. Köster, Berlin / [www.verlag-koester.de](http://www.verlag-koester.de)