

Die Qualität von Faseranalysen und Untersuchungen im Umfeld von Biogasanlagen

G. Henkelmann¹, K. Fischer-Kaiser¹

Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Abteilung Qualitätssicherung und Untersuchungswesen, Freising-Weihenstephan

1. Einleitung

Die Bioenergie hat in den vergangenen Jahren einen enormen Aufschwung genommen. Dabei sind die Laboranalysen für die Prozessbeurteilung, -stabilität und -steuerung von Biogasanlagen von großer Bedeutung. Im Umfeld der Biogasdienstleister werden dem Betreiber einer Anlage zahlreiche Analyseverfahren angeboten, mit denen eine Biogasanlage vom Substrat bis zum verkehrsfähigen Gärrest begleitet werden kann. Viele dieser Labormethoden entstammen jedoch Bereichen, die mit der Bioenergie zunächst wenig gemeinsam haben. So werden für Untersuchungen von Einsatzstoffen (Substraten) oft Verfahren aus der Futtermitteluntersuchung übernommen, die zur Beurteilung der organischen Substanz im Prozess- und Gärprodukt dienen sollen. Insbesondere die Faseranalytik nach „Weender“ und die „erweiterte Weender“ Analytik nach van Soest werden bei Laboren beauftragt, die Analysen für die Einsatzstoffe und die Prozessbeurteilung im Umfeld von Biogasanlagen anbieten.

Dabei stammt die sog. „Weender Futtermittelanalytik“ aus dem Jahr 1860 und wurde von Wilhelm Henneberg und Friedrich Strohmann in Göttingen entwickelt (Lehmann, F. 1890). Sie ist ein Standardverfahren zur Ermittlung der Inhaltsstoffe von Futtermitteln. Die Methode bestimmt Rohasche, Rohfaser, Rohprotein, Rohfett und berechnet alles, was nicht analytisch erfassbar ist, zu den sog. stickstofffreien Extraktstoffen.

2. Die Rohfaseranalytik nach „Weender“

Rohfasern sind Pflanzenbestandteile, die in der Tierernährung teilweise abgebaut und in Energie umgesetzt werden können. Analog wird erwartet, dass die Fasern in einer Biogasanlage zu Methangas metabolisiert werden können. Doch ist der Verdauungstrakt eines Rindes nicht analog aufgebaut wie ein Biogasfermenter. Anders als Stärke oder Zucker bestehen Rohfasern wie Cellulose zwar auch aus Polysacchariden, sie sind allerdings während der kurzen Verweilzeit

in einer Biogasanlage nur schwer aufzuschließen. Sie stellen damit eher ein Problem für den Prozess dar, da die Hydrolyse als erster Schritt sehr zeit- und energieaufwändig ist, und die Fasern am Ende der Gärzeit im Reaktor oft noch nicht abgebaut in den Gärresten vorhanden sind. Je geringer der Faseranteil insgesamt, desto besser läuft die Methanproduktion. Zusätzlich gibt die Faseranalyse Auskunft über die Qualität, die die Gärreste nach dem Endlager für die Ausbringung auf ein Feld noch haben (Bauer, J.; Henkelmann G. et al. (2011)). Je größer der Anteil an Fasern, die noch immer hohe Anteile von langsam abbaubarem Kohlenstoff enthalten, desto größer ist die Qualität der nachhaltigen Düngewirkung, da im Gärrest sehr viel Stickstoff enthalten ist und mit den Faseranteilen das optimale Kohlenstoff-zu-Stickstoff-Verhältnis im Boden geschaffen wird, um die Bodenfruchtbarkeit und die Humusneubildung durch Bodenbakterien zu erhöhen.

Analytisch beinhalten diese Faserfraktionen die Cellulosen, Hemizellulose und die Lignine (siehe Abbildung 1). Idealerweise sollen aber die Analysen zur Beurteilung der Vergärbarkeit zu Methan aus den Einsatzstoffen (Substraten) dienen. Der Rohfaserwert ist dazu jedoch kaum geeignet.

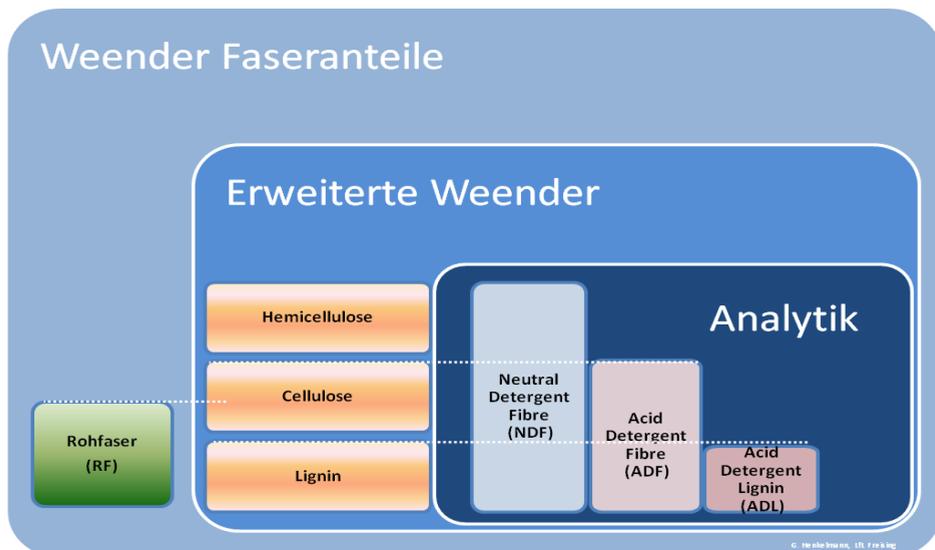


Abb. 1: Die Weender Futtermittelanalytik berücksichtigte ursprünglich nur die Rohfasern. Die erweiterte Weender Analytik NDF, ADF und ADL

3. Die Faseranalytik „Erweiterte Weender“

Die erweiterte Weender Analyse (auch Detergenzien-Analyse der Zellwandbestandteile) stellt eine Erweiterung der Weender Futtermittelanalyse zur Untersuchung von Futtermitteln dar und wurde erstmals im Jahre 1967 von van Soest und Wine publiziert. Hiermit hatte man zum ersten Mal eine Methode, um die Fraktion der unlöslichen Fasern (insoluble dietary fibre) aus den Zellwänden von Pflanzen zu isolieren und entsprechend ihrer Löslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu unterscheiden. Allerdings war die unterschiedliche Löslichkeit in einer Detergenzienlösung und in schwacher und starker Schwefelsäure nicht dazu gedacht, etwas über das Verhalten im Rindermagen auszusagen und sie ist noch nicht einmal ansatzweise dazu geeignet, etwas über die bakterielle oder enzymatische Vergärbarkeit in einem Biogasreaktor abzuleiten.

Der Biogasbereich verwendet hier also Parameter, die keinerlei Korrelation zu den tatsächlichen Vorgängen im Fermenter aufweisen und mit der Hydrolyse, Vergärung oder Methangasproduktion kaum einen Zusammenhang haben. Versuche, die Parameter der „Erweiterten Weender“ Analytik mit der Energieausbeute oder der Methangasproduktion zu korrelieren zeigten bisher wenig gute Ergebnisse.

4. Ringversuche der LfL

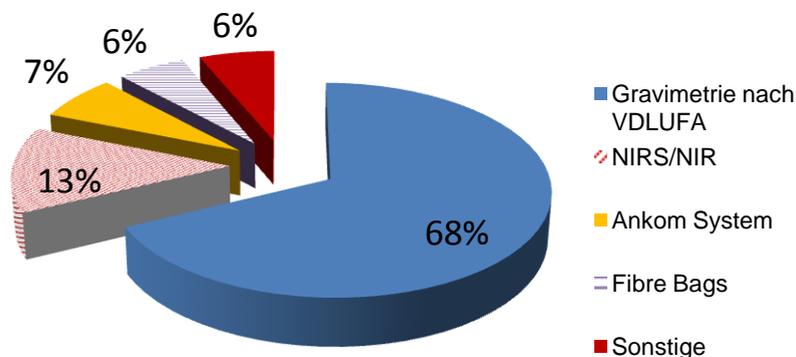
Grundlage für die Einführung eines Ringversuchswesens an der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) war eine im Jahr 2008 von der LfL bayernweit durchgeführte Bedarfsanalyse. Diese hatte gezeigt, dass häufig nur geringe Erkenntnisse über die Qualität der im Biogasbereich notwendigen Analytik und hohe Unsicherheiten bezüglich wesentlicher Schlüsselparameter im Biogasbereich vorliegen. Siehe auch Henkelmann, G.; Meyer zu Köcker, K. et al. (2011). Daher wurden an die Teilnehmer der Ringversuche unterschiedliche Matrices, z.B. Einsatzstoffe, Fermenterinhalt, Gärreste und mit Carbonsäuren dotierter Fermenterinhalt verschickt. Jeder Ringversuchsteilnehmer konnte selbst wählen, welche Untersuchungen und Methoden er innerhalb einer Ringversuchsgruppe durchführen wollte. Siehe: Meyer zu Köcker, K.; Henkelmann, G. (2011). Eine erfolgreiche Teilnahme wird mit einem Eintrag in der Broschüre „Labordienstleistungen für Biogasanlagen“ belohnt. Die Liste ist auf der Internet-Homepage des „Biogas-Forum-Bayern“ zum Download verfügbar.

Diese Ringversuche werden von den Laboren sehr gut angenommen, denn sie dienen dazu, die laboreigenen Methoden zu prüfen, zu optimieren und die Qualität der Laboranalytik nachhaltig zu verbessern.

Dazu kommt, dass es für viele der zur Beurteilung des Fermentationsprozesses relevanten Messgrößen keine allgemein anerkannten Methoden oder DIN-Normen gibt. Durch die Auswertung der verwendeten Analytik soll nun versucht werden, über die Qualität der eingesetzten Methoden die Besten herauszufiltern und letztendlich diese dann zu empfehlen. Siehe auch Henkelmann, G.; Fischer, K. et al. (2013).

5. Ergebnisse

Anhand großer Analysenzahlen in den unterschiedlichen Laboren mit unterschiedlichen Methoden zeigt sich, dass die Faseranalytik häufig nach den Faseranalysen der VDLUFA, Methodenband III, Futtermittel (1976) durchgeführt wurden. Diese Methoden wurden jedoch ursprünglich für die Untersuchung der Futtermittel für Wiederkäuer entwickelt oder entstammen den Ballaststoffanalysen der Lebensmitteluntersuchung. Ein Überblick über die in den Laboren für die Vergleichsuntersuchungen eingesetzten Methoden ist in der Abbildung 2 dargestellt. Nahezu 70 % der untersuchenden Labore verwenden bei den insgesamt 333 in den LfL-Ringversuchen durchgeführten Faseranalysen die VDLUFA Methode.



n=333 Untersuchungen
(Mais- und Grassilage)

Abb. 2: Die im Faserbereich verwendeten Methoden zur Faserbestimmung (Ergebnisse aus 333 Einzeluntersuchungen)

Dies zeigt den hohen Stellenwert, den die VDLUFA im Bereich der landwirtschaftlichen Untersuchungslabore genießt. Gerade im relativ jungen Bioenergiebereich birgt dies jedoch auch eine Verpflichtung, geeignete Methoden in den Methodensammlungen zu empfehlen, die speziell für die Anwendungen in diesem Bereich, z.B. für Fermenterinhalt und Gärreste, geeignet sind.

Beispielhaft sei hier die Untersuchung der Lignin-Fasern (ADL) aus dem Ringversuch 4 dargestellt. Die Relative Vergleichsstandardabweichung war mit über 30 sehr hoch. Der Parameter ADL kann mit der herkömmlichen gravimetrischen Methode nur unzureichend geprüft und eine solche Untersuchung nicht sinnvoll interpretiert werden. Denn gerade ein nicht verdaulicher bzw. nicht vergärbare Anteil von Lignin wäre möglicherweise ein guter Hinweis für unvermeidliche Methanverluste im Prozess, ist aber wegen der schlechten Vergleichsstandardabweichungen nicht brauchbar. In der folgenden Abbildung sind die verwendeten Methoden und die Ergebnisse beispielhaft dargestellt.

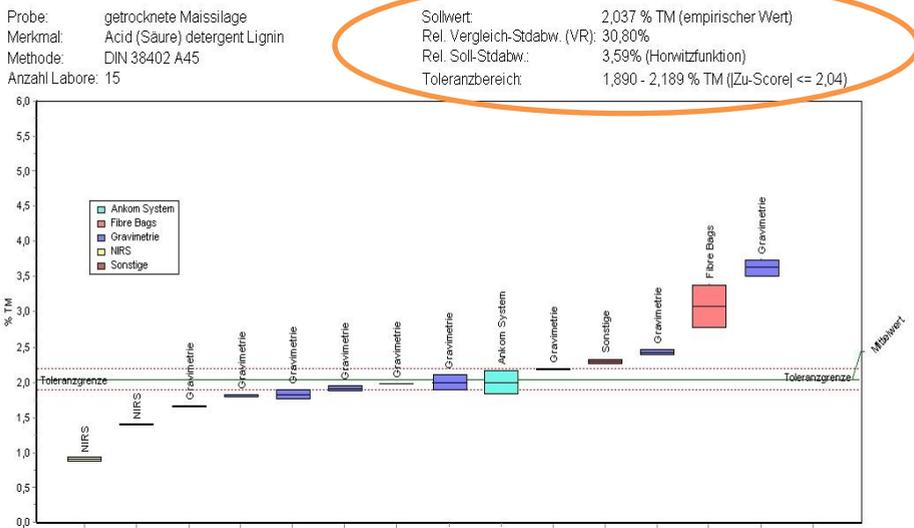


Abb. 3: Die im Faserbereich verwendete Ligninbestimmung (Säure-Detergentien-Lignin = ADL) beispielhaft im Ringversuch Nr. 4

In einigen Fällen wird der Toleranzbereich, der zwischen 1,89 % und 2,19 % lag, deutlich über- oder unterschritten. Betrachtet man nun die relativen Standardabweichungen der letzten Ringversuche bei Fasern, so ist deutlich zu sehen, dass gerade die Lignin-Untersuchungen (ADL) immer sehr schlecht abschnitten.

Im Durchschnitt lagen die relativen Standardabweichungen für die einzelnen Untersuchungen z.B. bei NDF bei 10,4%, die ADF-Untersuchungen bei 7,0% und die ADL-Untersuchungen bei 25,2.

Tabelle 1: Rel. Vergleichsstandardabweichungen in den Ringversuchen von 2009 bis 2013

Ringversuch	Nr.1	Nr. 2	Nr. 3	Nr.4	Nr. 5	Nr. 6
NDF	11,28	4,77	26,76	6,53	5,53	7,49
ADF	4,43	8,43	7,80	8,60	5,38	7,19
ADL	23,83	25,12	17,23	30,80	27,17	26,89

Daran ist zu sehen, dass es hier im Bereich der Faseranalytik, insbesondere für die Erzeugung von Biogas aus Biomasse, ein starkes Verbesserungspotential gibt. Zudem sollten für den Bereich der Bioenergie zunehmend neue Methoden eingeführt werden, die die tatsächlichen Verhältnisse der Inhaltsstoffe Cellulose, Hemizellulose und Lignin besser abbilden und die Ergebnisse besser nutzbar machen. Erste Ansätze mit enzymatischem Abbau z.B. über die „Enzymlösliche organische Substanz ELOS, z.B. nach Stadler, B.; Henkelmann, G. (2012) oder der moderne Ansatz zur Zerlegung der Polysaccharide und der folgenden Analytik der Monomeren sind bereits in der Literatur beschrieben worden. Diese sollten weiterentwickelt, validiert und in die VDLUFA-Methodensammlung aufgenommen werden.

6. Zusammenfassung

Die Laboranalytik bietet dem Betreiber einer Biogasanlage zahlreiche Analysenverfahren, mit denen seine Anlage vom Substrat bis zum verkehrsfähigen Gärrest begleitet werden kann. In welchem Umfang und mit welcher Frequenz diese Parameter untersucht werden sollen, liegt im Ermessen des Anlagenbetreibers und ist abhängig von der Technik, der Auslastung und dem Betriebszustand einer solchen Anlage. Siehe auch Fischer, K.; G. Henkelmann (2013).

So kann sich ein Betreiber im störungsfreien Routinebetrieb sicherlich mit wenigen Routinemessungen ein Bild über den Zustand seiner Anlage verschaffen. Er benötigt jedoch intensive und schnelle Unterstützung mit Messergebnissen, wenn der Biogasprozess gestört ist, die Methanproduktion zurückgeht oder ein Wechsel im Einsatzstoff erfolgen soll. Wenn auch die Rohfaseranalytik bei Futtermitteln in reinen Futtermittellaboren ganz gut funktioniert, so ist es fraglich, welchen Nutzen man wirklich aus den Untersuchungsergebnissen für den Biogas-Fermentationsprozess ziehen kann. Denn ein Zusammenhang mit der Biogasproduktion ist nicht nachweisbar. Darüber hinaus zeigte sich in den Vergleichsmessungen, die im Bereich der Biogasproduktion durchgeführt wurden, dass die Ergebnisse der Faseranalysen insgesamt von schlechter Qualität und ungenügender Vergleichbarkeit waren. Dies liegt einerseits an den Einsatzstoffen, die oft von schlechterer Qualität sind als wenn sie als Futtermittel eingesetzt würden, andererseits an der oft veränderten Probenvorbereitung oder an der zu untersuchenden Matrix. Leider werden im Bioenergiebereich sehr häufig Methoden „zweckentfremdet“ verwendet, da es eine „echte“ Biogasanalytik noch nicht gibt. So wurden auch die ursprünglichen Methoden Rohfaser, NDF, ADF und ADL für Wiederkäuer-Futtermittel, aber nicht für Gülle, Fermenterinhalte und Gärreste konzipiert. Sie sind daher auch nicht für Prozessaussagen geeignet und können auch kaum zur Berechnung und zur Interpretation von Methanausbeuten, Energie- oder Restgaspotentialen herangezogen werden.

7. Weiterführende Literatur

- Bauer, J.; Henkelmann G. (2011), Biogastechnologie zur umweltverträglichen Flüssigmistverwertung und Energiegewinnung in Wasserschutzgebieten; Tagungsband zur internationalen Tagung in Aulendorf; 17.-18.10.2011 Kloster Reute
- Biogas Forum Bayern, Internetseite der Arbeitsgemeinschaft Landtechnik und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V. Vöttinger Str. 36, Freising und der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft, <http://www.biogas-forum-bayern.de/>
- Fischer, K.; G. Henkelmann (2013), Poster zur 22. BIOGAS Jahrestagung und Fachmesse vom 29.- 31.01.2013 in Leipzig, „Analysequalität von Steuerungsparametern im Biogasprozess“
- Henkelmann, G.; Fischer, K. et al. (2013); Joule, „Die Unterschiede werden kleiner – Ergebnisse der Biogas-Ringversuche nähern sich weiter an“, Joule Heft 4 2013 (Juli/August 2013)
- Henkelmann G., Meyer zu Köcker, K.; Götz, J.; Beck, J. (2011), Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses und Motivation, Voraussetzung und Möglichkeiten für die Prozessüberwachung, Tagung: „Gülle 11“ - Gülledüngung und Gärrestdüngung auf Grünland am Landwirtschaftlichen Zentrum, Baden Württemberg, Tagungsband 2011
- Lehmann, F. (1890); Wilhelm Henneberg, Journal für Landwirtschaft, Bd. 38, S. 503-546 (m. Bild u. Schriftenverzeichnis), Neuauflage v. Franz
- Meyer zu Köcker, K.; Henkelmann G. (2011), Ringversuche für Laboranalytik – der Weg zur Qualität, Biogas Journal, Heft 1 (2011) Seite 85 bis 88
- Stadler, B.; Henkelmann, G. (2012): „Moderne Analytik von ELOS in pflanzlichen Rohstoffen im Bioenergie und Futtermittelbereich“; VDLUFA Schriftenreihe Band 67 Kongressband zur Tagung 2012 in Passau, ISBN 978-3-941273-13-9, Seite 855-864
- Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) (1976), VDLUFA-Methodenbuch, Bd. III, Futtermittel, „Die chemische Untersuchung von Futtermitteln“ 3. Auflage 3, 1976 und (1.-7. Ergänzungslieferung), VDLUFA-Verlag, Darmstadt