

Friedrich Weißbach, Elmenhorst, und Cornelia Strubelt, Parchim

Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Grassilagen 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 oder nicht genau genug, so werden sowohl der Nährstoffgehalt als auch die spezifische Gasausbeute falsch berechnet und dadurch Versuchsergebnisse falsch gedeutet [2, 3]. Eine für die Auswertung von Fermentationsversuchen hinreichend genaue Erfassung der flüchtigen Substanzen ist nur anhand der vollständigen Gärproduktanalyse der Silagen möglich. Nach einer Korrekturgleichung für Maissilagen [6] wird hier für Grassilagen eine aktualisierte und substratspezifische 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 Braunschweig (FAL) 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, Grassilage, Trockensubstanz, Korrektur auf flüchtige Stoffe

Keywords

Biogas, grass silage, dry matter, correction for volatile compounds

Literatur

Literaturhinweise finden sich unter LT 08421 über Internet www.landtechnik-net.de/literatur.htm.

Vorraussetzung für die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Silagen auf flüchtige Gärprodukte ist die Kenntnis, in welchem Ausmaß die einzelnen Stoffe unter definierten Bedingungen verdampfen. Für die zu erwartenden Flüchtigkeitsquoten liegen bereits ältere experimentelle Studien vor [1, 4]. In diesen Untersuchungen wurde nachgewiesen, dass sich die Flüchtigkeitsquoten in der Regel durch den Vergleich der Gehalte an dem jeweiligen Stoff in der Silage und im Trocknungsrückstand bestimmen lassen. Die einzige Ausnahme betrifft die Milchsäure. Wegen chemischer Umsetzungen (Lactid-Bildung), denen die Milchsäure bei Wasserentzug durch Erhitzung unterliegt, kann die Abnahme des Milchsäuregehaltes durch das Trocknen – je nach Trocknungsbedingungen – größer ausfallen als ihr Übertritt in die Dampfphase.

Unklar blieb bei diesen Untersuchungen die Flüchtigkeit einzelner Alkohole, weil diese damals noch nicht chromatographisch getrennt werden konnten [5]. Das gilt insbesondere für die zweiwertigen Alkohole. Für das in Maissilagen nach Einsatz spezieller Silierzusätze verstärkt gebildete 1,2-Propandiol wurde kürzlich eine mittlere Flüchtig-

keitsquote von 77 % bestimmt [6]. Für das in Grassilagen vorkommende 2,3-Butandiol fehlen bisher entsprechende Messungen.

Ziel der vorliegenden Studie war es, die Spannweite der in Grassilagen vorkommenden Konzentrationen an den einzelnen flüchtigen Stoffen sowie deren Flüchtigkeitsquoten zu ermitteln und eine aktualisierte Korrekturgleichung zur Korrektur des TS-Gehaltes von Grassilagen unter Einschluss der beiden genannten zweiwertigen Alkohole vorzuschlagen.

Material und Methoden

Für eine entsprechende Auswertung standen die Untersuchungsergebnisse von 182 Grassilagen aus der Praxis zur Verfügung. Die Silagen waren aus Gras von sehr verschiedenem Vorwelkgrad hergestellt worden und wiesen eine sehr unterschiedliche Gärqualität auf. Über das Alter der Silagen und die Art eventuell eingesetzter Siliermittel ist nichts bekannt. Diese Silagen wurden im frischen und alle auch im getrockneten Zustand auf den Gehalt an potenziell flüchtigen Gärprodukten untersucht.

Der TS-Gehalt ist nach entsprechender

Tab. 1: Häufigkeit des Vorkommens, Konzentration und Flüchtigkeitsquote von Gärprodukten in Grassilagen (n = 182)

Table 1: Frequency of occurrence, concentration and volatilization percentage of fermentation products from grass silages (n = 182)

	Häufigkeit in %*	Konzentration in der Silage in g kg ⁻¹ FM			Flüchtigkeitsquote in %	
		Mittelwert	Spannweite	Standardabweichung	Mittelwert	Standardabweichung
Säuren:						
Essigsäure	100	8,27	2,53 ... 20,67	3,38	78	7
Propionsäure	100	0,45	0,05 ... 6,89	0,68	78	15
Isobuttersäure	63	0,19	0 ... 1,41	0,27	84	9
Buttersäure	91	2,06	0 ... 17,02	3,20	88	13
Isovaleriansäure	98	0,36	0 ... 3,31	0,39	71	13
Valeriansäure	55	0,10	0 ... 1,48	0,21	93	11
Capronsäure	68	0,19	0 ... 3,03	0,44	92	12
Milchsäure	100	14,63	1,06 ... 34,10	7,50	10	6
Alkohole:						
Ethanol	100	2,50	0,16 ... 23,59	3,04	99	2
Propanol	49	0,20	0 ... 4,70	0,57	100	0
Butanol	14	0,01	0 ... 0,20	0,03	100	0
1,2-Propandiol	70	0,60	0 ... 8,12	1,15	77	17
2,3-Butandiol	80	0,26	0 ... 2,62	0,39	87	14

* Anteil der Proben mit einem Gehalt des jeweiligen Stoffes von $\geq 0,05$ g kg⁻¹ FM

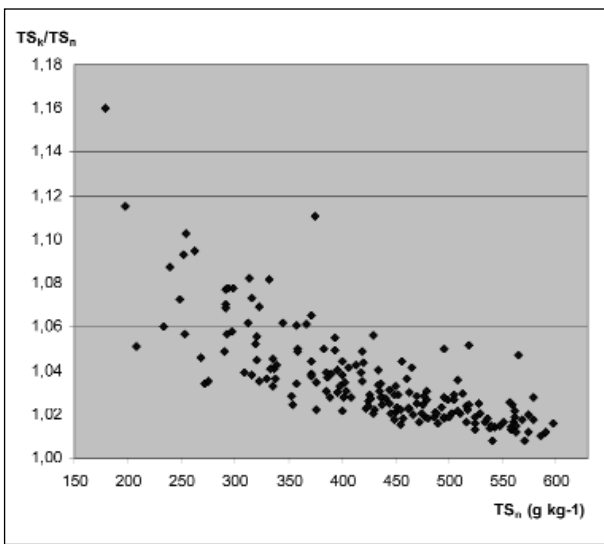


Bild 1: Zusammenhang zwischen gemessenem TS-Gehalt (TS_n) und den Verlusten durch Verflüchtigung von organischen Stoffen bei der Probentrocknung von Grassilagen, dargestellt am Quotienten TS_k/TS_n

Fig. 1: Relationship between measured DM content (DM_n) and volatilization losses during sample drying from grass silages indicated by the quotient DM_c/DM_n

Vortrocknung der Silage und wie üblich durch anschließende Endtrocknung von 3 h bei 105 °C bestimmt worden. Für die Untersuchung des Gärproduktgehaltes in den Trocknungsrückständen ist hier jedoch – abweichend von früheren Untersuchungen [1, 4, 6] – nicht das 3 h lang bei 105 °C getrocknete Material verwendet worden, sondern das lufttrockene und gemahlene Probenmaterial ist vor der Analyse einer zusätzlichen Trocknung bei 70 °C „über Nacht“ (etwa 16 Stunden) ausgesetzt worden.

Ergebnisse und Diskussion

Der nicht korrigierte TS-Gehalt der hier untersuchten Silagen variierte zwischen 179 und 597 g kg⁻¹ (Mittelwert = 428 g kg⁻¹), der pH-Wert zwischen 3,8 und 6,1 (Mittelwert = 4,8). Die gemessenen Gehalte an potenziell flüchtigen Gärprodukten sowie deren Flüchtigkeitsquoten sind in *Tabelle 1* zusammengestellt.

Auch bei Grassilagen besteht der überwiegende Anteil der als flüchtig bekannten niederen Fettsäuren aus Essigsäure. Hinzu kommen hier aber neben Propionsäure mit bedeutender Häufigkeit und in teilweise beträchtlicher Konzentration auch Buttersäure und deren höhere Homologe (Valerian- und Capronsäure). Es ist bekannt, dass die Flüchtigkeit dieser Säuren vom pH-Wert abhängt, und zwar verflüchtigt sich ein umso größerer Anteil, je saurer die Silage ist [1, 5]. Die große Variabilität des pH-Wertes der Grassilagen erklärt, warum die Standardabweichung der Flüchtigkeitsquoten bei den einzelnen Säuren relativ hoch ausfällt, zumindest wesentlich höher, als sie etwa für dieselben Säuren bei Maissilagen gefunden worden ist [6]. Der Fehler, der bei Verallgemeinerung von Mittelwerten für die Flüchtigkeitsquote entstünde, lässt sich dadurch einschränken, dass der pH-Wert der Silagen berücksichtigt wird. Für die Flüchtigkeitsquote (FQ) der Gesamtfraktion der niederen Fettsäuren in Grassilagen ließ sich die folgende futterartenspezifische Regressionsgleichung berechnen:

$$FQ [\%] = 105 - 0,059 \text{ pH} \quad SR = 5,7$$

Die Flüchtigkeit der Milchsäure ist dagegen vom pH-Wert der Silage unabhängig und insgesamt nur gering. Die hier im Durchschnitt gemessene Flüchtigkeitsquote von 10 % unterscheidet sich praktisch nicht von dem bei früheren Untersuchungen [1] gefundenen und als allgemeingültig angenommenen Mittelwert (8 %).

Die Grassilagen enthalten im Durchschnitt weniger Alkohole als die Maissilagen, aber auch bei diesen überwiegt das Ethanol und kann im Einzelfall erhebliche Konzentrationen erreichen. Propanol und besonders Butanol kommen seltener und in viel geringerer Konzentration vor. Alle diese einwertigen Alkohole verdampften beim Trocknen vollständig. Für das 1,2-Propandiol, welches bei Grassilagen in ähnlichen Konzentrationen wie bei Maissilagen auftrat, ließ sich die dort ermittelte Flüchtigkeitsquote von durchschnittlich 77 % voll bestätigen. Erwartungsgemäß enthielten die Grassilagen häufiger als Maissilagen auch etwas 2,3-Butandiol. Die vorliegende Untersuchung gestattet erstmalig eine Aussage auch über die Flüchtigkeitsquote dieses Stoffes. Im Mittel waren 87 % des 2,3-Butandiols flüchtig.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Gehalte an potenziell flüchtigen Gärprodukten in Grassilagen einer enormen Variation unterliegen. Daran gemessen unterliegen die festgestellten Flüchtigkeitsquoten der einzelnen Stoffe unter definierten Trocknungsbedingungen nur relativ geringen Schwankungen.

Schlussfolgerungen und Anwendungsempfehlung

Grassilagen können, so wie auch Maissilagen, beträchtliche Mengen an flüchtigen organischen Verbindungen enthalten, denen ein Gasbildungspotenzial zukommt und die deshalb bei der Messung der Gasausbeute nicht vernachlässigt werden dürfen. Im Zusammenhang mit Fermentationsversuchen zur Messung der Gasausbeute ist deshalb ei-

ne chemische Analyse von Grassilagen auf alle potenziell flüchtigen Gärprodukte unerlässlich. Vereinfachte Methoden zur Korrektur des TS-Gehaltes ohne Gärproduktanalyse, etwa durch alleinige Nutzung des bestehenden Zusammenhangs zwischen dem Niveau des TS-Gehaltes selbst und den Stoffverlusten beim Trocknen der Silageproben, können zu großen Fehlern führen.

Für die 182 hier untersuchten Grassilagen sind diese Stoffverluste, so wie sie sich aus dem direkten Vergleich der Gehalte an Gärprodukten im Frischmaterial und im jeweiligen Trocknungsrückstand ergaben, berechnet und in *Bild 1* dargestellt worden. Die Stoffverluste betragen im Mittel rund 4 %, im Einzelfall jedoch bis zu 16 %. Da die Gärungsintensität im Silo, und folglich auch der Gehalt an Gärprodukten in den Silagen, vom TS-Gehalt des Grases, aus dem die Silagen hergestellt wurden, abhängt, ergibt sich erwartungsgemäß eine Tendenz zu umso höheren Stoffverlusten, je geringer der TS-Gehalt ist. Im Einzelfall können sich die Stoffverluste aber selbst bei Silagen mit gleichem TS-Gehalt, je nach vorliegendem Gärproduktspektrum, um bis zu 10 % unterscheiden.

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

$$TS_k = TS_n + (1,05 - 0,059 \text{ pH}) \text{ NFS} + 0,08 \text{ MS} + 0,77 \text{ PD} + 0,87 \text{ BD} + 1,00 \text{ AA} \text{ [g kg}^{-1} \text{ FM]}$$

Darin bedeuten:

- NFS = Summe der Gehalte an niederen Fettsäuren (C₂...C₆)
- MS = Gehalt an Milchsäure
- PD = Gehalt an 1,2-Propandiol
- BD = Gehalt an 2,3-Butandiol
- AA = Summe der Gehalte an anderen Alkoholen (C₂...C₄)

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 Grünfütter: Entstehende Fehler und Möglichkeiten der Korrektur. Übers. Tierernährung 23 (1995), S. 189-214
- [6] *Weißbach, F., und C. Strubelt*: Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen. Landtechnik 63 (2008), H. 2, S. 82-83