

Die Bewertung von nachwachsenden Rohstoffen für die Biogasgewinnung. Teil I: Das Gasbildungspotenzial der fermentierbaren Nährstoffe

Evaluation of the renewable primary products for biogas production. Part I: Gas production potential of the fermentable nutrients

F. Weißbach

ehemals Institut für Grünland- und Futterpflanzenforschung, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode (FAL)

Zusammenfassung

Die Biogasausbeute hängt vom Gasbildungspotenzial der eingesetzten Substrate und vom Ausschöpfungsgrad dieses Potenzials im Fermentationsprozess ab. Gegenstand der Bewertung der Substrate kann deshalb nur das von der Gestaltung und der Effizienz des Fermentationsprozesses unabhängige Gasbildungspotenzial sein. Für die Bewertung des Gasbildungspotenzials von pflanzlichen Ernteprodukten und von daraus hergestellten Silagen ist ein neuer Parameter vorgeschlagen worden, nämlich der Gehalt an „fermentierbarer organischer Trockensubstanz“ (FoTS). Ziel der vorliegenden Studie war es, das Gasbildungspotenzial je kg FoTS aus pflanzlicher Biomasse durch stöchiometrische Berechnungen abzuleiten. Zu diesem Zweck wurden die beim anaeroben Abbau der einzelnen chemischen Verbindungen entstehenden Mengen an Methan und Kohlendioxid berechnet. Diese Gasmengen sind dann um 5% vermindert worden, um den Substratverbrauch für die bakterielle Biomasseneubildung auszugleichen. Unter Nutzung dieser „effektiven Gasbildungswerte“ der einzelnen Verbindungen und des vorhandenen Wissensstandes über die chemische Zusammensetzung sowie die biologische Abbaubarkeit von Futtermitteln ließ sich das Gasbildungspotenzial des fermentierbaren Anteils der Nährstofffraktionen und schließlich der gesamten FoTS berechnen. Diese Berechnungen erfolgten separat für Mais-silage, Getreideganzpflanzensilage, Grassilage, Getreidekorn sowie frische und silierte Zuckerrüben. Die Berechnungen führten zu dem Ergebnis, dass bei allen bisher zur Biogasgewinnung genutzten Halm- und Körnerfrüchten mit der gleichen potenziellen Gasausbeute von 420 l Methan in 800 l Biogas je kg FoTS zu rechnen ist. Dieses Gasbildungspotenzial konnte durch Fermenterbilanzen unter Praxisbedingungen mit Maissilage und Getreide bestätigt werden. Frische und silierte Zuckerrüben erfordern eine gesonderte Bewertung wegen ihres variablen Gasbildungspotenzials je kg FoTS. Dieses hängt vom Anteil der Saccharose ab, die während der Silierung zu Ethanol vergoren wurde.

Schlüsselworte: Biogas, Gasausbeute, Gasbildungspotenzial, fermentierbare organische Trockensubstanz, Nachwachsende Rohstoffe

Summary

Biogas yield depends on the gas production potential of the used substrates and on the degree of exploiting this po-

tential by the fermentation process. Therefore, evaluating substrates can only be done based on the gas production potential, regardless of the technology and efficiency of the fermentation process. For evaluating this gas production potential of crops and the silages prepared from them, a new parameter is proposed, which is the content of „fermentable organic matter“ (FOM). The present study aims at establishing the potential biogas production per kg FOM from herbage by means of stoichiometric calculations. For this purpose, the volumes of methane and carbon dioxide were calculated which result from the anaerobic decomposition of the individual chemical compounds. These gas volumes were reduced by 5% in order to compensate the amount of substrate that is used by the bacteria for producing new biomass. On the basis of these „effective gas forming values“ of individual chemical compounds and by using the available knowledge on chemical composition and biodegradability of feeds, it was possible to calculate the resulting potential gas yields from the nutrient fractions and, finally, from the total FOM. These calculations were done separately for maize silage, whole-crop cereal silage, grass silage, grain as well as fresh and ensiled sugar beet. The calculations resulted in the general conclusion that a potential yield of 420 litres methane contained in 800 litres biogas per kg FOM can be assumed for all forage and cereal crops used for biogas production. This gas production potential could be confirmed by results obtained under large-scale practical conditions from the fermentation of substrate mixtures consisting of maize silage and grain. Fresh and ensiled sugar beet require special evaluation because of their variable gas production potential per kg FOM depending on the proportion of sucrose converted into ethanol during silage fermentation.

Key words: Biogas, biogas yield, biogas production potential, fermentable organic matter, renewable resources

Einleitung

Ernteprodukte des Pflanzenbaus werden in zunehmendem Umfang als nachwachsende Rohstoffe zur Energiegewinnung genutzt. Von besonderer Bedeutung ist ihr Einsatz als Substrat für die Erzeugung von Biogas. Daraus ergibt sich die Aufgabe, diese Ernteprodukte und die daraus hergestellten Silagen im Hinblick auf die von ihnen zu erwar-

tende Gasausbeute zu bewerten. Die Kenntnis der potenziellen Gasausbeute je Masseinheit Trockensubstanz ist notwendig, um die Eignung der in Betracht kommenden Fruchtarten und Sorten nicht nur nach dem Biomasseertrag, sondern auch nach der damit möglichen Gasproduktion beurteilen zu können. Angaben zur potenziellen Gasausbeute sind auch notwendig, um den Bedarf an Substraten für eine geplante oder bestehende Biogasanlage zutreffend quantifizieren zu können. Schließlich ergibt sich immer mehr das Erfordernis, im Falle einer Arbeitsteilung zwischen Biomasseerzeugern und Anlagenbetreibern, die Substrate qualitätsabhängig finanziell zu bewerten, wie das bei der industriellen Verarbeitung anderer landwirtschaftlicher Erzeugnisse längst üblich ist. Das wichtigste Qualitätskriterium von Substraten für die Biogasgewinnung ist dabei das Gasbildungspotenzial.

Um die mögliche Gasausbeute zu ermitteln, werden häufig Gärtests unter Laborbedingungen nach dem Batch-Verfahren mit dem unmittelbar zu bewertenden Substrat im Originalzustand für unverzichtbar angesehen. Mit dem Ziel, die Methodik dieser Gärtests zu vereinheitlichen und Ergebnisse mit hohem Maß an Allgemeingültigkeit (Wiederholbarkeit innerhalb eines Labors und Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Labors) zu generieren, wurde durch einen speziellen Fachausschuss des Verbandes Deutscher Ingenieure eine Richtlinie herausgegeben (VDI-Richtlinie 2006). Trotz der Bemühungen um methodische Vereinheitlichung haben aber auch die seitdem durchgeführten Ringversuche unter Beteiligung zahlreicher Laboratorien gezeigt, dass es offenbar wesentlich schwieriger als erwartet ist, zu allgemeingültigen Ergebnissen zu kommen (WULF & DÖHLER 2009). Außerdem haben diese Gärtests den Nachteil, dass sie mit großem Zeitaufwand und hohen Kosten verbunden sind. Sie sind deshalb für operative qualitätsabhängige Entscheidungen und für die Untersuchung großer Probenreihen nicht geeignet. Projekte, deren Ziel es ist, die Methode der Nah-Infrarot-Reflexions-Spektroskopie (NIRS) zur Schätzung der im Labor gemessenen Gasausbeute einzusetzen, brachten bisher keine befriedigenden Ergebnisse (BAETZEL 2009, PFITZNER et al. 2009). Ursache dafür dürfte jedoch nicht die mangelnde Eignung der NIRS, sondern die ungenügende Genauigkeit der Ergebnisse des Gärtests sein.

Zur Lösung dieser Aufgabe besteht weiterer Forschungsbedarf. Dabei erscheint es zweckmäßig, zwischen dem stofflichen Gasbildungspotenzial der jeweiligen pflanzlichen Biomasse und der unter den gegebenen Bedingungen damit erreichbaren Gasausbeute zu unterscheiden. Beide müssen durchaus nicht identisch sein. Die Gasausbeute ist vielmehr das mathematische Produkt aus

- a) dem stofflichen Gasbildungspotenzial des Substrats und
- b) dem Ausnutzungsgrad dieses Potenzials durch die Gestaltung des Fermentationsprozesses.

Die Unterscheidung von Gasbildungspotenzial und Gasausbeute hat den Vorteil, dass der Einfluss der Substratqualität und der Einfluss der Effizienz des Fermentationsprozesses getrennt von einander bewertet werden können. Außerdem ergibt sich so erst die Möglichkeit, eine Substratbewertung unabhängig von der Gestaltung und den Genauigkeitsgrenzen der Gärtests vorzunehmen.

Um Substrate für die Biogasgewinnung bewerten zu können, wird somit eine Methode benötigt, die schnell und kostengünstig möglichst zuverlässige Aussagen über das stoffliche Gasbildungspotenzial liefert. Für diesen Zweck ist die Ermittlung des Gehaltes an „fermentierbarer organischer Trockensubstanz“ (FoTS) vorgeschlagen worden (WEISSBACH 2008, 2009a, b). Unter der FoTS soll derjenige Anteil der „organischen Trockensubstanz“ (oTS) verstan-

den werden, der unter anaeroben Bedingungen potenziell durch Mikroorganismen abgebaut werden kann und der sich deshalb unter optimalen Prozessbedingungen und bei ausreichend langer Prozessdauer in Biogasanlagen nutzen lässt.

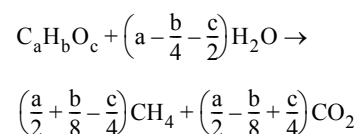
Berechnungen zeigten, dass bei den wichtigsten bisher zur Biogasgewinnung eingesetzten Halm- und Körnerfrüchten, und zwar unabhängig von ihrem Gehalt an den drei Nährstofffraktionen Kohlenhydrate, Fette und Proteine, die Bildung von etwa 800 l Biogas mit etwa 420 l Methan je kg FoTS erwartet werden kann (WEISSBACH 2008, 2009a, b). Diese potenzielle Gasausbeute wurde zunächst mit Hilfe von Angaben über den spezifischen Beitrag der einzelnen Nährstofffraktionen zur Biogasbildung („Gasbildungswerte“) berechnet, die auf eine Arbeit von BASERGA (1998) zurückgehen. Danach sollen 790, 1250 und 700 l Biogas je kg Kohlenhydrate, Fette bzw. Proteine gebildet werden, und das entstehende Gas zu jeweils 50, 68 bzw. 71% aus Methan bestehen. Das Zustandekommen dieser Angaben ist jedoch nirgends offen gelegt und erklärt worden. Außerdem wird die Allgemeingültigkeit solcher Gasbildungswerte von anderen Autoren bezweifelt (WEILAND 2001).

Ziel der vorliegenden Studie ist es, Gasbildungswerte für den fermentierbaren Anteil der Nährstofffraktionen der pflanzlichen Biomasse auf stöchiometrischem Wege abzuleiten.

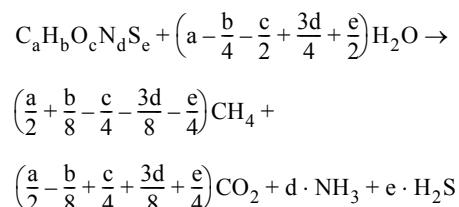
Material und Methoden

Der biochemische Prozess der Biogasbildung besteht bekanntlich darin, dass organische Verbindungen anaerob bis zu den beiden C_1 -Verbindungen CH_4 und CO_2 abgebaut werden. In welcher Menge und welchem Verhältnis zueinander dabei CH_4 und CO_2 entstehen, hängt vom Oxidationszustand des Kohlenstoffs ab und lässt sich aus der Summenformel der jeweiligen Verbindung, soweit die Verbindung vollständig abgebaut wird, berechnen. Gleichungen, die das ermöglichen, sind für N-freie Verbindungen durch BUSWELL & MUELLER (1952) sowie für N-haltige Verbindungen durch BOYLE (1976) schon vor längerer Zeit formuliert worden.

Für N-freie Verbindungen gilt:



und für N-haltige Verbindungen entsprechend:



Von diesen Gleichungen können brauchbare Ergebnisse jedoch nur dann erwartet werden, wenn

1. die Anwendung der Gleichungen auf denjenigen Anteil der organischen Verbindungen beschränkt bleibt, der unter anaeroben Bedingungen tatsächlich biologisch abbaubar (d. h. fermentierbar) ist, und wenn
2. die auf diese Weise zu errechnenden theoretischen Gasausbeuten je Masseinheit der jeweiligen Verbindung

um jenen Anteil reduziert werden, zu dem die biologisch abbaubare organische Substanz in die bakterielle Biomasse inkorporiert wird und deshalb für die Gasbildung nicht zur Verfügung steht (WEISSBACH 2009a).

Die Ergebnisse vorausgegangener Studien ermöglichen es, diese beiden Voraussetzungen zu erfüllen. Die in standardisierten Verdauungsversuchen an Schafen als „wahr verdaulich“ gemessenen Nährstoffanteile dürften mit denjenigen, die im Fermenter potenziell nutzbar sind, identisch sein. Erste Schätzgleichungen zur Berechnung des Gehaltes an FoTS wurden für die bisher gebräuchlichsten Fruchtarten vorgelegt (WEISSBACH 2008). Die Biomasse von Futterpflanzen wird nahezu ausschließlich in Form von Silage zur Biogaserzeugung genutzt. Die Gültigkeit der Schätzgleichungen setzt im Falle von Silagen die exakte Korrektur der Trockensubstanz auf die bei der Probentrocknung flüchtigen Stoffe voraus (WEISSBACH & STRUBELT 2008a, b, c, WEISSBACH 2009c). Als wahrscheinliches Ausmaß der bakteriellen Inkorporation bei kontinuierlichem Fermenterbetrieb unter Praxisbedingungen wurden 5% der umgesetzten organischen Substanz iterativ ermittelt (WEISSBACH 2009a). Unter Nutzung dieses Wissensstandes und des vorliegenden umfangreichen Datenfundus der Futtermittelkunde zur chemischen Zusammensetzung von pflanzlicher Biomasse (BUTLER & BAILEY 1973, KLING & WÖHLBIER 1983) werden im Folgenden stöchiometrische Gasausbeuten für die einzelnen Nährstofffraktionen und Substrate abgeleitet.

Nach der Weender Futtermittelanalyse wird die organische Substanz bekanntlich in vier Fraktionen aufgegliedert: Rohprotein (XP), Rohfett (XL), Rohfaser (XF) und N-freie Extraktstoffe (XX). Davon werden die ersten drei analytisch bestimmt, die vierte als Differenzfraktion berechnet. Soweit es um den jeweils fermentierbaren Anteil der Stoffgruppen und deren Gasbildungspotenzial geht, ist es nicht sinnvoll, zwischen den Kohlenhydraten, die in der Rohfaser (bestimmte Zellwandsubstanzen) und denen, die in den N-freien Extraktstoffen (überwiegend Zellinhaltsstoffe) erfasst werden, zu unterscheiden. Rohfaser und N-freie Extraktstoffe können deshalb hier zu der Gesamtfraktion der „Rohkohlenhydrate“ zusammengefasst bleiben, für die dann in Analogie zu XP und XL das Symbol XC zu verwenden wäre. Die organische Substanz (im Zusammenhang mit der Biogasgewinnung meist „organische Trockensubstanz“ = oTS genannt) ist folglich die Summe aus drei Fraktionen:

$$\text{oTS} = \text{XP} + \text{XL} + \text{XC}$$

Wenn man die fermentierbaren Anteile meint, könnte (wie bei FoTS) jeweils ein „F“ davor gesetzt werden. Die FoTS ist dann zu definieren als:

$$\text{FoTS} = \text{FXP} + \text{FXL} + \text{FXC}$$

Das Gasbildungspotenzial dieser drei fermentierbaren Stofffraktionen wird im Folgenden auf stöchiometrischem Wege ermittelt, wobei – ihrem großen Mengenanteil in der pflanzlichen Biomasse entsprechend – mit den N-freien Stoffen begonnen werden soll.

Ergebnisse und Diskussion

N-freie organische Verbindungen

In Tab. 1 sind für die wichtigsten in pflanzlicher Biomasse enthaltenen N-freien organischen Verbindungen die (z. T. etwas vereinfachten) Summenformeln angegeben. Weiter

sind die daraus mit der Gleichung nach BUSWELL & MUELLER (1952) berechneten Gasmengen, und zwar zunächst ohne und dann mit anschließender Reduktion um 5% dargestellt (letztere sollen hier „ kg^{-1} effektiv“ genannt werden).

Von den Kohlenhydraten kommen die monomeren und dimeren Hexosen (hauptsächlich Glucose und Fructose bzw. Saccharose) meist nur in geringem Umfang vor. In den Halmfruchtsilagen (Silagen aus Mais- und Getreideganzpflanzen, Grüngetreide, Gräsern und Leguminosen) sind sie größtenteils bereits im Silo zu Gär säuren und Alkoholen vergoren, in den Körnerfrüchten (Getreidekorn) während der Reife in Speicherkohlenhydrate (vor allem Stärke) umgesetzt worden. Die Hauptmenge an Kohlenhydraten, die für die Bakterien potenziell nutzbar sind, besteht aus Polysacchariden. Diese sind überwiegend aus Hexose-Einheiten (aus Glucose bei Stärke, Cellulose oder β -Glucanen, aus Fructose bei den Fructanen, aus Mannose bei Mannanen usw.) oder zum kleineren Teil aus Pentose-Einheiten (vor allem aus Xylose und Arabinose bei den Pentosanen) aufgebaut. Von geringerer Bedeutung sind die aus Galacturonsäure-Einheiten (hier als vollständig methyliert angenommen) bestehenden Pektinstoffe.

Den Kohlenhydraten gemeinsam ist, dass sie (mit Ausnahme der Pektinstoffe) stets ein Biogas liefern, das zu 50% aus Methan besteht. Die auf die Molekülmasse bezogene Gasbildung nimmt von den Monomeren über die Dimeren bis zu den Polymeren zu. Dabei ist es gleichgültig, ob es sich z. B. um aus Hexosen bestehende Polymere aus dem Zellinhalt oder aus der Zellwand handelt. Ein kg biologisch umgesetzte Stärke liefert die gleiche Gasmenge wie ein kg umgesetzte Cellulose.

Von den Reaktionsprodukten der Silagegärung, die nach der o. g. Definition der Nährstofffraktionen zu den Rohkohlenhydraten gerechnet werden, liefern Milchsäure und Essigsäure genau die gleichen Gasmengen wie Glucose und Fructose. Bei den höheren Homologen der Essigsäure steigen mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette die spezifischen Gasmengen und der Methangehalt des Gases an. Das gilt auch für die Alkohole, die infolge ihres geringeren Kohlenstoff-Oxidationszustandes erheblich größere Gasausbeuten und Methangehalte ergeben. Alle einwertigen aliphatischen Alkohole liefern ein Biogas mit 75% Methananteil. Mehrwertige Alkohole liegen in der Biogasausbeute und im Methangehalt tiefer.

Der Anstieg der Biogasmengen und Methangehalte setzt sich bei den höheren Fettsäuren entsprechend ihrer bedeutend größeren Kettenlänge und ihrem niedrigen Oxidationszustand des Kohlenstoffs fort. Sie liefern die bei weitem höchsten Methanausbeuten von allen Bestandteilen der pflanzlichen Biomasse.

Die verschiedenen Pflanzensäuren ergeben unterschiedliche Gasmengen und Methananteile. Sie sind aber praktisch nur in der frischen pflanzlichen Biomasse in größerer Menge enthalten, weil sie in der Regel bereits im Silo vergoren werden. Sie spielen deshalb als Bestandteil von Biogassubstraten kaum eine Rolle.

Aus typischen Gehaltswerten für die einzelnen chemischen Verbindungen in den verschiedenen Pflanzenarten und Pflanzorganen sind durch detaillierte Berechnungen die im Durchschnitt zu erwartenden stöchiometrischen Gasausbeuten des fermentierbaren Anteils der Rohkohlenhydrate kalkuliert worden. Die Ergebnisse sind in den Tab. 2 und 3 zusammengefasst. Dabei ist für die Gruppe der Alkohole die spezifische Gasausbeute des Ethanol unterstellt worden. Ebenso wurde für die Gruppe der höheren Homologen der Essigsäure (Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure) die spezifische Gasausbeute von Buttersäure verallgemeinert. Die aus polymeren Hexosen bestehenden Stoffe, wie Stärke, Fructane und β -Glucane,

Tab. 1: Stöchiometrisches Gasbildungspotenzial N-freier organischer Verbindungen
Stoichiometric gas production potential of N-free organic compounds

Verbindung	Summenformel	Liter kg ⁻¹		Methan %	Liter kg ⁻¹ effektiv*	
		Methan	Biogas		Methan	Biogas
<u>Kohlenhydrate</u>						
Glucose, Fructose, Galactose, Mannose	C ₆ H ₁₂ O ₆	373	746	50,0	355	709
Saccharose, Maltose, Cellobiose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	393	786	50,0	373	746
Stärke, Cellulose, Fructane	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	415	829	50,0	394	788
Arabinose, Xylose, Ribose	C ₅ H ₁₀ O ₅	373	746	50,0	355	709
Arabane, Xylane	(C ₅ H ₈ O ₄) _n	424	848	50,0	403	806
Galacturonsäure	C ₆ H ₁₀ O ₇	289	693	41,7	274	658
Galacturonsäure-Polymer	(C ₆ H ₈ O ₆) _n	318	763	41,7	303	725
Galacturonsäure-Methylester	C ₇ H ₁₂ O ₇	350	754	46,4	332	716
Galacturonsäure-Methylester-Polymer	(C ₇ H ₁₀ O ₆) _n	383	825	46,4	364	784
<u>Gärsäuren</u>						
Milchsäure	C ₃ H ₆ O ₃	373	746	50,0	355	709
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	122	487	25,0	116	463
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	373	746	50,0	355	709
Propionsäure	C ₃ H ₆ O ₂	529	908	58,3	503	862
Buttersäuren	C ₄ H ₈ O ₂	636	1017	62,5	604	967
Valeriansäuren	C ₅ H ₁₀ O ₂	713	1097	65,0	677	1042
Capronsäure	C ₆ H ₁₂ O ₂	772	1158	66,7	733	1100
<u>Alkohole</u>						
Methanol	CH ₄ O	525	699	75,0	498	664
Ethanol	C ₂ H ₆ O	730	973	75,0	693	924
Propanole	C ₃ H ₈ O	839	1119	75,0	797	1063
Butanole	C ₄ H ₁₀ O	907	1209	75,0	862	1149
Propandiole	C ₃ H ₈ O ₂	589	883	66,7	559	839
Butandiole	C ₄ H ₁₀ O ₂	684	995	68,8	650	945
Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	426	730	58,3	405	694
Mannit	C ₆ H ₁₄ O ₆	400	738	54,2	380	701
<u>Höhere Fettsäuren und Triglyceride</u>						
Laurinsäure	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	951	1343	70,8	903	1275
Palmitinsäure	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1005	1398	71,9	955	1328
Stearinsäure	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	1024	1418	72,2	973	1347
Ölsäure	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	1012	1428	70,8	961	1357
Linolsäure	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	999	1438	69,4	949	1366
Linolensäure	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	986	1449	68,1	937	1376
Palmitinsäuretriglycerid	C ₅₁ H ₉₈ O ₆	1006	1416	71,1	956	1345
Stearinsäuretriglycerid	C ₅₇ H ₁₁₀ O ₆	1024	1433	71,5	973	1361
<u>Pflanzensäuren</u>						
Malonsäure	C ₃ H ₄ O ₄	215	646	33,3	205	614
Bernsteinsäure	C ₄ H ₆ O ₄	332	759	43,8	315	721
Äpfelsäure	C ₄ H ₆ O ₅	251	669	37,5	238	635
Weinsäure	C ₄ H ₆ O ₆	187	597	31,3	177	567
Glutarsäure	C ₅ H ₈ O ₄	424	848	50,0	403	806
Citronensäure	C ₆ H ₈ O ₇	262	700	37,5	249	665

* effektiv = unter Berücksichtigung von 5% Inkorporation der oTS in Bakterienbiomasse

aber auch Cellulose und bestimmte Bestandteile der Hemicellulosen, wie Mannane, Gallactane u. a. (BUTLER & BAILEY 1973), sind hier zu einer großen Gruppe zusammengefasst, weil ihr fermentierbarer Anteil stöchiometrisch stets

die gleiche Gasausbeute bringt. Die aus Pentoseketten bestehenden Teile der Hemicellulosen (hauptsächlich Arabane und Xylane; analytisch als Pentosane zusammengefasst) liefern eine etwas höhere Gasausbeute und wurden

Tab. 2: Gasbildungspotenzial der fermentierbaren Kohlenhydrate (FXC) aus Halm- und Körnerfrüchten
Gas production potential of fermentable carbohydrates (FXC) from forage and cereal crops

	Anteil der Fraktion an den FXC in %	Methan		Biogas		Methan-gehalt %
		Liter kg ⁻¹ der Fraktion	Liter kg ⁻¹ FXC des Substrats	Liter kg ⁻¹ der Fraktion	Liter kg ⁻¹ FXC des Substrats	
<u>Maissilage</u>						
Milchsäure und Essigsäure	5	355	18	709	35	50,0
Ethanol und andere Alkohole	3	693	21	924	28	75,0
Hexosen-Polymere (Stärke, Cellulose u.a.)	75	394	296	788	591	50,0
Pentosen-Polymere (Arabane, Xylane u.a.)	15	403	60	806	121	50,0
Pektinstoffe	2	364	7	784	16	46,4
Summe	100		402		791	50,8
<u>Getreideganzpflanzensilage</u>						
Milchsäure und Essigsäure	5	355	18	709	35	50,0
Buttersäure und höhere Homologe	2	604	12	967	19	62,5
Ethanol und andere Alkohole	3	693	21	924	28	75,0
Hexosen-Polymere (Stärke, Cellulose u.a.)	75	394	296	788	591	50,0
Pentosen-Polymere (Arabane, Xylane u.a.)	13	403	52	806	105	50,0
Pektinstoffe	2	364	7	784	16	46,4
Summe	100		406		794	51,1
<u>Grassilage</u>						
Milchsäure und Essigsäure	5	355	18	709	35	50,0
Buttersäure und höhere Homologe	2	604	12	967	19	62,5
Ethanol und andere Alkohole	3	693	21	924	28	75,0
Hexosen-Polymere (Stärke, Cellulose u.a.)	65	394	256	788	512	50,0
Pentosen-Polymere (Arabane, Xylane u.a.)	23	403	93	806	185	50,0
Pektinstoffe	2	364	7	784	16	46,4
Summe	100		407		796	51,1
<u>Getreidekorn</u>						
mono-, di- und oligomere Hexosen	2	355	7	709	14	50,0
Hexosen-Polymere (Stärke, β -Glucane u.a.)	93	394	366	788	733	50,0
Pentosen-Polymere (Arabane, Xylane u.a.)	5	403	20	806	40	50,0
Summe	100		394		787	50,0

getrennt bewertet. Bei den Pektinstoffen ist die stöchiometrische Gasausbeute von vollständig methylierter polymerer Galacturonsäure als repräsentativ angenommen worden.

Für die Gesamtheit der fermentierbaren Kohlenhydrate in den Halmfruchtsilagen und im Getreidekorn (Tab. 2) ergaben sich jeweils ganz ähnliche Gasausbeuten, und zwar von etwa 400 l Methan kg⁻¹. Ursache für diese Einheitlichkeit ist die Tatsache, dass, unabhängig von den sonstigen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung, die Hauptmenge der fermentierbaren Rohkohlenhydrate stets aus Polysacchariden besteht, die aus Hexose-Einheiten aufgebaut sind.

Eine gesonderte Betrachtung erfordern dagegen frische und silierte Zuckerrüben (Tab. 3). Die Kohlenhydrate der frischen Rüben bestehen ganz überwiegend aus dem Disaccharid Saccharose, das stöchiometrisch eine um etwa 5% niedrigere Gasausbeute als die Polysaccharide ergibt. Während der Lagerung im Silo kommt es zu fortschreitendem Abbau der Saccharose. Der Zucker wird zu Säuren und in späteren Lagerungsphasen vor allem zu Ethanol vergoren. Das sehr hohe Methanbildungspotenzial dieses Alkohols vergrößert die Methanausbeute erheblich und

lässt sie nach längerer Lagerung auf etwa 440 l je kg FXC und gelegentlich mehr ansteigen. Die fermentierbaren Kohlenhydrate aus Zuckerrüben und Zuckerrübensilagen verlangen deshalb im Unterschied zu den Halm- und Körnerfrüchten eine andere Bewertung, bei der das geringere stöchiometrische Gasbildungspotenzial der Saccharose und das Ausmaß ihrer Vergärung zu Ethanol berücksichtigt werden müssen.

Die höheren Fettsäuren (Tab. 1) liefern etwa das 2,5-fache an Methan im Vergleich zu Stärke und Cellulose. Sie kommen in den Samen der Körnerfrüchte verestert mit Glycerin als Triglyceride vor, in der vegetativen Biomasse dagegen hauptsächlich verknüpft mit Zuckern als Glykolipide (BUTLER & BAILEY 1973). Bei letzteren ist hier nur der Fettsäurenanteil zu bewerten, da die Zuckerkomponente bei einer auf der Höhe der Zeit befindlichen Futtermittelanalyse vor der Extraktion abgetrennt wird. Die Unterschiede in der stöchiometrischen Gasausbeute zwischen den einzelnen höheren Fettsäuren und jene in Anhängigkeit von ihrer Bindungsformen sind nur gering. Im Durchschnitt kann, unabhängig von der Pflanzenart, für die fermentierbaren Fette aus Körnern und Samen mit 970 l Methan und 1360 l Biogas kg⁻¹ gerechnet werden. Für die

Tab. 3: Gasbildungspotenzial der fermentierbaren Kohlenhydrate (FXC) aus frischen und silierten Zuckerrüben
Gas production potential of fermentable carbohydrates (FXC) from fresh and ensiled sugar beet

	Anteil der Fraktion an den FXC in %	Methan		Biogas		Methan- gehalt %
		Liter kg ⁻¹ der Fraktion	Liter kg ⁻¹ FXC des Substrats	Liter kg ⁻¹ der Fraktion	Liter kg ⁻¹ FXC des Substrats	
<u>Zuckerrüben, frisch</u>						
Saccharose	78	373	291	746	582	50,0
Hexosen-Polymere (Cellulose, Galactane u.a.)	5	394	20	788	39	50,0
Pentosen-Polymere (Arabane, Xylane u.a.)	5	403	20	806	40	50,0
Pektinstoffe	12	364	44	784	94	46,4
Summe	100		374		756	49,6
<u>Zuckerrübensilage, Lagerdauer bis 6 Monate</u>						
Milch- u. Essigsäure, monomere Hexosen	6	355	21	709	43	50,0
Ethanol und andere Alkohole	10	693	69	924	92	75,0
Saccharose	50	373	187	746	373	50,0
Hexosen-Polymere (Cellulose, Galactane u.a.)	7	394	28	788	55	50,0
Pentosen-Polymere (Arabane, Xylane u.a.)	7	403	28	806	56	50,0
Pektinstoffe	20	364	73	784	157	46,4
Summe	100		406		776	52,3
<u>Zuckerrübensilage, Lagerdauer über 6 Monate</u>						
Milch- u. Essigsäure, monomere Hexosen	8	355	28	709	57	50,0
Ethanol und andere Alkohole	20	693	139	924	185	75,0
Saccharose	30	373	112	746	224	50,0
Hexosen-Polymere (Cellulose, Galactane u.a.)	9	394	35	788	71	50,0
Pentosen-Polymere (Arabane, Xylane u.a.)	9	403	36	806	73	50,0
Pektinstoffe	24	364	87	784	188	46,4
Summe	100		438		797	55,0

Fettsäuren aus den Lipiden der vegetativen Biomasse beitragen die entsprechenden Zahlen 945 und 1350 l kg⁻¹.

N-haltige organische Verbindungen

Bei den organischen N-Verbindungen in der pflanzlichen Biomasse handelt es sich im Wesentlichen um freie oder in Proteinen gebundene Aminosäuren. Andere organische N-Verbindungen können hier mengenmäßig vernachlässigt werden. Tab. 4 enthält Angaben über die stöchiometrisch zu erwartende Gasbildung aus den 18 wichtigsten Aminosäuren, wie sie entweder im Protein gebunden oder – nach Hydrolyse des Proteins während der Silierung – als freie Aminosäuren vorliegen (REUTER 1982).

Auch die nach der Gleichung von BOYLE (1976) berechneten Gasmengen wurden zum Ausgleich der bakteriellen Inkorporation um 5% reduziert („l kg⁻¹ effektiv“). Die bei der Fermentation entstehenden Gasvolumina an Ammoniak und Schwefelwasserstoff werden entweder vom Wasser absorbiert (Ammoniak unter Bildung von NH₃-Hydrat), oder sie sind mengenmäßig unbedeutend (Schwefelwasserstoff) und blieben deshalb unberücksichtigt. Auswahl und Reihenfolge der Aminosäuren entsprechen der in den Handbüchern der Futtermittelkunde üblichen Darstellungsweise (hier nach KLING & WÖHLBIER 1983).

Zwischen den einzelnen Aminosäuren sind erhebliche Unterschiede im Gasbildungspotenzial festzustellen. Auch ob es sich um freie oder gebundene Aminosäuren handelt, macht für die Gasbildung je kg Substrat sehr viel aus. Die Differenzen zwischen den spezifischen Gasbildungswerten für freie und gebundene Aminosäuren resultieren daraus,

dass sich durch die Einbindung in die Polypeptidkette, bei gleicher Gasmenge je Mol der betreffenden Aminosäure, die als Bezugsgröße in Rechnung zu stellende anteilige Molekülmasse jeweils um die von einem Mol Wasser vermindert.

Eine zutreffende Abschätzung des Gasbildungspotentials ist deshalb nur möglich, wenn die Gehalte an den einzelnen Aminosäuren und der Anteil der freien und der gebundenen Aminosäuren bekannt sind. In Tab. 5 sind die Ergebnisse zahlreicher Datensätze über die Aminosäuregehalte von pflanzlicher Biomasse zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte von Angaben für den Gehalt an der jeweiligen Aminosäure, z. B. bei Maiskörnern von n = 69-198 Einzelwerten, bei Weizenkörnern von n = 64-137, bei Gerstenkörnern von n = 7-30 (KLING & WÖHLBIER 1983) oder bei Weidelgras und Knautgras (sowohl frisch als auch siliert) von jeweils n = 30, bei Rotklee und Luzerne (gleichfalls frisch und siliert) von jeweils n = 18 (REUTER 1982). Weitere umfangreiche Datensätze waren zu Grüngetreide bzw. Getreideganzpflanzen (Roggen, Weizen, Hafer) bei unterschiedlicher N-Düngung und in unterschiedlichem Vegetationsstadium verfügbar (KREIBRING 1967). Die Angaben zur vegetativen Biomasse von Gramineen (Poaceae) sind Mittelwerte aus Gehalten für Gräser und Grüngetreide, die von Leguminosen Mittelwerte aus Gehalten für Rotklee und Luzerne. Keine Aminosäureanalysen wurden zu den vegetativen Pflanzenteilen von Silomais gefunden, so dass für diese nur die Möglichkeit bleibt, das Mittel für vegetative Biomasse von Gramineen zu unterstellen.

Hinsichtlich des Anteils an Reinprotein und freien Aminosäuren in Silagen unterschiedlicher Gärqualität aus Grä-

Tab. 4: Stöchiometrisches Gasbildungspotenzial von Aminosäuren
Stoichiometric gas production potential of amino acids

Verbindung	Summenformel	Liter kg ⁻¹		Methan %	Liter kg ⁻¹ effektiv*	
		Methan	Biogas		Methan	Biogas
<u>Freie Aminosäuren</u>						
Alanin	C ₃ H ₇ O ₂ N	377	755	50,0	358	717
Asparaginsäure	C ₄ H ₇ O ₄ N	253	673	37,5	240	639
Arginin	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₄	354	772	45,8	336	733
Cystin	C ₆ H ₁₂ O ₄ N ₂ S ₂	210	560	37,5	200	532
Glutaminsäure	C ₅ H ₉ O ₄ N	343	762	45,0	326	724
Glycin	C ₂ H ₅ O ₂ N	224	597	37,5	213	567
Histidin	C ₆ H ₉ O ₂ N ₃	361	867	41,7	343	824
Isoleucin	C ₆ H ₁₃ O ₂ N	641	1025	62,5	609	974
Leucin	C ₆ H ₁₃ O ₂ N	641	1025	62,5	609	974
Lysin	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₂	537	920	58,3	510	874
Methionin	C ₅ H ₁₁ O ₂ NS	413	751	55,0	392	713
Phenylalanin	C ₉ H ₁₁ O ₂ N	678	1221	55,6	644	1160
Threonin	C ₄ H ₉ O ₃ N	376	753	50,0	357	715
Serin	C ₃ H ₇ O ₃ N	267	640	41,7	254	608
Tryptophan	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ N ₂	631	1207	52,3	599	1147
Tyrosin	C ₉ H ₁₁ O ₃ N	587	1113	52,8	558	1057
Prolin	C ₅ H ₉ O ₂ N	535	973	55,0	508	924
Valin	C ₅ H ₁₁ O ₂ N	574	956	60,0	545	908
<u>Im Protein gebundene Aminosäuren</u>						
Alanin	C ₃ H ₇ O ₂ N	473	946	50,0	449	899
Asparaginsäure	C ₄ H ₇ O ₄ N	292	779	37,5	277	740
Arginin	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₄	395	861	45,8	375	818
Cystin	C ₆ H ₁₂ O ₄ N ₂ S ₂	227	605	37,5	216	575
Glutaminsäure	C ₅ H ₉ O ₄ N	391	868	45,0	371	825
Glycin	C ₂ H ₅ O ₂ N	295	786	37,5	280	747
Histidin	C ₆ H ₉ O ₂ N ₃	409	980	41,7	389	931
Isoleucin	C ₆ H ₁₃ O ₂ N	743	1188	62,5	706	1129
Leucin	C ₆ H ₁₃ O ₂ N	743	1188	62,5	706	1129
Lysin	C ₆ H ₁₄ O ₂ N ₂	612	1049	58,3	581	997
Methionin	C ₅ H ₁₁ O ₂ NS	470	854	55,0	447	811
Phenylalanin	C ₉ H ₁₁ O ₂ N	761	1370	55,6	723	1302
Threonin	C ₄ H ₉ O ₃ N	443	887	50,0	421	843
Serin	C ₃ H ₇ O ₃ N	322	772	41,7	306	733
Tryptophan	C ₁₁ H ₁₂ O ₂ N ₂	692	1324	52,3	657	1258
Tyrosin	C ₉ H ₁₁ O ₃ N	652	1236	52,8	619	1174
Prolin	C ₅ H ₉ O ₂ N	635	1154	55,0	603	1096
Valin	C ₅ H ₁₁ O ₂ N	678	1130	60,0	644	1074

* effektiv = unter Berücksichtigung von 5% Inkorporation der oTS in Bakterienbiomasse

sern und Leguminosen liegen umfangreiche Untersuchungen vor (REUTER 1982). So nimmt der Reinproteinanteil am Rohprotein bei der Silierung stets erheblich ab, und zwar bei stoffwechselaktivem vegetativen Pflanzenmaterial in den meisten Fällen um rund die Hälfte. Bei Leguminosen fiel der Anteil z. B. von rund 70% im Grünfütter auf 35% in der Silage. Die Proteolyse im Kornanteil von Mais- und Getreideganzpflanzensilagen dürfte zwar graduell geringer ausfallen. Beim Proteinabbau im Silo entstehen jedoch in jedem Fall beachtliche Mengen an freien Aminosäuren.

In Tab. 6 ist das Gasbildungspotenzial, wie es sich aus den mittleren Aminosäuregehalten für die jeweilige Kate-

gorie von pflanzlicher Biomasse ergibt, getrennt nach freien und gebundenen Aminosäuren dargestellt. Hierbei erschien es sinnvoll, zwischen den Samen und der vegetativen Biomasse, und weiter zwischen Mais- und anderem Getreidekorn bzw. vegetativer Biomasse von Gramineen und Leguminosen zu unterscheiden.

Die Aminosäuregehalte sind in Tab. 5 in der Dimension g je 160 g N angegeben worden, was gleichbedeutend ist mit ihrem Anteil in g je kg Rohprotein. Wie man sieht, liegt die Summe aller Aminosäuregehalte stets unter 1000 g. Das hat verschiedene Ursachen. Im Gesamtstickstoffgehalt, aus dem sich das Rohprotein errechnet, wird

Tab. 5: Aminosäurenmuster von pflanzlicher Biomasse unterschiedlicher Arten
Amino acid pattern of herbage of different species

Verbindung	Aminosäure in g/160 g N				
	Korn		vegetative Biomasse		
	Mais	Getreide insgesamt	Gramineen	Leguminosen	veg. Biomasse insgesamt
Alanin	72	40	72	57	66
Asparaginsäure	61	60	88	129	104
Arginin	44	49	35	29	33
Cystin	19	23	11	10	11
Glutaminsäure	170	253	93	79	88
Glycin	36	42	46	45	46
Histidin	26	22	19	23	21
Isoleucin	35	39	39	41	40
Leucin	110	66	72	71	71
Lysin	27	35	56	62	58
Methionin	18	14	17	15	17
Phenylalanin	45	48	47	47	47
Threonin	34	34	41	41	41
Serin	47	47	36	37	36
Tryptophan	6	14	14	13	14
Tyrosin	39	31	21	25	23
Prolin	84	102	48	51	49
Valin	43	50	54	51	53
Summe	916	966	811	827	817

Tab. 6: Gasbildungspotenzial der Gesamtheit von Aminosäuren in pflanzlicher Biomasse unterschiedlicher Art
Gas production potential of the total of amino acids in herbage from different species

	Liter kg ⁻¹		Methan %	Liter kg ⁻¹ effektiv*	
	Methan	Biogas		Methan	Biogas
<u>Freie Aminosäuren</u>					
aus Maiskorn	405	785	51,6	385	745
aus Getreidekorn	415	819	50,7	394	778
aus vegetativer Biomasse					
von Gramineen	357	691	51,7	339	656
von Leguminosen	360	702	51,3	342	667
<u>Proteine</u>					
im Maiskorn	471	912	51,6	447	866
im Getreidekorn	481	948	50,7	457	901
in vegetativer Biomasse					
von Gramineen	415	805	51,6	395	765
von Leguminosen	419	817	51,2	398	777

* effektiv = unter Berücksichtigung von 5% Inkorporation der oTS in Bakterienbiomasse

auch der Säureamid-N (in Asparagin und Glutamin) erfasst, der als Speicherform des Stickstoffs in den stoffwechselaktiven grünen Pflanzenteilen einen größeren Anteil als in den reifen Samen der Pflanzen einnimmt. Außerdem entfällt in den Silagen ein Teil des Gesamtstickstoffs auf Abbauprodukte von Aminosäuren, wie den Ammoniakstickstoff, andere Aminosäuren als die 18 in die Kalkulation einbezogenen (z. B. γ -Aminobuttersäure als Reaktionsprodukt des Abbaus von Glutaminsäure) und

ggf. auf Amine, die durch Decarboxylierung von Aminosäuren entstehen können.

Abgesehen vom Auftreten anderer als der in Tab. 5 genannten Aminosäuren ist also stets davon auszugehen, dass das aus dem Gesamtstickstoffgehalt mit dem Faktor 6,25 (=1000/160) errechnete Rohprotein auch einen bestimmten Betrag an „Nicht-Aminosäuren-N“ enthält. Das muss bei der Berechnung des stöchiometrischen Gasbildungspotenzials von fermentierbarem Rohprotein berücksichtigt werden.

Für diese Nicht-Aminosäuren-N-Verbindungen darf nicht das Gasbildungspotenzial von Aminosäuren oder gar von Reineiweiß unterstellt werden. Am ehesten dürfte hier eine Gasbildung wie aus Milchsäure, Essigsäure oder monomeren Hexosen zutreffen, denn zu Lasten derartiger einfacher N-freier Verbindungen wird der Gehalt an Rohprotein bei Verallgemeinerung des Faktors 6,25 zu hoch berechnet.

Unter Verwendung der in Tab. 6 aufgeführten Zahlen, der Annahme typischer Mengenanteile von generativen und vegetativen Pflanzenorganen in Mais- und Getreideganzpflanzensilagen sowie der Abschätzung typischer Prozentsätze von Reinprotein und freien Aminosäuren am Rohprotein wurden dann mittlere Erwartungswerte für das stöchiometrische Gasbildungspotenzial des fermentierbaren Rohproteins berechnet. Das Vorgehen und die Ergebnisse sind in Tab. 7 dargestellt. Für die Gruppe der „Silagen aus Gras, Grüngetreide oder Leguminosen“ sind die Angaben zu Gra-

mineen und Leguminosen aus Tab. 6 gemittelt worden. Die Angaben für Getreidekorn betreffen alle Arten einschließlich des Mais. Das stöchiometrische Gasbildungspotenzial des fermentierbaren Rohproteins schwankt hiernach je nach Art des Substrats in relativ weiten Grenzen.

Nährstofffraktionen

Auf der Basis der hier berechneten stöchiometrischen Gasbildungspotenziale für die drei Nährstofffraktionen ist ein Vergleich mit den Angaben anderer Autoren möglich. In Tab. 8 sind die Ergebnisse der eigenen Berechnungen für die potentielle Gasbildung aus den fermentierbaren Nährstoffen von Halm- und Körnerfrüchten den Angaben aus der Literatur gegenübergestellt.

Die Gültigkeit der Angaben anderer Autoren ist nicht auf bestimmte Substrate beschränkt, während die hier aufge-

Tab. 7: Gasbildungspotenzial des fermentierbaren Rohproteins (FXP) aus pflanzlicher Biomasse
Gas production potential of fermentable crude protein (FXP) of herbage

	Anteil der Fraktion am FXP in %	Methan		Biogas		Methan- gehalt %
		Liter kg ⁻¹ der Fraktion	Liter kg ⁻¹ FXP des Substrats	Liter kg ⁻¹ der Fraktion	Liter kg ⁻¹ FXP des Substrats	
<u>Maissilagen</u>						
XP aus Körnern						
Nicht-Aminosäuren-N-Verbindungen	5	355	18	709	35	
freie Aminosäuren	35	385	135	745	261	
Reinprotein	60	447	268	866	520	
Summe der N-Verbindungen	100		421		816	
XP aus Restpflanzen						
Nicht-Aminosäuren-N-Verbindungen	18	355	64	709	128	
freie Aminosäuren	32	339	108	656	210	
Reinprotein	50	395	198	765	383	
Summe der N-Verbindungen	100		370		720	
XP aus Maissilage insgesamt (Gemisch mit 40% Kornanteil)			390		759	51,4
<u>Getreide-Ganzpflanzen-Silagen (GPS)</u>						
XP aus Körnern						
Nicht-Aminosäuren-N-Verbindungen	5	355	18	709	35	
freie Aminosäuren	35	394	138	778	272	
Reinprotein	60	457	274	901	541	
Summe der N-Verbindungen	100		430		848	
XP aus Restpflanzen						
Nicht-Aminosäuren-N-Verbindungen	18	355	64	709	128	
freie Aminosäuren	32	339	108	656	210	
Reinprotein	50	395	198	765	383	
Summe der N-Verbindungen	100		370		720	
XP aus GPS insgesamt (Gemisch mit 50% Kornanteil)			400		784	51,0
<u>Silagen aus Gras, Grüngetreide oder Leguminosen</u>						
Nicht-Aminosäuren-N-Verbindungen	18	355	64	709	128	
freie Aminosäuren	42	341	143	662	278	
Reinprotein	40	396	158	771	308	
Summe der N-Verbindungen	100		365		714	51,2
<u>Getreidekorn (Mittel aller Arten, trocken)</u>						
Nicht-Aminosäuren-N-Verbindungen	5	355	18	709	35	
Reinprotein	95	454	432	892	848	
Summe der N-Verbindungen	100		449		883	50,9

führten eigenen Ergebnisse nur die bisher üblicherweise zur Biogasgewinnung genutzten nachwachsenden Rohstoffe betreffen. Dargestellt sind die Mittelwerte für die untersuchten Halm- und Körnerfrüchte (Ganzpflanzensilagen aus Mais und Getreide, Grassilagen und trockenes Getreidekorn). Die in runden Klammern angegebenen Spannweiten geben die Unterschiede zwischen diesen vier Substratarten wieder.

Bei den Angaben aus der Literatur ist in der Regel auch nicht vermerkt, ob sich die Gasausbeuten auf die gesamte Nährstoffgruppe oder nur auf ihren unter anaeroben Bedingungen biologisch nutzbaren Anteil beziehen. Da nur die Interpretation als Gasausbeute vom jeweils fermentierbaren Anteil der Nährstofffraktion sinnvoll erscheint, wird das hier generell unterstellt. Auch ist – bis auf die Zahlen aus der VDI-Richtlinie (2006) – nicht ersichtlich, ob bei den Angaben der anderen Autoren der Bedarf an umgesetztem Substrat für die bakterielle Biomasseneubildung berücksichtigt wurde oder nicht. Bei den eigenen Werten sind, wie oben beschrieben, generell 5% zum Ausgleich der bakteriellen Inkorporation abgezogen worden.

In den zitierten Quellen sind stets nur die Biogasmengen je kg und die prozentualen Methangehalte angegeben. Die in Tab. 8 aufgeführten und in eckige Klammern gesetzten Methanmengen sind aus diesen beiden Größen errechnet worden, wobei im Falle der Angaben von WEILAND (2001) von der jeweiligen Spannweite der Biogausausbeute und vom Mittelwert der angegebenen Methangehalte ausgegangen worden ist.

Die Gegenüberstellung zeigt, dass das hier stöchiometrisch berechnete Gasbildungspotenzial für die einzelnen Nährstofffraktionen im Mittel mit den Angaben zur Gas-

ausbeute aus der Literatur durchaus Übereinstimmungen aufweist, dass aber eine substratunabhängige Generalisierung von Mittelwerten zu Fehlern führen kann. Insofern ist die Beschränkung auf die Angabe von Spannweiten, wie sie von WEILAND (2001) gewählt wurde, berechtigt. Für die Bewertung des Gasbildungspotenzials verschiedener Substrate bietet das aber keine Lösung.

Am wenigsten stimmen die bisherigen Angaben zur Gasbildung von Protein mit den stöchiometrischen Berechnungen überein. Insbesondere die hohen Werte zum Methangehalt und damit auch zur Methanausbeute beim Protein sind korrekturbedürftig. Eine der Ursachen für diese Diskrepanz ist anscheinend, dass bisher ausschließlich das Reinprotein betrachtet wurde und das Vorliegen erheblicher Anteile des Rohproteins als freie Aminosäuren (und noch einfachere N-Verbindungen) unberücksichtigt blieb. Aber auch wenn das beachtet worden wäre, sind so hohe Methangehalte, wie sie wiederholt angegeben wurden, stöchiometrisch nicht zu begründen. Für keines der pflanzlichen Proteine konnte bei seinem Umsatz zu Biogas ein Methangehalt von mehr als 52% berechnet werden.

Bessere Übereinstimmung besteht dagegen zwischen den stöchiometrischen Berechnungen und den Angaben zur Gasbildung von Kohlenhydraten. Die Angaben von WEILAND (2001) und die aus der VDI-Richtlinie (2006) widersprechen zwar der Größenordnung nach nicht den stöchiometrischen Erwartungen, sie sind aber für eine Substratbewertung viel zu unpräzise. Dagegen stimmen die Angaben von BASERGA (1998) für die fermentierbaren Kohlenhydrate aus pflanzlicher Biomasse überraschend gut mit dem Mittelwert der hier vorgenommenen stöchiometrischen Berechnungen überein. Sie tragen offenbar den Tat-

Tab. 8: Gasbildungswerte des fermentierbaren Anteils der Nährstofffraktionen
Biogas production data of the fermentable part of nutrient fractions

Nährstofffraktionen	Methan Liter kg ⁻¹ Nährstoff	Biogas Liter kg ⁻¹ Nährstoff	Methan %
<u>Nach eigenen Berechnungen*</u>			
Kohlenhydrate (FXC)	402 (394...407)	792 (787...796)	50,8 (50,0...51,1)
Fette (FXL)	958 (945...970)	1350 (1340...1360)	71,0 (70,5...71,3)
Proteine (FXP)	401 (365...449)	785 (714...883)	51,1 (50,9...51,4)
<u>Nach BASERGA (1998)</u>			
Kohlenhydrate	[395]	790	50
Fette	[850]	1250	68
Proteine	[497]	700	71
<u>Nach WEILAND (2001)</u>			
Kohlenhydrate	[368 – 420]	700 – 800	50 – 55
Fette	[705 – 881]	1000 – 1250	68 – 73
Proteine	[435 – 508]	600 – 700	70 – 75
<u>Nach VDI-Richtlinie (2006)**</u>			
Kohlenhydrate	[375]	750	50
Fette	[1001]	1390	72
Proteine	[480]	800	60

* nur Halm- und Körnerfrüchte

** ... „ohne Berücksichtigung der Biomasseproduktion aus dem vergorenen Substrat“

sachen Rechnung, dass diese Fraktion stets überwiegend aus Polysacchariden besteht, die aus Hexosen aufgebaut sind, und dass ein bestimmter Anteil davon in Bakterienbiomasse inkorporiert wird. Die von BASERGA (1998) genannten 790 l Biogas je kg Kohlenhydrate und 50% Methan im Biogas entsprechen sehr genau derjenigen Gasausbeute, die pro kg umgesetzter Stärke, Cellulose oder Fructane stöchiometrisch erwartet werden kann, wenn 5% des Substrats von den Bakterien für den eigenen Baustoffwechsel benutzt werden und damit für die Gasbildung nicht zur Verfügung stehen (vgl. Tab. 1).

Trotz der in diesem speziellen Fall gefundenen guten Übereinstimmung der eigenen Berechnungen mit einer der Angaben von BASERGA (1998) zeigt sich, dass eine Generalisierung von Mittelwerten für die nährstoffspezifische Biogasbildung für die Ermittlung des Gasbildungspotenzials der Substrate zu ungenau wäre. Es sei nur darauf verwiesen, dass die Gasbildung aus Kohlenhydraten von frischen und silierten Zuckerrüben deutlich von dem hier dargestellten Mittelwert für die aus Kohlenhydraten von Halm- und Körnerfrüchten abweicht (vgl. Tab. 3). Außerdem unterliegt – wie oben dargestellt wurde – vor allem die Gasbildung aus dem Rohprotein erheblichen Schwankungen, je nachdem, um welche Art von Substrat es sich handelt.

Pflanzliche Biomasse

In einer vorausgegangenen Studie (WEISSBACH 2008) ist gezeigt worden, dass sich – wenn auch zunächst auf der Basis bisher nicht gesicherter Angaben für die Gasbildung – bei den meisten der bisher zur Biogasgewinnung genutzten nachwachsenden Rohstoffe unabhängig von ihrem Nährstoffgehalt eine annähernd gleiche Gasausbeute je kg FoTS ergibt. Anhand der hier untersuchten Substratarten und der für diese stöchiometrisch berechneten artenspezifischen

Gasausbeuten der Nährstofffraktionen kann nun überprüft werden, ob der Gehalt an FoTS wirklich für die Bewertung von pflanzlicher Biomasse ausreicht, und mit welcher potenziellen Gasausbeute je kg FoTS tatsächlich zu rechnen ist.

Die Zahlen in Tab. 9 bestätigen, dass zumindest bei den hier betrachteten Arten eine Berücksichtigung der einzelnen Nährstoffgehalte nicht erforderlich ist. Das gewogene Mittel aus den Gasbildungswerten der drei Nährstofffraktionen ergab bei allen Substratarten nahezu gleiche potenzielle Gasausbeuten je kg FoTS. Auch bestätigt sich, dass, ohne größere Fehler in Kauf nehmen zu müssen, bei den Halm- und Körnerfrüchten tatsächlich mit einer potenziellen Gasausbeute von einheitlich 420 l Methan in 800 l Biogas je kg FoTS gerechnet werden kann.

Eine Überprüfung dieser Werte ist anhand der Ergebnisse möglich, die bei Fermenter-Bilanzen unter Praxisbedingungen erzielt worden sind. In einer vorausgegangenen Studie sind 3 parallel betriebene, hauptsächlich mit Maissilage neben etwas Getreideschrot und sehr wenig Gülle beschickte, große Fermenter 3 Monate lang bilanziert worden (WEISSBACH 2009a).

In Tab. 10 sind die hier stöchiometrisch abgeleiteten Gasbildungspotenziale den Resultaten dieses Praxisversuchs gegenübergestellt. Dabei war die Methanausbeute auf zwei unterschiedlichen Wegen ermittelt worden (Messung von Biogasvolumen und Methangehalt bzw. Berechnung des Methanvolumens aus der erzeugten Strommenge). Die angegebenen Spannweiten betreffen beim stöchiometrischen Gasbildungspotenzial die untersuchten Substratarten, beim Praxisversuch betreffen sie die realisierte Gasausbeute in den einzelnen Fermentern. Die angegebenen Gasmenngen sind auf Normbedingungen berechnet. Die Gasausbeuten sind, wenn sie das Potenzial betreffen, auf die gesamte FoTS bezogen, und wenn sie das Ergebnis des Praxisversuchs betreffen, auf die tatsächlich umgesetzte FoTS.

Tab. 9: Gasbildungspotenzial der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS) aus Halm- und Körnerfrüchten
Gas production potential of fermentable organic matter (FOM) from forage and cereal crops

	Nährstofffraktion	Gehalt g kg ⁻¹ TS	Methan Liter kg ⁻¹ Nährstoff	Biogas Liter kg ⁻¹ Nährstoff	Methan %
Maissilagen	FXC	700	402	791	50,8
	FXL	30	960	1350	71,1
	FXP	70	390	759	51,4
	FoTS	800	422	809	52,1
Getreideganzpflanzensilagen	FXC	600	406	794	51,1
	FXL	25	960	1350	71,1
	FXP	75	400	784	51,0
	FoTS	700	425	813	52,3
Grassilagen	FXC	550	407	796	51,1
	FXL	25	945	1340	70,5
	FXP	125	365	714	51,1
	FoTS	700	419	801	52,3
Getreidekorn	FXC	770	394	787	50,0
	FXL	20	970	1360	71,3
	FXP	120	449	883	50,8
	FoTS	910	414	812	51,0
Mittel für alle hier untersuchten Arten	FoTS		420	809	51,9

Tab. 10: Vergleich des stöchiometrisch berechneten Gasbildungspotenzials von Halm- und Körnerfrüchten mit der Gasausbeute nach Fermenterbilanzen

Comparison of gas production potential from forage and cereal crops obtained by stoichiometric calculations versus gas yields from balancing fermenters

Methode der Ermittlung	Methan Liter kg ⁻¹ FoTS**	Biogas Liter kg ⁻¹ FoTS**	Methangehalt im Biogas %
Stöchiometrische Berechnung*	420 (414...425)	809 (801...813)	51,9 (51,0...52,3)
Messung von Gasvolumen und Methangehalt	418 (402...434)	802 (789...819)	51,7 (48,9...53,2)
Berechnung aus der elektrischen Arbeit (kWh)	414 (405...421)		51,6 (50,6...52,8)
Bei bisherigen Kalkulationen zur Substratbewertung unterstellt	420	800	52,5

* Annahme von 5% Inkorporation der umsetzbaren FoTS in bakterielle Biomasse

** umgesetzte bzw. umsetzbare FoTS

Die in der vorausgegangenen Untersuchungen abgeleiteten Erwartungswerte für die potenzielle Gasausbeute bei Halm- und Körnerfrüchten (WEISSBACH 2008) von rund 420 l Methan in rund 800 l Biogas je kg FoTS werden sowohl durch die stöchiometrischen Berechnungen als auch durch den Praxisversuch bestätigt. Die Berechnung der potenziellen Gasausbeute aus dem Gehalt an FoTS mit diesen Erwartungswerten kann damit als hinreichend gesichert gelten. Das Gasbildungspotenzial je kg Trockensubstanz und bei den Silagen je kg der auf flüchtige Gärprodukte korrigierten Trockensubstanz (TS_k) erhält man über folgende einfachen Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{Biogas [Normliter kg}^{-1} \text{ TS}_k] &= 0,800 \text{ FoTS [g kg}^{-1} \text{ TS}_k] \\ \text{Methan [Normliter kg}^{-1} \text{ TS}_k] &= 0,420 \text{ FoTS [g kg}^{-1} \text{ TS}_k] \end{aligned}$$

Die Konstanz der Faktoren zur Berechnung des Gasbildungspotenzials aus der FoTS trifft aber ausdrücklich nur für die üblichen Halm- und Körnerfrüchte sowie die daraus hergestellten Silagen zu. Die Ergebnisse einer analogen Berechnung, wie sie in Tab. 9 für Halm- und Körnerfrüchte wiedergegeben wurden, sind in Tab. 11 für das Gasbildungspotenzial frischer und siliierter Zuckerrüben dargestellt. Die Berechnungen basieren auf den Gasbildungswerten für die FXC, wie sie in Tab. 3 angegeben sind. Für die nur geringen Gehalte an den beiden anderen Nährstofffraktionen (FXL und FXP) wurden die gleichen Gasbildungswerte wie für Grassilagen unterstellt (vgl. Tab. 9). Diese Berechnungen führten zwar im Mittel zu einer ganz ähnlichen Gasausbeute je kg FoTS, zeigten aber zugleich, dass bei Zuckerrüben und daraus gewonnenen Silagen eine differenzierte Berechnung der potenziellen Gasausbeute je kg FoTS notwendig ist.

Für die frischen Zuckerrüben ergibt sich eine deutlich niedrigere Gasausbeute je kg FoTS vor allem dadurch, dass hier die Hauptmenge an FoTS nicht aus Polysacchariden wie bei den Halm- und Körnerfrüchten, sondern aus einem Disaccharid besteht. Als Basiswert sind hier (abgerundet) 750 statt 800 l Biogas und 375 statt 420 l Methan je kg FoTS anzusetzen.

Bei den Silagen kommt hinzu, dass der Alkohol gegenüber dem Zucker, aus dem er entstanden ist, ein erheblich größeres Gasbildungspotenzial besitzt. Ethanol liefert stö-

chiometrisch rund 24% mehr Biogas und 86% mehr Methan als die gleiche Masseinheit Saccharose (924/746 l kg⁻¹ = 1,24 bzw. 693/373 l kg⁻¹ = 1,86; vgl. Tab. 1). Deshalb müssen die Alkoholgehalte von Zuckerrübensilagen bekannt sein und entsprechende Zuschläge gemacht werden, um das Gasbildungspotenzial berechnen zu können. Der bei weitem größte Anteil der Alkohole besteht immer aus Ethanol, sodass die stöchiometrischen Gasbildungswerte dieses Alkohols für die ganze Stoffgruppe (Summe aller Alkohole = AL) generalisiert werden können. Wenn der gemessene Alkoholgehalt von solchen Silagen in der Dimension g kg⁻¹ korrigierter TS (TS_k) ausgedrückt wird, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \text{Biogas [Normliter kg}^{-1} \text{ TS}_k] &= \\ &0,750 \text{ (FoTS + 0,24 AL) [g kg}^{-1} \text{ TS}_k] \\ \text{Methan [Normliter kg}^{-1} \text{ TS}_k] &= \\ &0,375 \text{ (FoTS + 0,86 AL) [g kg}^{-1} \text{ TS}_k] \end{aligned}$$

Durch Auflösen der Klammern erhält man die Gleichungen zur Berechnung des Gasbildungspotenzials je kg Trockensubstanz bzw. korrigierter Trockensubstanz von frischen und silierten Zuckerrüben:

$$\begin{aligned} \text{Biogas [Normliter kg}^{-1} \text{ TS}_k] &= \\ &0,750 \text{ FoTS + 0,18 AL [g kg}^{-1} \text{ TS}_k] \\ \text{Methan [Normliter kg}^{-1} \text{ TS}_k] &= \\ &0,375 \text{ FoTS + 0,32 AL [g kg}^{-1} \text{ TS}_k] \end{aligned}$$

Diese Gleichungen sind denen analog, die für die Halm- und Körnerfrüchte vorgeschlagen wurden, nur dass hier die nicht konstante, sondern variable, vom Alkoholgehalt abhängende Gasbildung je kg FoTS Berücksichtigung findet.

Schlussfolgerungen

Als generelles Fazit dieser Studie kann festgestellt werden, dass es entgegen anderen Meinungen sehr wohl möglich ist, mithilfe der stöchiometrischen Gleichungen nach BUSWELL & MUELLER (1952) sowie BOYLE (1976) das Gasbildungspotenzial von pflanzlicher Biomasse zutreffend zu berechnen. Voraussetzungen dafür ist jedoch, dass diese

Tab. 11: Gasbildungspotenzial der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS) aus frischen und silierten Zuckerrüben
Gas production potential of fermentable organic matter (FOM) from fresh and ensiled sugar beet

	Nährstoff- fraktion	Gehalt g kg ⁻¹ TS	Methan Liter kg ⁻¹ Nährstoff	Biogas Liter kg ⁻¹ Nährstoff	Methan %
Zuckerrüben, frisch	FXC	835	374	756	49,5
	FXL	5	945	1340	70,5
	FXP	50	365	714	51,1
	FoTS	890	377	757	49,8
Zuckerrübensilage, bis 6 Monate	FXC	835	406	776	52,3
	FXL	5	945	1340	70,5
	FXP	50	365	714	51,1
	FoTS	890	407	776	52,4
Zuckerrübensilage, über 6 Monate	FXC	835	438	797	55,0
	FXL	5	945	1340	70,5
	FXP	50	365	714	51,1
	FoTS	890	437	795	54,9
Mittel für frische und silierte Zuckerrüben	FoTS		407	776	52,4

Gleichungen nicht auf die durch Elementaranalyse ermittelte Summenformel großer Stoffgruppen oder gar der gesamten organischen Substanz, sondern sinnvollerweise nur auf die Summenformeln der einzelnen chemischen Verbindungen, aus denen die organische Substanz besteht, angewandt werden. Außerdem ist nur derjenige Anteil der chemischen Verbindungen in solche Berechnungen einzu beziehen, der unter anaeroben Bedingungen biologisch abbaubar, d. h. fermentierbar ist. Schließlich ist es nötig, einen bestimmten Betrag an abbaubarer organischer Substanz in Rechnung zu stellen, der von den Bakterien für den eigenen Baustoffwechsel (Biomasseneubildung) verbraucht wird und deshalb für ihren Betriebsstoffwechsel (Biogasbildung) nicht zur Verfügung steht.

Die auf diese Weise ermittelte potentielle Gasausbeute der FoTS kann mit hinreichender Zuverlässigkeit für die Bewertung pflanzlicher Biomasse als Substrat für die Biogasgewinnung genutzt werden. Was weiter für eine solche Bewertung benötigt wird, sind Methoden zur Ermittlung des Gehaltes an FoTS in der Biomasse. Dafür sollen in einer anderen Studie (Teil II dieser Arbeit) Vorschläge unterbreitet werden.

Danksagung

Der Autor dankt der NAWARO® BioEnergie AG für die finanzielle Förderung und die versuchstechnische Unterstützung des Projektes, dessen Ergebnisse hier dargestellt sind.

Literatur

- BAETZEL, R., 2009: Entwicklung von NIRS-Kalibrationen an getrocknetem Material – Umsetzung der NIRS-Untersuchungen unter praktischen Bedingungen. In: MESSNER et al.: Bewertung nachwachsender Rohstoffe zur Biogaserzeugung. Mais **36**, 99-100.
- BASERGA, U., 1998: Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen – Biogas aus organischen Reststoffen und Energiegras. FAT-Berichte Nr. 512, 1-11.

- BOYLE, W.C., 1976: Energy recovery from sanitary landfills – a review. A seminar held in Göttingen 1976. In: SCHLEGEL, H. G. & BARNEA, S. (Eds.): Microbial Energy Conversion, 119-138. Pergamon Press, Oxford.
- BUSWELL, A.M. & H.F. MUELLER, 1952: Mechanism of methane fermentation. Industrial and Engineering Chemistry **44** (3), 550-552.
- BUTLER, G.W. & R.W. BAILEY, 1973: Chemistry and biochemistry of herbage. Vol. I, Academic Press, London, New York.
- KLING, M. & W. WÖHLBIER, 1983: Handelsfuttermittel. Teil A. Futtermittel pflanzlicher Herkunft. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart.
- KREIENBRING, F., 1967: Über den Einfluss der Stickstoffdüngung und des Vegetationsverlaufs auf die Aminosäurenzusammensetzung des Rohproteins von Grünfütterpflanzen. Diss. Akademie der Landwirtschaftswiss., Berlin.
- PFITZNER, C., S. KAISER, J. SCHILF & J.-M. GREEF, 2009: Entwicklung von NIRS-Kalibrationen unter online-Bedingungen zur Bewertung von frischem Pflanzenmaterial für die Biogaserzeugung. In: MESSNER et al.: Bewertung nachwachsender Rohstoffe zur Biogaserzeugung. Mais **36**, 100-101.
- REUTER, B., 1982: Untersuchungen zum Eiweiß- und Aminosäurenabbau bei der Grünfüttersilierung. Diss., Akademie der Landwirtschaftswiss., Berlin.
- VDI-RICHTLINIE, 2006: Vergärung organischer Stoffe – Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuch. VDI-Richtlinie 4630. VDI-Gesellschaft Energietechnik.
- WEILAND, P., 2001: Grundlagen der Methangärung – Biologie und Substrate. In: VDI-Berichte Nr. 1620: Biogas als regenerative Energie – Stand und Perspektiven, 19-32. VDI-Verlag, Düsseldorf.
- WEISSBACH, F., 2008: Zur Bewertung des Gasbildungspotenzials von nachwachsenden Rohstoffen. Landtechnik **63** (6), 356-358.
- WEISSBACH, F., 2009a: Ausnutzungsgrad von Nawaros bei der Biogasgewinnung. Landtechnik **64** (1), 18-21.
- WEISSBACH, F., 2009b: Prediction of biogas production potential of silages. Proc. XVth International Silage Conference, Madison, USA, 189-190.

- WEISSBACH, F., 2009c: Correction of dry matter content of silages used as substrate for biogas production. Proc. XVth International Silage Conference, Madison, USA, 483-484.
- WEISSBACH, F. & C. STRUBELT, 2008a: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen. *Landtechnik* **63** (2), 82-83.
- WEISSBACH, F. & C. STRUBELT, 2008b: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Grassilagen als Substrat für Biogasanlagen. *Landtechnik* **63** (4), 210-211.
- WEISSBACH, F. & C. STRUBELT, 2008c: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Zuckerrübensilagen als Substrat für Biogasanlagen. *Landtechnik* **63** (6), 354-355.
- WULF, F. & H. DÖHLER, 2009: Ringversuch zur Messung von Biogaserträgen. In: MESSNER et al.: Bewertung nachwachsender Rohstoffe zur Biogaserzeugung. *Mais* **36**, 98-99.

Eingegangen am 05. Oktober 2009;
angenommen am 24. November 2009

Anschrift des Verfassers: Prof. Dr. F. Weißbach, Gösselweg 12, 18107 Elmenhorst. prof.f.weissbach@web.de