Friedrich Weißbach, Elmenhorst, und Cornelia Strubelt, Parchim

Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Zuckerrübensilagen als Substrat für Biogasanlagen

Bei der Bestimmung des TS-Gehaltes von Silagen gehen flüchtige organische Substanzen (Gärsäuren und Alkohole) verloren. Deshalb muss der auf übliche Weise im Trockenschrank ermittelte TS-Gehalt nachträglich korrigiert werden. Geschieht das nicht, so werden sowohl der Nährstoffgehalt als auch die spezifische Gasausbeute falsch berechnet und dadurch die Ergebnisse von Fermentationsversuchen falsch gedeutet [5]. Bei Silagen aus Zuckerrüben kann die organische Trockensubstanz bis zur Hälfte aus flüchtigen Gärprodukten bestehen. Ohne genaue Kenntnis des jeweiligen Gehaltes an Gärsäuren und Alkoholen sind deshalb Aussagen über die substratspezifische Gasausbeute nicht möglich. Nach Korrekturgleichungen für Maissilagen [9] und Grassilagen [10] wird hier eine Gleichung zur Korrektur des TS-Gehaltes von silierten Zuckerüben vorgeschlagen.

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

Schlüsselwörter

Biogas, Zuckerrübensilage, Trockensubstanz, Korrektur auf flüchtige Stoffe

Keywords

Biogas, sugar beet silage, dry matter, correction for volatile compounds

Literatur

Literaturhinweise finden sich unter LT 08611 über Internet www.landtechnik-net.de/literatur.htm.

Veränderte wirtschaftliche Rahmenbedingungen haben neuerdings die Zuckerrüben als Substrat für Biogasanlagen interessant werden lassen. Um die Rüben auch außerhalb der Zeit ihrer Lagerfähigkeit nutzen zu können, wird dafür ihre Konservierung als Silage erwogen [2, 6]. Dabei kann auf die Ergebnisse früherer Untersuchungen zurückgegriffen werden, deren Ziel es war, einen ganzjährigen Einsatz von Zuckerrüben in der Fütterung zu ermöglichen [3, 4, 11].

Erste Tests in der Praxis zeigten, dass sich auch unzerkleinerte Zuckerrüben unter Luftabschluss im Folienschlauch eine gewisse Zeit lagern lassen [6]. Unter Sauerstoffmangel erstickt das Rübengewebe, es gibt Zellsaft frei und geht erwartungsgemäß in Gärung über, wie das von der Silierung zerkleinerter Rüben her bekannt ist.

Für die Beurteilung von Verfahren zur Konservierung von Zuckerrüben sind Untersuchungen über die Bilanz des Gasbildungspotenzials notwendig. Voraussetzung für derartige Bilanzen ist die vollständige Erfassung aller flüchtigen Bestandteile. Ziel der vorliegenden Studie war es, die Spannweite der in Zuckerrübensilagen vorkommenden Konzentrationen an den einzelnen flüchtigen Stoffen zu ermitteln und eine aktualisierte, substratspezifische Korrekturgleichung zur Korrektur des TS-Gehaltes solcher Silagen vorzuschlagen.

Material und Methoden

Für diese Studie standen die Untersuchungsergebnisse von 35 Proben silierter Zuckerrüben aus älteren Versuchen zur Verfügung [4], deren vollständige Dokumentation eine solche Auswertung zuließ. Die Zuckerrüben waren gewaschen, geschnitzelt und in luftdicht verschlossenen Foliesäcken gelagert worden. Die Lagerungsdauer variierte zwischen zwei Wochen und neun Monaten. Zur gezielten Beeinflussung der Gärung wurden bei der Herstellung eines Teils der Silagen chemische Konservierungsstoffe zugesetzt, und zwar Kalium- oder Natriumpyrosulfit zur Unterdrückung der Milchsäuregärung oder Natriumbenzoat zur Unterdrückung der alkoholischen Gärung. Von den Gärsäuren wurden nur Milchsäure, Essigsäure und die Summe aus höheren Homologen der Essigsäure („Buttersäure“ nach Lepper-Flieg) bestimmt. Der Gesamtgehalt an Alkoholen wurde oxidimetrisch gemessen und als Ethanol angegeben.

Diese älteren Laborbefunde wurden ergänzt durch die Untersuchung von neun Proben aus im Folienschlauch gelagerten Zuckerrüben von den unter [6] beschriebenen Praxistests. Die Rüben waren vor der Einlagerung weder gewaschen noch zerkleinert worden. Die Lagerung erfolgte hier sechs Monate lang (von Dezember 2007 bis Juni 2008). Bei diesen Proben wurden neben Milchsäure alle einzelnen niederen Fettsäuren und Alkohole gaschromatographisch bestimmt.

Im Trocknungsrückstand möglicherweise noch verbliebene Reste an potenziell flüchtigen Stoffen konnten nicht erfasst werden. Ursache dafür war die Erscheinung, dass bei der Extraktion der getrockneten Proben hier große Mengen an Pektinstoffen in Lösung gehen und die chromatographische Analyse stören.

Ergebnisse und Diskussion

Die Analysenergebnisse enthält *Tabelle 1*. Im Mittel stimmten die Ergebnisse für die Gehalte an Zucker, Gärsäuren und Alkoholen zwischen den Silagen aus geschnitzelten mit denjenigen aus unzerkleinerten Zuckerrüben weitgehend überein. Es war deshalb möglich, alle Daten zusammenzufassen.

Die große Spannweite der Einzelbefunde resultiert jedoch allein aus den älteren Versuchen. Sie hat ihre Ursache in den dort sehr unterschiedlichen Lagerungszeiten und Gärungsverläufen. Die Informationen über die Gehalte an einzelnen Fettsäuren (neben Essigsäure) und einzelnen Alkoholen (neben Ethanol) stammen dagegen nur aus den neueren Untersuchungen. Sie zeigen, dass in silierten Zuckerrüben die Homologen der Essigsäure und des Ethanols nur in geringen Mengen vorkommen und dass diese deshalb bei der TS-Korrektur nicht gesondert berücksichtigt werden müssen. Buttersäuregärung findet nicht statt. Das in silierten Zuckerrüben regelmäßig auftretende Methanol dürfte aus der Zersetzung der hier reichlich vorhandenen Pektine hervorgehen.

Ein großer Teil des Zuckers aus den Rüben wird bei längerer Lagerung im Silo vergoren und zwar zu Milch- und Essigsäure, vor allem aber zu Ethanol. Es ist bekannt, dass die Milchsäuregärung der alkoholischen Gärung in zuckerreichen Materialien zeitlich vorausläuft [4]. Bei Zuckerrüben ist wegen ihrer geringen Pufferkapazität nur relativ wenig Milchsäure nötig, um eine Ansäuerung auf unter pH 4 zu erreichen und damit die Milchsäuregärung ausklingen zu lassen. Der dann noch verbliebene Zucker wird von den Hefen, die bekanntlich säuretolerant sind, zu Ethanol vergoren. Wie weit dieser Prozess voranschreitet, hängt von der Lagerungsdauer und den Lagerungsbedingungen ab. Der großen Spannweite des Restzuckergehaltes entspricht die enorme Variabilität der Gehalte an flüchtigen Gärprodukten. *Bild 1* bestätigt die Erwartung, dass zwischen der Abnahme des Zuckergehaltes und der wachsenden Anreicherung von Ethanol ein enger Zusammenhang besteht.

Tab. 1: Gehalt an Zucker, potenziell flüchtigen Gärprodukten und Trockensubstanz in silierten Zuckerrüben (n = 44)

Table 1: Content of sugar, potentially volatile fermentation products and dry matter in ensiled sugar beets (n = 44)

	Konzentration in der Silage		
	Mittelwert	Spannweite	Standard-abweichung
Zucker (g kg^{-1} FM)	59	2 …147	46
pH-Wert	3,9	3,5 … 4,5	0,3
Säuren (g kg^{-1} FM)			
Essigsäure	7,74	1,70 …17,90	4,18
Propionsäure*	0,04	0 … 0,05	0,01
Isobuttersäure*	0,52	0 … 0,60	0,10
Buttersäure*	0	0	0
Isovaleriansäure *	0,08	0 … 0,14	0,03
Valeriansäure*	0	0	0
Capronsäure*	0	0	0
Milchsäure	11,95	5,90 …28,50	6,30
Alkohole (g kg^{-1} FM)			
Methanol*	1,25	0,02 … 2,79	1,03
Ethanol	37,18	3,80 …77,30	24,34
Propanol*	0,09	0 … 0,14	0,04
Butanol*	0	0	0
1,2-Propandiol*	0,26	0 … 0,50	0,13
2,3-Butandiol*	0,49	0 … 0,59	0,06
Trockensubstanz (g kg^{-1} FM)			
nicht korrigiert** (TS_n)	154	88 … 207	44
korrigiert** (TS_k)	208	169 … 254	77
Quotient** TS_k/TS_n	1,352	1,075 …1,939	0,281

*Mittelwert und Standardabweichung aus n = 9 Proben,
** aus n = 35 Proben

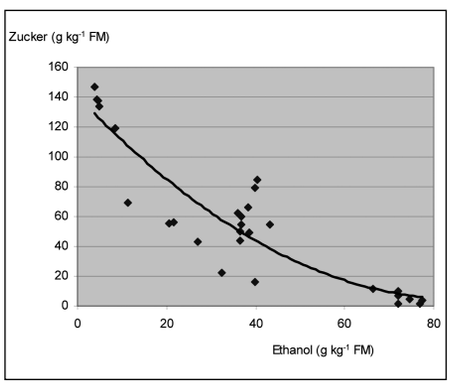

Bild 1: Abnahme des Zuckergehaltes mit wachsendem Gehalt an Ethanol in den Silagen aus Zuckerrüben

Fig. 1: Decrease of sugar content with increasing ethanol content in sugar beet silages

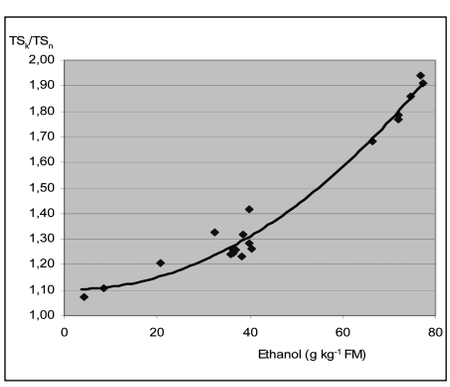

Bild 2: Zusammenhang zwischen Ethanolgehalt und dem Stoffverlust bei der Probentrocknung von Silagen aus Zuckerrüben, dargestellt am Quotienten TS_k/TS_n

Fig. 2: Relationship between ethanol content and the volatilization losses during sample drying of sugar beet silages, indicated by the quotient DM_e/DM_n

Das Ausmaß der Flüchtigkeit der einzelnen Gärprodukte konnte hier zwar nicht gemessen werden, die Flüchtigkeitsquote lässt sich aber aus den vorausgegangenen Untersuchungen problemlos abschätzen. Wie bei Maissilagen liegt der pH-Wert bei silierten Zuckerrüben in der Regel unter 4, so dass mit einer Flüchtigkeitsquote der niederen Fettsäuren auch hier von 95 % gerechnet werden kann [9]. Desgleichen lässt sich die für den Durchschnitt aller Silagearten ermittelte Wasserdampfflüchtigkeit der Milchsäure von 8 % auf Zuckerrübensilagen übertragen [1, 7, 8]. Als Flüchtigkeitsquote für die einwertigen Alkohole waren bei Mais- und Grassilagen generell 100 % gefunden worden [9, 10]. Da zweiwertige Alkohole bei silierten Zuckerrüben nur in Spuren vorkommen, kann das vollständige Verdampfen hier praktisch auch für die Summe aller Alkohole unterstellt werden.

Mit diesen Flüchtigkeitsquoten wurden die auf übliche Weise bestimmten Trockensubstanzgehalte (TS_n) in die korrigierten Trockensubstanzgehalte (TS_k) umgerechnet. In den letzten Zeilen der *Tabelle 1* ist das Ergebnis dargestellt. Im Mittel beträgt der Fehler von TS_n rund 35 %. Die enorme Spannweite dieses Fehlers ergibt sich im Wesentlichen aus den großen Unterschieden im Ethanolgehalt, wie *Bild 2* anhand des Quotienten TS_k/TS_n zeigt.

Schlussfolgerungen und Anwendungsempfehlung

Da die Trockensubstanz erntefrischer Zuckerrüben zu rund 70 % aus Zucker besteht und dieser bei der Silierung in sehr unterschiedlichem Ausmaß der Vergärung unterliegt, ist damit zu rechnen, dass ein erheblicher und stark wechselnder Anteil der organischen Trockensubstanz von Zuckerrübensilagen auf flüchtige Substanzen entfällt. Angaben zur substratspezifischen Gasausbeute sind deshalb generell nur dann sinnvoll, wenn sie auf die korrigierte TS (oder korrigierte oTS) bezogen werden. Dafür ist eine vollständige chemische Analyse der Silage auf flüchtige Gärprodukte unerlässlich.

Es wird daher empfohlen, auf der Basis der Gärproduktanalyse den durch Trocknung im Trockenschrank (Vortrocknung bei 60…65°C, Endtrocknung 3 h bei 105°C) gemessenen TS-Gehalt von Zuckerrübensilagen mit Hilfe folgender Gleichung zu korrigieren:

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

NFS = Summe der Gehalte an niederen Fettsäuren (C_2…C_6)
MS = Gehalt an Milchsäure
AL = Summe der Gehalte aller Alkohole (C_1…C_4, inclusive der Diole)

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

Bücher sind mit • gezeichnet
[1] *Berg, K., und F. Weißbach* : Untersuchungen zur vollständigen Erfassung des Trockensubstanzgehaltes von Silagen. 1. Mitt.: Ermittlung der Stoffverluste bei der Trocknung von Silageproben. Archiv Tierernährung 26 (1976), S. 661-672
[2] *Beck, J.*: Energierüben: Konservierung und Verwertung. Tagungsband „Energierüben – Produktion und Einsatz zur Biogaserzeugung", Fachhochschule Südwestfalen, Soest, 2008, S. 90-112
[3] • *Erdeljan, H.*: Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Flüssigkonservierung von Beta-Rüben für die Schweinemast. Dissertation, Universität Hohenheim, 1994
[4] *Laube, W., F. Weißbach und H. H. Budzier* : Untersuchungen zur Konservierung von Hackfrüchten durch Silierung. 1. Mitt. Die Silierung von Zuckerrüben unter Zusatz verschiedener Konservierungsmittel. Archiv Tierernährung 18 (1968), S. 229-238
[5] VDI-Richtlinie 4630 „Vergärung organischer Stoffe". VDI-Gesellschaft Energietechnik, Düsseldorf, 2006, ICS 13.030.30; 27.190, S. 59
[6] *Wagner, A., und U. Weber* : Energierohstoff für die Biogasanlage: Zuckerrüben im Folienschlauch. Firmenschrift „ag-bag News", 01/2008, S. 14-15
[7] *Weißbach, F., und K. Berg* : Untersuchungen zur vollständigen Erfassung des Trockensubstanzgehaltes von Silagen. 2. Mitt.: Methoden zur Bestimmung und zur Korrektur des Trockensubstanzgehaltes. Archiv Tierernährung 27 (1977), S. 69-84
[8] *Weißbach, F., und S. Kuhla* : Stoffverluste bei der Bestimmung des Trockenmassegehaltes von Silagen und Grünfutter: Entstehende Fehler und Möglichkeiten der Korrektur. Übersichten Tierernährung 23 (1995), S. 189-214
[9] *Weißbach, F., und C. Strubelt* : Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen. Landtechnik 63 (2008), H. 2, S. 82-83
[10] *Weißbach, F., und C. Strubelt* : Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Grassilagen als Substrat für Biogasanlagen. Landtechnik 63 (2008), H. 4, S. 210-211
[11] • *Wildgrube, M.*: Untersuchungen zur Silierung von Zuckerrüben unter besonderer Berücksichtigung der Bereitung von Fertigfuttersilagen und des Einsatzes von Konservierungsmitteln. Dissertation, Universität Halle, 1971