Friedrich Weißbach, Elmenhorst, und Cornelia Strubelt, Parchim

Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen

Bei der Bestimmung des TS-Gehaltes von Silagen gehen flüchtige Substanzen (Gärsäuren und Alkohole) verloren. Deshalb muss der auf übliche Weise im Trockenschrank ermittelte TS-Gehalt nachträglich korrigiert werden. Geschieht das nicht oder nicht präzise genug, werden sowohl der Nährstoffgehalt als auch die spezifische Gasausbeute falsch berechnet und dadurch Versuchsergebnisse falsch gedeutet. Eine für die Auswertung von Fermentationsversuchen hinreichend genaue Erfassung der flüchtigen Substanzen ist nur anhand der vollständigen Gärproduktanalyse der Silagen möglich. Für die Nutzung der Analysenergebnisse von Maissilagen wird eine verbesserte Gleichung zur Korrektur des TS-Gehaltes vorgeschlagen.

Prof. Dr. agr. habil. Friedrich Weißbach war bis 1999 Leiter des Instituts für Grünland- und Futterpflanzenforschung der damalige Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) in Braunschweig und ist jetzt als freischaffender Firmenberater tätig; e-mail: *prof.f.weissbach@web.de*.
Diplom-Chemikerin Cornelia Strubelt ist Laborleiterin des Analytiklabors für Landwirtschaft und Umwelt der Blgg Deutschland GmbH.

Schlüsselwörter

Biogas, Maissilage, Trockensubstanz, Korrektur auf flüchtige Stoffe

Keywords

Biogas, maize silage, dry matter, correction for volatile substances

Literatur

Literaturhinweise finden sich unter LT 08205 über Internet www.landtechnik-net.com/ local/ literatur.htm .

In der Futtermittelanalyse ist die Notwendigkeit, den Gehalt der Silagen an Trockensubstanz (TS) auf flüchtige Stoffe zu korrigieren, seit längerem anerkannt. Bei der Untersuchung von Silagen als Substrat für die Biogasgewinnung ist diese Korrektur dagegen bisher nicht allgemein üblich. Die seit 2005 vorliegende VDI-Richtlinie 4630 „Vergärung organischer Stoffe“ [3] enthält zwar den Hinweis, dass der auf konventionelle Weise bestimmte Gehalt an oTS bei fehlender Berücksichtigung flüchtiger Stoffe „eine verfälschte Bezugsgröße hinsichtlich des ermittelten Biogaspotenzials darstellt“, ohne jedoch hinreichend genaue Empfehlungen für eine vollständige Erfassung dieser Stoffverluste zu geben.

Versuchsergebnisse von Mukengele und Oechsner [2] haben kürzlich gezeigt, dass sich der häufig beschriebene scheinbare Anstieg der Biogasausbeute vom Grünfutter zur Silage größtenteils durch fehlende oder unzulängliche Korrektur des TS-Gehaltes der Silage erklären lässt. Ähnliches dürfte für Untersuchungen gelten, bei denen auf eine höhere Gasausbeute nach Einsatz bestimmter Silierzusätze geschlossen wurde.

Die Autoren [2] folgten dabei Empfehlungen zur Korrektur des TS-Gehaltes von Weißbach und Kuhla [5], die unter anderem auf den Ergebnissen bereits älterer experimenteller Untersuchungen von Berg und Weißbach [1, 4] beruhen. Unklar blieb bei diesen Untersuchungen die Flüchtigkeitsquote einzelner Alkohole, weil diese damals noch nicht chromatographisch getrennt werden konnten.

Für die Verbesserung der aeroben Stabilität von Maissilagen, insbesondere solcher, die als Substrat für Biogasanlagen dienen, wird die Anwendung bestimmter bakterieller Silierzusätze empfohlen. Diese Zusätze verändern das Gärproduktspektrum der Silagen, wobei, neben mehr Essigsäure als sonst, verstärkt 1,2-Propandiol gebildet wird. Ziel der vorliegenden Untersuchung war es, die Flüchtigkeitsquoten der zweiwertigen Alkohole zu ermitteln und eine verbesserte Korrekturgleichung für die Korrektur des TS-Gehaltes von Maissilagen vorzuschlagen.

Material und Methoden

Es wurden 117 Proben von Maissilagen aus Praxissilos entnommen und untersucht. Die Silagen waren mindestens sechs Monate alt. Diese Silagen wurden auf alle potenziell flüchtigen Gärsäuren und Alkohole untersucht. Außerdem wurden TS-Gehalt und pH-Wert gemessen. Der TS-Gehalt ist auf die in der Futtermittelprüfung übliche Weise, nämlich durch Vortrocknung bei 60 bis 65 °C und anschließende Endtrocknung von genau drei Stunden bei 105 °C, bestimmt worden.

Aus den Silagen wurden 20 ausgewählt, die einen relativ hohen Gehalt an 1,2-Pro-

Tab. 1: Konzentration an potenziell flüchtigen Gärprodukten in Maissilagen (n = 117)

Table 1: Concentration of potentially volatile fermentation products in maize silage (n = 117)

	Konzentration in g kg^{-1} FM			Häufigkeit des Vorkommens*
	Mittelwert	Spannweite	Standard-abweichung	%
Säuren				
Essigsäure	9,98	2,62 …19,16	3,40	100
Propionsäure	0,28	0,05 … 1,74	0,33	100
Isobuttersäure	0,01	0 … 0,15	0,03	16
Buttersäure	0,09	0 … 1,24	0,15	62
Isovaleriansäure	0,06	0 … 0,16	0,04	78
Valeriansäure	0,01	0 … 0,07	0,02	9
Capronsäure	0,01	0 … 0,13	0,03	21
Milchsäure	15,20	3,76 …26,01	3,75	100
Alkohole				
Ethanol	5,80	0,10 …13,16	3,21	100
Propanol	0,25	0 … 3,24	0,52	50
Butanol	0	0 … 0,08		1
1,2-Propandiol	0,70	0 … 6,83	1,07	92
2,3-Butandiol	0,08	0 … 0,49	0,10	52

* Proben mit ≥ 0,05 g kg^{-1}FM

	Essig-säure	Propion-säure	Butter-säure**	Milch-säure
Gehalte in der Silage (g kg^{-1} FM)				
Mittelwert	13,7	0,4	0,1	12,9
Spannweite	8,2…19,2	0,1…1,0	0…0,5	9,5…20,5
Standardabweichung	2,8	0,3	0,1	2,6
Gehalte im Trocknungsrückstand (g kg^{-1} FM)				
Mittelwert	0,63	0,02	n. n. *	11,9
Spannweite	0,36…0,92	0…0,05		8,7…17,3
Standardabweichung	0,16	0,02		2,3
Flüchtigkeitsquote (%)				
Mittelwert	95	97	100	8
Spannweite	95…96	91…100		3…16
Standardabweichung	0,4	3,3		3,8

* nicht nachweisbar; ** Buttersäure und höhere Homologe

Tab. 2: Flüchtigkeitsquote von Gärsäuren aus Maissilagen (n = 20)

Table 2: Volatilization percentage of fermentation acids from maize silages (n = 20)

	Ethanol	Propanol	1,2-Propandiol	2,3-Butandiol
Gehalte in der Silage (g kg^{-1} FM)				
Mittelwert	5,7	0,4	2,6	0,1
Spannweite	2,9…9,3	0…1,6	1,5…6,8	0…0,4
Standardabweichung	2,2	0,4	1,4	0,1
Gehalte im Trocknungsrückstand (g kg^{-1} FM)				
Mittelwert	0,02	n. n.*	0,61	n. n.*
Spannweite	0…0,04		0,20…1,82	
Standardabweichung	0,02		0,42	
Flüchtigkeitsquote (%)				
Mittelwert	100	100	77	100
Spannweite	99…100		70…86	
Standardabweichung	0,3		5,0	

* nicht nachweisbar

Tab. 3: Flüchtigkeitquote von Alkoholen aus Maissilagen (n = 20)

Table 3: Volatilization percentage of alcohols from maize silages (n = 20)

pandiol oder 2,3-Butandiol hatten. Von diesen Silagen sind dann auch die Trocknungsrückstände (nach der Endtrocknung von 3 h bei 105 °C) auf die potenziell flüchtigen Gärprodukte untersucht worden. Aus der Differenz der Gärproduktgehalte zwischen Silage und getrockneter Probe erfolgte schließlich die Berechnung der Flüchtigkeitsquoten.

Ergebnisse und Diskussion

Alle hier untersuchten Silagen waren von guter bis sehr guter Gärqualität. Der nicht korrigierte TS-Gehalt variierte zwischen 224 und 492 g kg^{-1} (Mittelwert = 337 g kg^{-1}). Der pH-Wert lag bis auf wenige Ausnahmen zwischen 3,5 und 4,0 (Mittelwert = 3,8). *Tabelle 1* fasst die Mittelwerte und die Streuungsmaße des Gehalts an den einzelnen potenziell flüchtigen Gärprodukten der Maissilagen zusammen.

Der bei weitem überwiegende Anteil der als flüchtig bekannten niederen Fettsäuren bestand aus Essigsäure. Ihr Gehalt schwankt jedoch erheblich. Regelmäßig wurde auch Propionsäure nachgewiesen, obgleich in bedeutend geringerer Konzentration. Buttersäure und deren höhere Homologe (Valerin- und Capronsäure) traten nur in Spuren auf. Der Gehalt an der weniger flüchtigen Milchsäure lag im Mittel auf erwartungsgemäßem Niveau, wenn auch bei unerwartet großer Variabilität. Der Hauptteil der Alkohole bestand aus Ethanol. Der Ethanolgehalt schwankte innerhalb eines sehr weiten Bereiches. Die anderen einwertigen Alkohole (Propanol und Butanol) kamen in viel geringeren Konzentrationen und lediglich bei einem Teil der Silagen vor. Unter den zweiwertigen Alkoholen gilt das auch für 2,3-Butandiol, was nur in Spuren auftrat. Im Gegensatz dazu wurde 1,2-Propandiol in mehr als 90 % der Maissilagen gefunden, und zwar fallweise in beträchtlicher Konzentration.

In den *Tabellen 2 und 3* sind die Analysenergebnisse für die 20 ausgewählten Silagen und deren Trocknungsrückstände dargestellt. Um einen Vergleich zu ermöglichen und die Flüchtigkeitsquoten berechnen zu können, sind alle Gehaltsangaben – also auch die für die Trocknungsrückstände – auf die Frischmasse (g kg^{-1}FM) bezogen worden. Im Hinblick auf die Säuren bestätigen die Ergebnisse frühere Befunde [1, 4]. Die Essigsäure war zu 95 % flüchtig. Diese Flüchtigkeitsquote kann bei einem so niedrigen pH-Wert, wie er in Maissilagen stets zu erwarten ist, als praktisch konstant angesehen und auf die Gesamtfraktion der niederen Fettsäuren übertragen werden. Auch die bislang für die beschriebenen Trocknungsbedingungen unterstellte Flüchtigkeitsquote der Milchsäure von 8 % [1, 4] erwies sich im Mittel als zutreffend. Gleichfalls bestätigte sich die bisherige Annahme [5], dass alle einwertigen Alkohole beim Trocknen vollständig verdampfen.

Erstmals wird durch diese Untersuchungsergebnisse auch eine Aussage über die Flüchtigkeit des 1,2-Propandiols möglich. Sie betrug unter den hier angewandten und definierten Trocknungsbedingungen im Mittel 77 %. Die Flüchtigkeitsquote schwankte in einem relativ engen Bereich und erwies sich nach statistischer Prüfung als weitgehend unabhängig von der Konzentration dieses Alkohols in der Silage. Die gefundenen Gehalte an 2,3-Butandiol waren zu klein, um eine Flüchtigkeitsquote zu bestimmen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Flüchtigkeitsquoten der einzelnen Gärprodukte – im Gegensatz zu deren Gehalten in den Maissilagen – als weitgehend konstante Größen anzusehen sind. Das ermöglicht es, die mittleren Flüchtigkeitsquoten zu verallgemeinern und für die Korrektur des TS-Gehaltes anhand einer Gärproduktanalyse der Maissilage zu nutzen. Die Gültigkeit der Flüchtigkeitsquoten ist allerdings an die Einhaltung der definierten Trocknungsbedingungen gebunden.

Schlussfolgerungen und Anwendungsempfehlung

Maissilagen enthalten beträchtliche Mengen an flüchtigen organischen Verbindungen, denen ein Gasbildungspotenzial zukommt und die deshalb bei der Messung der Gasausbeute nicht vernachlässigt werden dürfen. Die Konzentration dieser flüchtigen Säuren und Alkohole unterliegt von Silage zu Silage sehr großen Schwankungen. Deshalb ist im Zusammenhang mit Fermentationsversuchen zur Bestimmung der Gasausbeute eine vollständige Analyse der Silage auf flüchtige Gärprodukte unumgänglich. Vereinfachte Methoden zur Korrektur des TS-Gehaltes, die eine mittlere, nur vom TS-Gehalt selbst abhängige Konzentration an flüchtigen Stoffen voraussetzen, sind für diesen Zweck ungeeignet.

Es wird empfohlen, auf der Basis der vollständigen Gärproduktanalyse der Silagefrischmasse den durch Trocknung im Trockenschrank (Vortrocknung bei 60 bis 65 °C, Endtrocknung 3 h bei 105 °C) gemessenen TS-Gehalt (TS_n) von Maissilagen nach folgender Gleichung in den korrigierten TS-Gehalt (TS_k) umzurechnen:

$$TS_k = TS_n + 0{,}95\ NFS + 0{,}08\ MS + 0{,}77\ PD + 1{,}00\ AA\ [g\ kg^{-1}\ FM]$$

Darin bedeuten:

NFS = Summe der Gehalte an niederen Fettsäuren (C_2 bis C_6)
MS = Gehalt an Milchsäure
PD = Gehalt an 1,2-Propandiol
AA = Summe der Gehalte an anderen Alkoholen (C_2 bis C_4, inclusive 2,3-Butandiol)

Alle Gehaltswerte sind in der Dimension g je kg FM in die Gleichung einzusetzen.

Als Folge der Korrektur des TS-Gehaltes sind dann auch alle auf TS bezogenen Gehaltsangaben zu korrigieren. Die direkt in der getrockneten Probe gemessenen und üblicherweise auf TS_n bezogenen Größen – so auch XA – müssen durch Multiplikation mit dem Quotienten aus TS_n/TS_k korrigiert werden. Alle Differenzfraktionen – so auch die oTS – müssen mit Hilfe der auf TS_k bezogenen Messgrößen neu berechnet werden.

Danksagung

Die Autoren danken der NAWARO® BioEnergie AG für die finanzielle Förderung des Projektes, dessen Ergebnisse hier dargestellt sind.

Literatur

[1] *Berg, K., und F. Weißbach* : Untersuchungen zur vollständigen Erfassung des Trockensubstanzgehaltes von Silagen. 1. Mitt.: Ermittlung der Stoffverluste bei der Trocknung von Silageproben. Arch. Tierernährung 26 (1976), S. 661-672

[2] *Mukengele, M., und H. Oechsner* : Einfluss der Silierung auf den spezifischen Methanertrag bei Mais. Landtechnik 62 (2007), H. 1, S. 20-21

[3] VDI-Richtlinie 4630 „Vergärung organischer Stoffe“. VDI-Gesellschaft Energietechnik, Düsseldorf, 2006, ICS 13.030.30; 27.190, S. 59

[4] *Weißbach, F., und K. Berg* : Untersuchungen zur vollständigen Erfassung des Trockensubstanzgehaltes von Silagen. 2. Mitt.: Methoden zur Bestimmung und zur Korrektur des Trockensubstanzgehaltes. Arch. Tierernährung 27 (1977), S. 69-84

[5] *Weißbach, F., und S. Kuhla* : Stoffverluste bei der Bestimmung des Trockenmassegehaltes von Silagen und Grünfutter: Entstehende Fehler und Möglichkeiten der Korrektur. Übers. Tierernährung 23 (1995), S. 189-214