

Universität Karlsruhe
Institut für Wasser und Gewässerentwicklung (IWG)
Bereich Siedlungswasserwirtschaft und Wassergütewirtschaft

Marina Bekker

Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von
spezifischen organischen Stoffen

Universität Karlsruhe (TH)
Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe
Schriftenreihe SWW – Band 125– Karlsruhe 2007

Dissertation genehmigt von der
Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften

Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)
2007

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. E.h. Hermann H. Hahn, Ph.D, Karlsruhe
Korreferent: Prof. Dr. Thomas Jungbluth, Hohenheim

Bekker, Marina

Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von spezifischen organischen Stoffen
Karlsruhe: Universität Karlsruhe – Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe, 2007
(Schriftenreihe SWW – Band 125)
Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2007
ISBN 978-3-9809383-8-9

ISBN 978-3-9809383-8-9

Alle Rechte vorbehalten

Satz: Institut für Wasser und Gewässerentwicklung
Bereich Siedlungswasserwirtschaft
Universität Karlsruhe (TH)

Druck: E&B printware, Digital- und Schnelldruck GmbH, 76131 Karlsruhe
Printed in Germany

Vorwort des Herausgebers

Die Biogasproduktion aus organischen Reststoffen, also der „anaerobe Abbau“ ist ein heute viel diskutiertes Thema, sowohl in Fachkreisen, als auch in der interessierten Öffentlichkeit. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund der Entwicklung neuer Konzepte in der Sicherung der Energieversorgung zu erklären. Es geht vorrangig um den gewichtigen Bereich der „erneuerbaren Energien“ und dabei spielt das Biogas eine sehr wichtige Rolle. Die Erzeugung von Biogas bedeutet i.d.R. Umwandlung organischen Materials in das hochenergetische Methangas, das dann im Energiekonzept, vor allem unter den Stichworten „Energimix“ und „dezentrale Energieversorgung“ eine wichtige Rolle spielen kann.

Diese Art der Biogasproduktion ist seit der sehr weitgehenden Verbreitung der Schlammfermentation oder Schlammfäulung in der Abwassertechnik in der Mitte des vergangenen Jahrhunderts ein Standardverfahren zur Rückgewinnung der Energie bei der Abwasserreinigung. Seitdem sind mit den Folgen aus dem neu konzipierten Abfall- und Kreislaufwirtschaftsgesetz noch mehr „Angebote“ im Hinblick auf nutzbare, organische Sekundärrohstoffe, die in dieser Form verwertbar wären, zu verzeichnen. Es ist also nur konsequent oder logisch, nach der „Behandelbarkeit“ unterschiedlicher Fraktionen solcher organischer Reststoffe zu fragen, bevor eine Biogasnutzung mit z.B. klassischen Substraten wie Klärschlamm oder dergleichen geplant wird. - Genauer gesagt interessiert es, wie schnell eine Umwandlung von statten geht und wieviel Biogas zu erwarten ist und dies in Abhängigkeit von den Eigenschaften und Mengen der zugegebenen Sekundärstoffe. Dieser Aufgabe hat sich die Autorin der vorliegenden Dissertationsschrift verschrieben. Sie beantwortet diese auf der Grundlage experimenteller Untersuchungen und verwendet dafür von ihr selbst entwickelte oder bestehende und von ihr modifizierte Fermentationsversuche – als Batchversuche -, um die Fragen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Umsatzprodukte zu klären.

Für den an praktisch einsetzbaren Ergebnissen interessierten Leser ist die Darstellung der Bilanzierungen, mit der die Autorin ihre Arbeit zusammenfasst von größtem Interesse. Es geht um die Vorhersage der Abbauvorgänge, z.B. ableitbar aus der Gasproduktion, und dies auf der Grundlage verschiedener Berechnungsansätze, und der zu erwartenden oder erhofften oder auch erforderlichen Korrespondenz mit den Messwerten. Als wichtiges Ergebnis kann man festhalten, dass es mittels Frau Bekkers Erkenntnissen nun möglich ist, die für einen anaeroben Umwandlungsprozess interessierenden organischen Stoffe so zu klassifizieren und zu charakterisieren, dass damit eine Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit möglich wird. Und dies kann mittels der Bestimmung der biochemischen Zusammensetzung deutlich schneller durchgeführt werden als auf der Grundlage des traditionellen Gärtests. Eine weitere Beschleunigung ist möglich, so die Autorin, wenn man die sog. Futterwerttabellen der Deutschen Landwirtschaftlichen Gesellschaft verwendet; sie hat deren Brauchbarkeit für diesen Zweck gezeigt. – Man kann der Autorin, vor allem aber auch dem Fachgebiet der Biogastechnik nur wünschen, dass diese Schrift weite Verbreitung findet.

Karlsruhe, im September 2007

H.H. Hahn

Kurzfassung

In Rahmen dieser Forschungsarbeit wird die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit bzw. Vergärbarkeit von organischen Substraten mittels der quantitativen Bestimmung biochemischer Stoffzusammensetzung durchgeführt. Als Basis der experimentellen Untersuchungen dienen die Substrate Bierhefe, Biotreber, Kantinenabfälle, Kartoffelschalen, Melasseschnitzel und Weintrester, welche die wichtigsten biochemischen Stoffgruppen beinhalten. Zur Ermittlung der biochemischen Zusammensetzung werden geeignete chemisch-physikalische Analysemethoden aus der Lebensmittel- und Futtermittelanalytik herangezogen, da sich die Bestimmung der Summenparameter TS, oTS und CSB als nicht ausreichend erwiesen hat.

Es werden biochemische Stoffgruppen determiniert, wie strukturarme und strukturreiche Kohlenhydrate, Proteine, Fette und Lignin, die die wesentlichen Bestandteile der organischen Substrate darstellen. Sie werden - unter Berücksichtigung ihrer unterschiedlichen anaeroben Abbaubarkeit - zur Charakterisierung der untersuchten Substrate herangezogen. Ein modifizierter Gärtest in Anlehnung an DIN 38414-S8 (1985) wird als experimentelle Grundlage zur Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von organischen Substraten eingesetzt. Dabei wird zunächst die anaerobe Abbaubarkeit der einzelnen Stoffgruppen wie strukturarme und strukturreiche Kohlenhydrate, Proteine und Fette ermittelt und anschließend die gesamte anaerobe Abbaubarkeit für jedes der untersuchten Substrate bestimmt.

Auf der Basis der ermittelten Ergebnisse dieser Tests ließ sich die anaerobe Abbaubarkeit der ausgewählten Substrate, die aufgrund ihrer biochemischen Zusammensetzung bestimmt wird, durch die experimentellen Untersuchungen entsprechend den Gärtests verifizieren. Die Kriterien für die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit werden aufgrund der erzielten experimentellen Ergebnisse und theoretischer Analyse der anaeroben Abbaubarkeit der biochemischen Stoffgruppen formuliert und in Form eines ternären Diagramms graphisch zusammengefasst. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Klassifizierung organischer Materialien bezüglich der anaeroben Abbaubarkeit ermöglicht eine einfache und schnelle Charakterisierung unterschiedlicher Substrate bzw. Co-Substrate, da die Bestimmung der biochemischen Zusammensetzung deutlich schneller als die Durchführung eines Gärtests in Anlehnung an DIN 38414-S8 (1985) erfolgt.

Abstract

This paper describes the characterization of anaerobic biodegradability in organic substrates determined using quantitative biochemical composition of organic matter. As a basis for the physical experiments, substrates are provided barm (brewer's yeast), draff (spent grains), canteen waste, potato peelings, molasses chips and wine marc (skins of pressed grapes) which contain the most important biochemical classes of substances. To identify the biochemical composition, chemical-physical methods of analysis from food and feeding material are referred to because the identification of solids (TS), volatile solids (oTS) and COD (CSB) was not sufficiently evident.

Biochemical classes of substances are determined, such as structurally small and large carbohydrates, proteins, fat and lignin, which describe the essential elements of organic substrates. In consideration of their differing anaerobic biodegradability, they will be checked for characterization of the examined substrates. A modified fermentation test based on DIN 38414-S8 (1985) is used as the experimental basis for the characterization of anaerobic biodegradability in organic substrates. The anaerobic biodegradability of several classes of substances, such as structurally small and large carbohydrates, proteins and fat was determined first, followed by the total anaerobic biodegradability of all analyzed substrates. Based on the results of these tests, it was possible to validate the anaerobic degradation of the selected substrates, which as a result of their composition of organic matter, is verified through experimental fermentation tests.

The criteria for the characterization of anaerobic biodegradability according to experimental results and theoretical analysis of the anaerobic biodegradability of biochemical classes of substances are described and graphically summarized in the form of a ternary diagram. The classification of organic materials respective to anaerobic biodegradability, which is pictured in the context of this work, offers a simple and fast characterization of different substrates and respective co-substrates because determination of the biochemical composition of organic matter is explicitly faster than the execution of a fermentation test in accordance with DIN 38414-S8 (1985).

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	18
1.1	Aufgabenstellung	19
2	GRUNDLAGEN UND LITERATURÜBERSICHT	20
2.1	Biochemische Zusammensetzung der organischen Stoffe	22
2.1.1	Kohlenhydrate	22
2.1.2	Lignin sowie Lignocellulosekomplex	25
2.1.3	Proteine	27
2.1.4	Fette	28
2.2	Grundlagen der biochemischen Abbauprozesse	29
2.2.1	Anaerober Abbau von strukturarmen Kohlenhydraten	29
2.2.1.1	Hydrolyse strukturarmer Kohlenhydrate	30
2.2.1.2	Versäuerung von Zuckern	31
2.2.1.3	Acetogenese von organischen Säuren und Methanogenese	32
2.2.2	Anaerober Abbau von strukturreichen Kohlenhydraten	33
2.2.2.1	Hydrolyse von strukturreichen Kohlenhydraten	34
2.2.2.2	Versäuerung von Zuckern	35
2.2.2.3	Acetogenese und Methanogenese	35
2.2.3	Anaerober Abbau von Proteinen	35
2.2.3.1	Hydrolyse von Proteinen	35
2.2.3.2	Versäuerung von Aminosäuren	36
2.2.3.3	Acetogenese und Methanogenese beim Proteinabbau	37
2.2.4	Anaerober Abbau von Fetten	38
2.2.4.1	Hydrolyse der Fette	38
2.2.4.2	Versäuerung der langkettigen Fettsäuren, Glycerinen	38
2.2.4.3	Acetogenese der längerkettiger Fettsäuren und Methanogenese	39
2.3	Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von organischen Stoffen	39
2.3.1	Abbaubarkeit von organischen Stoffen und Einflussfaktoren auf den anaeroben Abbauprozess	39
2.3.2	Biologische Methoden zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit	43
2.3.3	Chemische, physikalische sowie enzymatische Methoden zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit	48
2.3.4	Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von organischen Stoffen aufgrund ihrer biochemischen Zusammensetzung	51
2.4	Berechnung des theoretischen Biogaspotentials	53
2.4.1	Stöchiometrische Berechnung des Biogaspotentials der einzelnen biochemischen Stoffgruppen	53
2.4.2	Berechnung des Biogaspotentials organischer Substrate anhand ihrer stofflichen Zusammensetzung	55
2.4.3	Berechnung des Biogaspotential organischer Substrate anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes	56
3	MATERIAL UND METHODEN	59
3.1	Analytik	59
3.1.1	Feststoffanalytik	59
3.1.1.1	Trockensubstanzgehalt	59
3.1.1.2	Organischer Trockensubstanzgehalt	59
3.1.1.3	Partikulärer chemischer Sauerstoffbedarf	59
3.1.1.4	Organischer Stickstoffgehalt	59

3.1.1.5	Organischer Kohlenstoffgehalt	60
3.1.1.6	Cellulose, Hemicellulosen- und Ligningehalt	60
3.1.1.7	Mono-, Di- und Polysaccharidgehalt	61
3.1.1.8	Fettgehalt	61
3.1.2	Prozesswasseranalytik	62
3.1.2.1	Gelöster chemischer Sauerstoffbedarf	62
3.1.2.2	Gesamte organische Säuren	62
3.1.2.3	Proteingehalt nach Lowry	62
3.1.2.4	Gelöster Kohlenhydratgehalt	63
3.2	Bestimmung der Biogaszusammensetzung	63
3.3	Berechnungsgrundlagen	63
3.3.1	Umrechnung des Proteingehaltes aus dem organischen Stickstoff für Feststoffproben	63
3.3.2	Berechnung der Beschickungsmenge eines Substrates	63
3.3.3	Umrechnung des gebildeten Biogasvolumens in normiertes Volumen	64
3.3.4	Berechnung der spezifischen Biogasbildung	65
3.3.5	Berechnung des Abbaugrades	65
3.3.6	Die Biogasbilanzierung über den abgebauten CSB	66
3.4	Experimentelle Untersuchungen	67
3.4.1	Aufbau der labortechnischen Vergärungsanlage	67
3.4.2	Probenaufbereitung der Gärreste	69
4	ERGEBNISSE	71
4.1	Charakterisierung der Substrate	71
4.1.1	Summenparameter	71
4.1.2	Gelöste Phase	72
4.1.3	Quantitative Aufteilung der biochemischen Stoffgruppen in oTS	72
4.1.4	Charakterisierung der Substrate bezüglich ihrer Vergärbarkeit	75
4.1.5	Theoretisch berechnetes Biogaspotential aufgrund der biochemischen Zusammensetzung	79
4.1.6	Theoretisches Biogaspotential anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes	79
4.1.7	Berechnetes Biogaspotential aufgrund der in dieser Arbeit gemessenen Abbaugrade der einzelnen Stoffgruppen	80
4.2	Abbauverhalten der organischen Stoffgruppen	80
4.2.1	Kohlenhydratgruppe	81
4.2.1.1	Mono- und Disaccharide	81
4.2.1.2	Strukturarme Polysaccharide	81
4.2.1.3	Hemicellulosen	83
4.2.1.4	Cellulose	84
4.2.2	Proteine	85
4.2.3	Fette	87
4.3	Abbauverlauf der organischen Trockensubstanz	89
4.4	Charakterisierung des Prozesswassers (Filtrates)	91
4.4.1	Gesamte organische Säuren	91
4.4.2	Proteinkonzentration	93
4.4.3	Kohlenhydratkonzentration	95
4.5	Biogasproduktion der untersuchten Substrate	97
4.5.1	Biogasproduktion	97
4.5.2	Spezifische Biogasproduktion	99
4.5.3	Biogaszusammensetzung	100
4.6	Biogasbilanzierung über den abgebauten chemischen Sauerstoffbedarf	102

5	DISKUSSION	104
5.1	Einfluss der biochemischen Substratzusammensetzung auf den anaeroben Abbauverlauf und -grad	104
5.2	Einfluss der biochemischen Substratzusammensetzung auf die spezifische Biogasproduktion, die Biogaszusammensetzung und den Biogasproduktionsverlauf	106
5.3	Vergleich der berechneten und gemessenen Werte der spezifischen Biogasproduktion und des Methangehaltes	108
6	ZUSAMMENFASSUNG	111
7	LITERATURVERZEICHNIS	116
8	ANHANG	124
	SCHRIFTENREIHE SWW - KARLSRUHE	128

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1:	Phenylpropanderivate als Ligninbausteine [Jeroch et al., 1993]	25
Abb. 2.2:	Aufbau des Lignocellulosekomplexes [Loll, 2002]	26
Abb. 2.3:	Chemische Struktur eines typischen Fettes [Jeroch et al., 1993]	28
Abb. 2.4:	Schema des anaeroben Abbaus strukturarmer Kohlenhydrate [ATV Arbeitsbericht, 1994]	30
Abb. 2.5:	Zusammenfassende Übersicht über Verlauf und Abbauprodukte der wichtigsten Glucosegärungen [Schlegel, 1992]	31
Abb. 2.6:	Säureabbau durch die β -Oxidation [Spies, 1986]	32
Abb. 2.7:	Anaerober Abbau von strukturreichen Kohlenhydraten [ATV Arbeitsbericht, 1994]	34
Abb. 2.8:	Anaerober Abbau von Proteinen [ATV Arbeitsbericht, 1994]	36
Abb. 2.9:	Schema anaeroben Abbaus von Fetten [ATV Arbeitsbericht, 1994]	38
Abb. 2.10:	Abbaubarkeit von organischen Stoffen [Ottow, 1997]	40
Abb. 2.11:	Aufbauapparatur des manometrischen Messverfahrens zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit [DIN EN ISO 11734, 1998]	44
Abb. 2.12:	Schematische Darstellung typischer Biogasbildungskurven von Stoffen unterschiedlicher anaeroben Abbaubarkeit [VDI Richtlinie 4630, 2006]	45
Abb. 2.13:	Aufbau der Apparatur des Gärtests nach DIN 38414-8, 1985	46
Abb. 2.14:	Kolbenprober des Hohenheimen Biogasertragstests [Helffrich und Oechsner, 2003]	47
Abb. 2.15:	Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffbedarf zur Oxidation von 1g Kohlenstoff zu CO_2 und der Oxidationszahl der organischen Verbindungen [Spies, 1986 (2); Kapp, 1991]	58
Abb. 3.1:	Biogasbilanzierung über den abgebauten CSB [Kroiss, 1985]	66
Abb. 3.2:	Photo der laboratorischen Versuchsanlage	67
Abb. 3.3:	Schema der Versuchsanlage	68
Abb. 3.4:	Schematische Darstellung der Probenvorbereitung von Gärresten	69
Abb. 4.1:	Verteilung der biochemischen Stoffgruppen der untersuchten Substrate	73
Abb. 4.2:	Verteilung der Kohlenhydratgruppe in den untersuchten Substraten	74
Abb. 4.3:	Charakterisierung der Substrate bezüglich ihrer Vergärbarkeit	76
Abb. 4.4:	Gehalt des Kohlenhydrat-Lignin-Komplexes	77
Abb. 4.5:	Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Bierhefe ...	81
Abb. 4.6:	Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Biertreber .	81
Abb. 4.7:	Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen	82
Abb. 4.8:	Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen	82
Abb. 4.9:	Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln	83
Abb. 4.10:	Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Weintrester	83
Abb. 4.11:	Gehalt der Hemicellulosen im Vergärungsversuch mit Biertreber	84
Abb. 4.12:	Gehalt der Hemicellulosen im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln	84
Abb. 4.13:	Gehalt der Cellulose im Vergärungsversuch mit Biertreber	84
Abb. 4.14:	Gehalt der Cellulose im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen	84
Abb. 4.15:	Gehalt der Cellulose im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln	85
Abb. 4.16:	Gehalt der Cellulose im Vergärungsversuch mit Weintrester	85

Abb. 4.17: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Bierhefe	86
Abb. 4.18: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Biertreber	86
Abb. 4.19: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen	86
Abb. 4.20: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen	86
Abb. 4.21: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln	87
Abb. 4.22: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Weintrester	87
Abb. 4.23: Fettgehalt im Vergärungsversuch mit Biertreber	88
Abb. 4.24: Fettgehalt im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen	88
Abb. 4.25: Fettgehalt im Vergärungsversuch mit Weintrester.....	84
Abb. 4.26: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Bierhefe.....	89
Abb. 4.27: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Biertreber	89
Abb. 4.28: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen ..	90
Abb. 4.29: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen	90
Abb. 4.30: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln ..	90
Abb. 4.31: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Weintrester.....	90
Abb. 4.32: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Bierhefe.....	91
Abb. 4.33: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Biertreber	91
Abb. 4.34: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen	92
Abb. 4.35: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen	92
Abb. 4.36: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln.....	93
Abb. 4.37: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Weintrester.....	93
Abb. 4.38: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Bierhefe.....	94
Abb. 4.39: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Biertreber	94
Abb. 4.40: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen	94
Abb. 4.41: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen	94
Abb. 4.42: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln	95
Abb. 4.43: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Weintrester	95
Abb. 4.44: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Bierhefe ..	95
Abb. 4.45: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Biertreber	95
Abb. 4.46: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen	96
Abb. 4.47: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln	96
Abb. 4.48: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Weintrester.....	97
Abb. 4.49: Biogasbildung Bierhefe.....	98
Abb. 4.50: Biogasbildung Biertreber	98
Abb. 4.51: Biogasbildung Kantinenabfälle	99
Abb. 4.52: Biogasbildung Kartoffelschalen	99
Abb. 4.53: Biogasbildung Melasseschnitzel.....	99

Abb. 4.54: Biogasbildung Weintrester.....	99
Abb. 4.55: Spezifische Biogasproduktion.....	100
Abb. 4.56: Biogaskomponenten Bierhefe.....	100
Abb. 4.57: Biogaskomponenten Biertreber	100
Abb. 4.58: Biogaskomponenten Kantinenabfälle	101
Abb. 4.59: Biogaskomponenten Kartoffelschalen	101
Abb. 4.60: Biogaskomponenten Melasseschnitzel.....	101
Abb. 4.61: Biogaskomponenten Weintrester.....	101
Abb. 4.62: Biogasbilanzierung anhand des abgebauten CSB	103
Abb. 5.1: Biogasproduktion der Substrate im Verlauf der Gärtests	107
Abb. 5.2: Gemessener und anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes berechneter Biogasertrag	108
Abb. 5.3: Gemessener und anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes theoretisch berechneter Methangehalt	108
Abb. 5.4: Gemessener und anhand der biochemischen Stoffzusammensetzung theoretisch berechneter Biogasertrag.....	109
Abb. 5.5: Gemessener und anhand der biochemischen Stoffzusammensetzung theoretisch berechneter Methangehalt	109
Abb. 5.6: Gemessener und anhand der spezifischen Abbaugrade der Stoffgruppen berechneter Biogasertrag.....	110
Abb. 5.7: Gemessener und anhand der spezifischen Abbaugrade der Stoffgruppen berechneter Methangehalt	110
Abb. 6.1: Klassifikation der Abbaubarkeit von organischen Substraten nach ihrer Stoffzusammensetzung.	112

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	Zur Co-Vergärung geeignete Substrate [Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung, 2004]	21
Tab. 2.2:	Einteilung der strukturarmen Kohlenhydrate [JEROCH et al., 1993; KIRCHGESSNER, 1992]	23
Tab. 2.3:	Die Monomere und Bindungsform der strukturreichen Kohlenhydrate [BUTLER et al., 1973; DEY et al., 1985].....	24
Tab. 2.4:	Wichtige Aminosäuren tierischer und pflanzlicher Proteine [JEROCH et al., 1993; MORTIMER, 2001].....	27
Tab. 2.5:	Übersicht der wichtigsten Fettsäuren in den tierischen und pflanzlichen Fetten [JEROCH et al., 1993]	28
Tab. 2.6:	Bewertung der Merkmale von Fettsäuren [SPIES, 1986]	40
Tab. 2.7:	Einflussparameter auf die anaeroben biologischen Abbauprozesse [LANGHANS, 1999].....	42
Tab. 2.8:	Theoretische Biogaserträge, Methan- und Kohlendioxidgehalte im Biogas [TIDDEN, 2003].....	54
Tab. 2.9:	Biogasertrag und Methangehalt der organischen Stoffgruppen [WEILAND, 2001]	55
Tab. 2.10:	Rohnährstoffgehalte und Verdauungsquotienten der zu untersuchenden Substrate [DLG Futterwerttabellen, 1997]	56
Tab. 4.1:	Gemessene Summenparameter.....	71
Tab. 4.2:	Gelöste CSB-, DOC-, Protein- und Kohlenhydrat-Konzentrationen in den untersuchten Substraten.....	72
Tab. 4.3:	Gehalte der biochemischen Stoffgruppen der untersuchten Substrate	72
Tab. 4.4:	Charakterisierung der Kohlenhydratgruppe.....	73
Tab. 4.5:	Vergleich der nach DIN 38414-S3 gemessenen und aus den biochemischen Stoffgruppen summierten oTS Gehalte der untersuchten Substrate	75
Tab. 4.6:	Charakterisierung der Substrate bezüglich ihrer Vergärbarkeit.....	76
Tab. 4.7:	Quotienten und Gehalte des Kohlenhydrat-Lignin-Komplexes der untersuchten Substrate.....	77
Tab. 4.8:	Theoretisch berechnete Biogas-/Methanerträge und Methangehalte der Substrate anhand der biochemischen Zusammensetzung aus den DLG-Futterwerttabellen	79
Tab. 4.9:	Theoretisch berechnete Biogas-/Methanerträge und Methangehalte anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes	80
Tab. 4.10:	Berechnete Biogas-/Methanerträge und Methangehalte der Substrate anhand der in dieser Arbeit gemessenen Abbaugrade einzelner Stoffgruppen	80
Tab. 4.11:	Biogasbilanzierung anhand des abgebauten CSB	102
Tab. 6.1:	Kriterien für die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit	111
Tab. 6.2:	Zu erwartende Abbaubarkeit und Biogasproduktion einiger organischen Substrate.....	113
Tab. 8.1:	CSB-Werte der festen Phase während der Batch-Versuche.....	124
Tab. 8.2:	Rohnährstoffgehalte und Verdauungsquotienten einiger Substrate [DLG Futterwerttabellen, 1997].....	124
Tab. 8.3:	Gehalte der biochemischen Stoffgruppen einiger Substrate [GIVENS, 1990]	126

Abkürzungsverzeichnis

A.O.A.C.	Association of Official Analytical Chemists
ADF	Säure-Detergentien-Faser
ADL	Säure-Detergentien-Lignin
AG	Abbaugrad
BioAbfV	Bioabfallverordnung
C	Kohlenstoff
Cel	Cellulose
C/L	Cellulose/Lignin-Quotient
CH ₄	Methan
CoA	Coenzym
CO ₂	Kohlendioxid
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CSB _{fest}	Chemischer Sauerstoffbedarf der festen Phase
CSB _{gelöst}	Chemischer Sauerstoffbedarf im Prozesswasser
D	Tag
E _c	Extraktionsfaktor
EEE	Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer-Energien Erneuerbare-Energien-Gesetz vom 29.03.2000
EEE-Novelle	Novelle des Erneuerbare-Energien-Gesetzes vom 02.04.2004
EN ISO	Europäische Normen International Organisation for Standardisation
F	Fett
FM	Feuchtmasse
GB ₂₁	Spezifische Biogasbildung nach 21 Tagen
HAcäq	Essigsäureäquivalent
HCel	Hemicellulosen
HC/L	Hemicellulosen/Lignin-Quotient
H ₂	Wasserstoff
HBT	Hohenheimer Biogasertragstest
KH _{fi}	Gelöste Kohlenhydrate
KHmd	Mono- und Disaccharide
KHp	Strukturarme Polysaccharide

L	Lignin
LAS	Leicht abbaubare Stoffgruppe
M	Masse
m_{Sub}	Masse eines Substrates
MSAS	Mittelmäßig und schwer abbaubare Stoffgruppe
NH_3	Ammoniak
NH_4^+	Ammonium-Ion
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
oTS	Organische Trockensubstanz
oTS _{zu}	Zugegebene organische Trockensubstanz
NDF	Neutral-Detergentien-Faser
NFE	Stickstofffreie Extraktstoffe
NI	Normliter
pH_2	Wasserstoffpartialdruck
Pr	Proteine
Pr _{fl}	Gelöste Proteine
PTFE	Polytetrafluorethylen
RFS	Rohfaser
RFT	Rohfett
RP	Rohprotein
St	Stärke
Sub	Substrat
TA	Technische Anleitung
TKN	Kjeldahlstickstoff
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff
TS	Trockensubstanz aus Filtrerrückstand
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VDLUFA	Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
VQ	Verdauungsquotient
X_c	Oxidationszahl des Kohlenstoffs

Formelverzeichnis

B_R	$\left[\frac{goTS}{l \cdot d} \right]$	Hydraulische Raumbelastung
CSB_{Ab}	$\left[\frac{gO_2}{l} \right]$	CSB im Ablauf
CSB_{fest}	$\left[\frac{gO_2}{gTS} \right]$	Chemischer Sauerstoffbedarf der festen Phase
$CSB_{gelöst}$	$\left[\frac{gO_2}{l} \right]$	Chemischer Sauerstoffbedarf im Prozesswasser
CSB_{Zu}	$\left[\frac{gO_2}{l} \right]$	CSB im Zulauf
$\Delta G'_0$	$[kJ]$	Enthalpie
HRT	$[d]$	Hydraulische Verweilzeit
K	$\left[\frac{goTS}{l} \right]$	Substratkonzentration im Zulauf
$K_{IS,i}$	$\left[\frac{gX}{l} \right]$	Konzentration einer Stoffgruppe im Impfschlamm zu einem bestimmten Zeitpunkt
$K_{S,ein}$	$\left[\frac{gX}{l} \right]$	Konzentration einer Stoffgruppe im Inputmaterial
$K_{S+IS,i}$	$\left[\frac{gX}{l} \right]$	Konzentration einer Stoffgruppe im Gemisch aus dem Inputmaterial mit Impfschlamm zu einem bestimmten Zeitpunkt
m^*	$[goTS]$	Beschickte oTS-Masse
M	$[g]$	Masse
m_{Sub}	$[gSub]$	Masse eines Substrates
η	$[\%]$	Berechneter Abbaugrad
oTS	$\left[\frac{goTS}{gTS} \right]$	Organische Trockensubstanz
p_o	$[mbar]$	Normdruck von 1013,25 mbar
p_L	$[mbar]$	Luftdruck zum Zeitpunkt der Biogasmessung

Verzeichnisse

p_w	$[mbar]$	Dampfdruck des Wassers
T_o	$[K]$	Normtemperatur von 273,15 K
T	$[K]$	Temperatur des Gases
TS	$\left[\frac{gTS}{gSub} \right]$	Trockensubstanz aus Filtrerrückstand
V_o	$[ml]$	Umgerechnetes Normgasvolumen
V	$[l]$	Volumen des zugegebenen Substrates je Beschickung
V_G	$[ml]$	Gebildetes Gasvolumen
$\sum V_N$	$[Nl]$	Gebildetes Netto-Biogasvolumen während des Gärversuches
V_R	$[l]$	Volumen des Reaktors
V_S	$\left[\frac{Nl}{goTS} \right]$	Spezifische Biogasgewinnung: Auf die organische Trockensubstanz bezogenes freigesetztes Biogasvolumen während der Versuchszeit

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Biogastechnologie gewinnt seit Jahren eine wachsende Bedeutung in der Land-, Abfall- und Abwasserwirtschaft. Ursprünglich wurden Biogasanlagen in der Landwirtschaft zur Stabilisierung der Gülle eingesetzt [SCHEUERMANN, 2003]. Später wurde die anaerobe Behandlung auf verschiedene biologische Stoffe ausgeweitet, die gemeinsam mit Gülle und Klärschlamm behandelt werden konnten (sog. Co-Vergärung). In der Abwasserwirtschaft wird die anaerobe Behandlung von biologischen Abfällen, z. B. Bioabfällen, Abfällen aus der Lebensmittelverarbeitenden Industrie und biologisch abbaubaren Reststoffen, zusätzlich zur anaeroben Stabilisierung von Klärschlämmen durchgeführt. In der Landwirtschaft werden nachwachsende Rohstoffe und biologische Reststoffe der weiterverarbeitenden Agrarindustrie mit der Gülle co-vergoren. Das bei der anaeroben Behandlung entstehende Biogas wird zur Produktion von Strom und Wärme genutzt.

Durch das Inkrafttreten des novellierten Gesetzes für erneuerbare Energien im Jahr 2004 wurde die besondere Bedeutung der Biogastechnologie für eine nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung in Deutschland verdeutlicht. Dabei sollten insbesondere die Entwicklung der Biogastechnologien zur Behandlung nachwachsender Rohstoffe und die Verwendung des Biogases zur Stromerzeugung gefördert werden. Die Weiterentwicklung der Biogastechnologien besitzt in diesem Zusammenhang eine strategische Bedeutung für die Diversifikation der Energieversorgung mit einem zunehmenden Gewicht der erneuerbaren Energien.

Die Technologie der Biogasgewinnung wird seit vielen Jahren entwickelt und erforscht. Ihr heutiger Entwicklungs- und Wissensstand ermöglicht das erfolgreiche Konzipieren und den Aufbau von Biogas- und Vergärungsanlagen. Trotz vielfältiger technischer Möglichkeiten ist ein störungsfreier Betrieb einer Biogasanlage nicht immer möglich, da die biologischen Abbauprozesse sehr komplex sind und eine Hemmung des Abbaus eintreten kann. Dabei spielt die Vergärbarkeit bzw. anaerobe Abbaubarkeit der biologischen Abfälle eine entscheidende Rolle. Unter der anaeroben Abbaubarkeit versteht man die Eignung eines zu vergärenden biologischen Stoffes zum anaeroben Abbau. Sie ist in erster Linie von der biochemischen Zusammensetzung des organischen Stoffes abhängig. Jeder biologische Stoff besteht aus bestimmten Anteilen an unterschiedlichen biochemischen Stoffgruppen und wird durch seine Vergärbarkeit charakterisiert, die im Wesentlichen auf die anaerobe Abbaubarkeit der einzelnen biochemischen Stoffgruppen, ihren Anteil und Abbaugrad zurückzuführen ist.

Die anaerobe Abbaubarkeit der zu behandelten Substrate wird in der Regel aufgrund der biologischen Methoden bestimmt. Dabei werden die zu untersuchende Stoffe einem zeitaufwendigen Gärtest in Anlehnung an DIN 38414S8 (1985) unterzogen. Für die Durchführung dieser Tests wird eine spezielle Apparatur benötigt. Wenn eine Vergärungs-, Co-Vergärungs- oder Biogasanlage mit ständig wechselnden biologischen Substraten beliefert wird, kann die anaerobe Abbaubarkeit eines Substrates mittels Gärtests nur mit einer zeitlichen Verzögerung bestimmt werden. Dies kann bei dem kontinuierlichen Betrieb einer Anlage zu Komplikationen bzw. Störungen führen. Daraus ergibt sich ein dringender Bedarf nach einer schnellen und einfachen Untersuchungsmethode zur Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit einzuliefernder Substrate.

1.1 Aufgabenstellung

Die biochemische Stoffzusammensetzung eines organischen Substrates steht im Zusammenhang mit der Gesamtmenge, der Zusammensetzung und der Produktionsrate des Biogases, das bei der anaeroben Behandlung freigesetzt wird. Dementsprechend hat sie eine entscheidende Bedeutung bei der Wahl der Betriebsparameter einer Biogasanlage, wie Raumbelastung und hydraulische Verweilzeit sowie bei der Einschätzung der Risiken bezüglich des Betriebes und der Wirtschaftlichkeit. Der Abbauperlauf und Abbaugrad sowie der zu erwartende Biogasertrag und die Biogaszusammensetzung eines Materials können somit auf der Basis der biochemischen Stoffzusammensetzung der organischen Stoffe, noch vor der Beschickung in die Anlage, charakterisiert werden. Dieses Ziel soll im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit durch die geeigneten chemisch-physikalischen Analysen zur quantitativen Charakterisierung der biochemischen Stoffgruppen der Substrate erreicht werden. Die Analysemethoden aus der Lebensmittel- und Futtermittelanalytik werden neben den in der Abfall- und Abwasseranalytik etablierten Methoden zur Charakterisierung der organischen Fracht, wie z. B. die Bestimmung der Summenparameter TS, oTS und CSB, herangezogen und sollen zur Bestimmung der Vergärbarkeit unterschiedlicher organischer Substrate verwendet werden.

Die sechs ausgesuchten Substrate: Bierhefe, Biertreber, Kantinenabfälle, Kartoffelschalen, Melasseschnitzel und Weintrester, die die wichtigsten organischen Stoffgruppen beinhalten, sollen dabei eine Basis für die experimentellen Untersuchungen darstellen. Der anaerobe Abbau von Substraten soll in einer Serie von Gärtestversuchen in Anlehnung an DIN 38414-S8 (1985) untersucht werden, um Rückschlüsse über die Vergärbarkeit der organischen Substrate zu ziehen. Aufgrund dieser Ergebnisse sollen die Kriterien für die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit erarbeitet werden, die für die Klassifikation der anaeroben Abbaubarkeit von organischen Substraten nach ihrer biochemischen Stoffzusammensetzung eingesetzt werden können.

Die gewonnenen theoretischen und experimentellen Erkenntnisse sollen dementsprechend eine, bezüglich der anaeroben Abbaubarkeit, optimierte Nutzung der unterschiedlichen organischen Materialien ermöglichen und dem weiteren Fortschritt der betriebstechnischen Anlagen dienen.

2 Grundlagen und Literaturübersicht

Die Auswahlmöglichkeiten der für die anaerobe Verwertung geeigneten Substrate sind vielfältig. Für die Vergärung sind sowohl flüssige als auch feste biologische Stoffe geeignet. Die festen biologischen Stoffe werden in der Regel vor der Behandlung einer mechanischen, thermischen oder chemischen Vorbereitung unterworfen. Außerdem ist es anzustreben, das Stoffe keine ligninhaltigen, d. h. holzartigen, Inhaltstoffe haben, da Lignin von anaerob lebenden Bakterien nicht abgebaut werden kann [SCHLEGEL, 1992].

Im Folgenden werden die für die Co-Vergärung geeigneten Substrate, wie Wirtschaftsdünger, nachwachsende Rohstoffe, Substrate der weiterverarbeitenden Industrie, organische Stoffe aus Kommunen und Grün- und Rasenschnitt beschrieben. Die Tab. 2.1 fasst die zu erwartenden Biogaserträge und -qualität unterschiedlicher Substrate zusammen. Für die vollständige Erfassung der erzielten Biogaserträge ist es nötig, die angewendeten Verfahrenstechniken und Prozessparameter, wie Raumbelastung, Verweilzeit und Gärtemperatur zu berücksichtigen. Darüber hinaus unterliegen organische Substrate Qualitäts- bzw. Stoffzusammensetzungsschwankungen, aufgrund derer die aufgeführten Stoffdaten aus Tab. 2.1 keine absoluten Werte darstellen. Die Substrate wurden in Abfallherkunftsbereiche unterteilt, da einer Vergärung bzw. Co-Vergärung eine Vielzahl der organischen Stoffe unterzogen werden können und es ist kaum möglich, die gesamte Bandbreite der möglichen Substrate zu beschreiben.

Die anaerobe Behandlung bietet eine gute Möglichkeit für die Verwertung der bei der Tierhaltung anfallenden Exkremate. Zu den Wirtschaftsdüngern gehören Rindergülle, Schweinegülle, Rinder-, Schweine- und Hühnerfestmist. Sie lassen sich gut mit anderen Substraten (Co-Substraten) kombinieren. Je nach Art dieser Stoffe kann die Biogasproduktion einer Anlage damit deutlich gesteigert werden [ABDEL-HADI et al., 2002].

Die nachwachsenden Rohstoffe können bei Einhaltung bestimmter rechtlicher Vorgaben auf Stilllegungsflächen zur Verwendung in Biogasanlagen angebaut werden [Handreichung Biogaserzeugung und -nutzung, 2004]. Diese Möglichkeit gilt sowohl für die obligatorische als auch für die freiwillige Stilllegung. Die gesetzlichen Rahmenbedingungen sind durch die EU-Verordnung Nr. 1251 (1999) sowie die dazugehörigen Durchführungsbestimmungen gegeben [Verordnung (EG) Nr. 2461, 1999]. Zu den meist verwendeten nachwachsenden Rohstoffen gehören folgende Pflanzarten: Mais (frische Masse, Silage), Roggen (frische Masse, Ganzpflanzensilage), Rüben, Gras (frische Masse, Silage).

In der Lebensmittelindustrie fallen größere Mengen an organischen Stoffen an, die zum Verzehr nicht geeignet sind. Sie können unter anderem auch als Co-Substrate in den anaeroben Anlagen eingesetzt werden. Diese Abfälle haben in der Regel eine homogene Zusammensetzung, was für die Handhabung der Co-Vergärung vorteilhaft ist. Bei der Nahrungsmittelherstellung bzw. der Zubereitung und Verarbeitung von Obst, Gemüse, Getreide, Kakao, Kaffee und Konservenherstellung fallen gepresste Fabrikationsrückstände, Schlämme, Schlempen, Pülpe, Ölsaatrückstände, usw. an. Bei der Herstellung von alkoholischen und alkoholfreien Getränken in der Gärungsindustrie fallen Treber, Trester, Trub- und Kieselgurschlämme an. In der Textilindustrie bilden sich die Cellulosefaser-, Pflanzenfaser- und Wollabfälle.

In den Kommunen werden Bioabfälle aus der kommunalen Abfallentsorgung, Speisereste und überlagerte Lebensmittel vor allem aus Großküchen, Marktabfälle, Schlachtrückstände

sowie Fettabscheiderrückstände gesammelt. Um eine Ausbreitung von Krankheiten oder Seuchen zu verhindern, müssen bei den hier betrachteten Stoffgruppen besondere hygienische Anforderungen erfüllt werden. Diese werden durch die Bioabfallverordnung (BioAbfV) und die EU-Verordnung Nr. 1774 (2002) sowie deren Durchführungsbestimmungen vorgeschrieben. Aus den Kommunen stammen größere Mengen von Grün-, Rasen- und Blumenschnitt. Diese biologischen Abfälle fallen bei der Pflege von Parkflächen, begrünten Straßenrändern, Grünanlagen und Friedhöfen an. Die struktur- und ligninreichen Abfälle z. B. holzreiche Abfälle werden anstatt einer Vergärung eher einer Kompostierung untergezogen, da ligninhaltige Stoffe nicht anaerob abbaubar sind.

Tab. 2.1: Zur Co-Vergärung geeignete Substrate [Handreichung Biogasgewinnung und -nutzung, 2004]

Substrat	TS	TS	oTS	oTS	Biogasertrag				CH ₄ -Gehalt
	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	
	[%]		[%TS]		$\left[\frac{m^3}{tFM} \right]$		$\left[\frac{m^3}{toFM} \right]$		[Vol.-%]
Wirtschaftsdünger									
Rindergülle	8	11	75	82	20	30	200	500	60
Schweinegülle	7	7	75	85	20	35	300	700	60-70
Rindermist	25	25	68	76	40	50	210	300	60
Schweinemist	20	25	75	80	55	65	270	450	60
Hühnermist	32	32	63	80	70	90	250	450	60
Nachwachsende Rohstoffe									
Maissilage	20	35	85	95	170	200	450	700	50-55
Roggen	30	35	92	98	170	220	550	680	55
Zuckerrübe	23	23	90	95	170	180	800	860	53-54
Masserübe	12	12	75	85	75	100	620	850	53-54
Gehaltsrübe	12	12	75	85	75	100	620	850	53-54
Rübenblatt	16	16	75	80	70	70	550	600	54-55
Grassilage	25	50	70	95	170	200	550	620	54-55
Reststoffe der weiterverarbeitenden Agrarindustrie									
Biertreber	20	25	70	80	105	130	580	750	59-60
Getreideschlempe	6	8	83	88	30	50	430	700	58-65
Kartoffelschlempe	6	7	85	95	36	42	400	700	58-65

Substrat	TS	TS	oTS	oTS	Biogasertrag				CH ₄ -Gehalt
	von	bis	von	bis	von	bis	von	bis	
	[%]		[%TS]		$\left[\frac{m^3}{tFM} \right]$		$\left[\frac{m^3}{toFM} \right]$		[Vol.-%]
Obstschlempe	2	3	95	95	10	20	300	650	58-65
Pülpe (frisch)	13	13	90	90	80	90	650	750	52-65
Fruchtwasser	3,7	3,7	70	75	50	56	1500	2000	50-60
Prozesswasser	1,6	1,6	65	90	55	65	3000	4500	50-60
Pressschnitzel	22	26	95	95	60	75	250	350	70-75
Melasse	80	90	85	90	290	340	360	490	70-75
Apfeltrester	25	45	85	90	145	150	660	680	65-70
Obsttrester	25	45	90	95	250	280	590	660	65-70
Rebentrester	40	50	80	90	250	270	640	690	65-70
Organische Reststoffe aus Kommunen									
Biotonne	40	75	50	70	80	120	150	600	58-65
Speisereste	9	37	80	98	50	480	200	500	45-61
Marktabfälle	5	20	80	90	45	110	400	600	60-65
Fett aus Fettabscheidern	2	70	75	93	11	450	700	700	60-72
Mageninhalt	12	15	75	86	20	60	250	450	60-70
Panseninhalt	11	19	80	90	20	60	200	400	58-62
Flotatschlamm	5	24	80	95	35	280	900	1200	60-72
Grün- und Rasenschnitt									
Grünschnitt	12	12	83	92	150	200	550	680	55-65

2.1 Biochemische Zusammensetzung der organischen Stoffe

2.1.1 Kohlenhydrate

Die Kohlenhydrate stellen den mengenmäßig größten Anteil der auf der Erde vorkommenden organischen Stoffverbindungen dar. In der Natur kommen sie im Wesentlichen in den Pflanzen und meist in Form von Polysacchariden großer molekularer Masse vor [KIRCHGESSNER, 1992]. Kohlenhydrate sind Zucker oder aus diesen als Grundbausteine aufgebaute zusammengesetzte Verbindungen. Die Monosaccharide oder Einfachzucker sind mehrwertige Alkohole, die eine Aldehyd- oder Ketogruppe tragen. Wiederum sind Monosaccharide Bausteine der Di-, (Oligo-) und Polysaccharide, die sich durch die Anzahl der Monosaccharide, die Kettenlänge und das Ausmaß der Verzweigung unterscheiden.

Disaccharide werden in der Regel aus zwei, bzw. zwei bis zehn Monosaccharideinheiten, Polysaccharide aus Ketten von vielen Einheiten gebildet [PÜSCHNER, 1988]. Die einzelnen Monosaccharide sind in den zusammengesetzten Verbindungen stets durch die sogenannte Glycosidbindung miteinander verknüpft. Diese Bindung kann je nach der sterischen Form unterschiedlich fest sein und für eine hydrolytische Spaltung ganz verschiedene Enzyme z. B. Carbohydronase erfordern [JEROCH et al., 1993].

Hinsichtlich der anaeroben Abbaubarkeit bzw. Vergärbarkeit werden strukturarme bzw. leicht abbaubare Kohlenhydrate und strukturreiche Kohlenhydrate unterschieden [BUTLER und BAILEY, 1973; JEROCH et al., 1993]. Zu den leicht abbaubaren Kohlenhydraten gehören freie Mono- und Disaccharide sowie die strukturarmen Polysaccharide, wie Stärke und Fructane, die in Tab. 2.2 dargestellt sind. Sie unterscheiden sich bezüglich Verzweigung, Polymerisationsgrad und anderer Eigenschaften erheblich. So unterscheiden sich die α und β Bindungsformen voneinander durch die Stellung der glycosidischen Hydroxylgruppe (OH-Gruppe) am asymmetrischen Kohlenstoffatom nach der Zyklinisierung einfacher Zucker. Trotzdem sind sie vollständig oder potentiell vollständig von den Mikroorganismen abbaubar [JEROCH et al., 1993].

Tab. 2.2: Einteilung der strukturarmen Kohlenhydrate [JEROCH et al., 1993; KIRCHGESSNER, 1992]

Strukturarme Kohlenhydrate	Monomere	Bindungsform
Monosaccharide		
Pentosen	Ribose, Arabinose, Xylose	
Hexosen	Glucose (Traubenzucker), Mannose Fructose (Fruchtzucker), Galactose	
Disaccharide (Oligosaccharide)		
Saccharose (Rohrzucker)	Glucose und Fructose	α/β -(1,2)
Maltose (Malzzucker)	Glucose und Glucose	α -(1,4)
Lactose (Milchzucker)	Glucose und Galactose	β -(1,4)
Strukturarme Polysaccharide		
Stärke		
• <i>Amylose</i>	Glucose	α -(1,4)
• <i>Amylopektin</i>	Glucose	α -(1,4)
		α -(1,6)
Glycogen	Glucose	α -(1,4)
Fructane		
• <i>Phlein-Typ</i>	Fructose	β -(2,6)
• <i>Inulin-Typ</i>	Fructose	β -(2,1)

Zu den strukturreichen bzw. schwer abbaubaren Kohlenhydraten gehören Cellulose, Hemicellulosen und Pectine. Einen Überblick der in der Natur vorkommenden strukturreichen Kohlenhydrate zeigt Tab. 2.3, in der die Monomere und ihre Bindungsformen in den Polysacchariden dargestellt sind.

Tab. 2.3: Die Monomere und Bindungsform der strukturreichen Kohlenhydrate [BUTLER und BAILEY, 1973; DEY und DIXON, 1985]

Strukturreiche Kohlenhydrate	Monomere		Bindungsform	
	Hauptkette	Seitenkette	Hauptkette	Seitenkette
Cellulose	Glucose		β -(1,4)	
Hemicellulosen und andere Nichtcellulose-Polysaccharide				
Arabino-Xylane	Xylose	Xylose Arabinose	β -(1,4)	α -(1,2) α -(1,3)
Glucurono-Arabino-Xylane	Xylose	Glucuronsäure Arabinose	β -(1,4)	α -(1,2) α -(1,3)
Xylo-Glucane	Glucose	Xylose Galactose Fructose	β -(1,4)	α -(1,6) β -(1,2)
Arabino-Galactane(TypII)	Galactose	Galactose Arabinose	β -(1,3)	β -(1,6) β -(1,3)
Mannane	Mannose	Galactose (< 10%)	β -(1,4)	α -(1,6)
Galacto-Mannane	Mannose	Galactose (> 20%)	β -(1,4)	α -(1,6)
Gluco-Mannane	Mannose Glucose	Galactose	β -(1,4) β -(1,4)	α -(1,6)
β -Glucane	Glucose		β -(1,3) β -(1,4)	
Galacto-Xylo-Glucane	Glucose	Xylose Galactose	β -(1,4)	α -(1,6) β -(1,2)
Pectine und Pektinbegleitstoffe				
Galacturonane	Galacturonsäure	Rhamnose Arabinose Galactose	α -(1,4)	α -(1,2) α -(1,2) α -(1,2)
Arabinane	Arabinose	Arabinose	α -(1,5)	α -(1,3) α -(1,2)
Arabino-Galactane (TypI)	Galactose	Arabinose	β -(1,4)	α -(1,3) α -(1,5)

Cellulose ist Hauptbestandteil der festen pflanzlichen Zellwände und stellt etwa 50% der gesamten organischen Materie der Biosphäre dar [HOLLER et al., 1996]. Ihre hohe mechanische Festigkeit sowie die Unlöslichkeit im Wasser ist auf die Ausbildung inter- und intramolekularer H-Brückenbindungen zurückzuführen [SCHLEGEL, 1992]. Sie besteht aus ca. 8000-10000 unverzweigten Glucoseeinheiten in β -(1,4)-glucosidischer Bindung und ist damit relativ einheitlich beschaffen. Alle übrigen strukturreichen Kohlenhydrate lassen sich chemisch weniger genau definieren und sind meist aus verschiedenen Monosacchariden mit unterschiedlichen Bindungsformen aufgebaut [JEROCH et al., 1993]. Nach der Cellulose sind Hemicellulosen das mengenmäßig am weitesten verbreitete Kohlenhydrat in der Natur. Hemicellulosen sind der Oberbegriff für verzweigte Heteropolysaccharide, die aus den Zuckern Glucose, Arabinose, Galactose, Mannose usw. aufgebaut sind. Sie sind mit der Cellulose weder bausteinmäßig noch strukturmäßig verwandt und zum Teil wasser- oder alkalilöslich [SCHLEGEL, 1992]. Die Bezeichnung Hemicellulosen wurde verändert, nachdem eine Fülle ähnlicher Polysacchariden bei Pilzen und Bakterien aufgefunden worden sind. Ihre andere Bezeichnung in der Mikrobiologie sind Xylane [SCHLEGEL, 1992]. Die Xylankette besteht aus 1,4-glykosidisch verknüpften β -D-Xylosen, die durch $\text{CH}_2\text{-OH}$ Gruppen miteinander verbunden sind. Sie sind komplex aufgebaut und im Gegensatz zur Cellulose stark verzweigt. Die Pectine kommen reichlich in den Pflanzen bzw. in Früchten und Wurzeln sowie in grünen Blättern vor. Sie enthalten als wichtigsten Baustein Galacturonsäuremoleküle, die in α -1,4-Bindungen miteinander in die Polygalacturonsäureketten verknüpft sind. Diese Ketten sind miteinander durch Phosphorsäurebrücken oder Veresterung mit Zuckern, wie Galactose und Arabinose, sowie mit den Hemicellulosen verbunden [PÜSCHNER, 1988].

2.1.2 Lignin sowie Lignocellulosekomplex

Lignin ist nach der Cellulose und neben den Hemicellulosen der mengenmäßig bedeutendste Bestandteil der Pflanzen. Der Hauptanteil des Lignins befindet sich in der Sekundärwand der Pflanzenzellen. Seine Grundbausteine sind Derivate des Phenylpropans: Der p-Cumarylalkohol, der Coniferylalkohol und der Sinapylalkohol [PÜSCHNER, 1988]. In Abb. 2.1 wird die Struktur dieser Derivate gezeigt. Bei der Synthese des Lignins in der Pflanze entstehen durch Abspaltung von Wasserstoff aus den phenolischen Hydroxylgruppen sehr reaktionsfähige Radikale, die auf vielfältige Weise zu Polymeren zusammentreten können. Dadurch werden komplizierte, dreidimensionale Makromoleküle aufgebaut, deren Zusammensetzung bei den einzelnen Pflanzenarten wechselt [JEROCH et al., 1993].

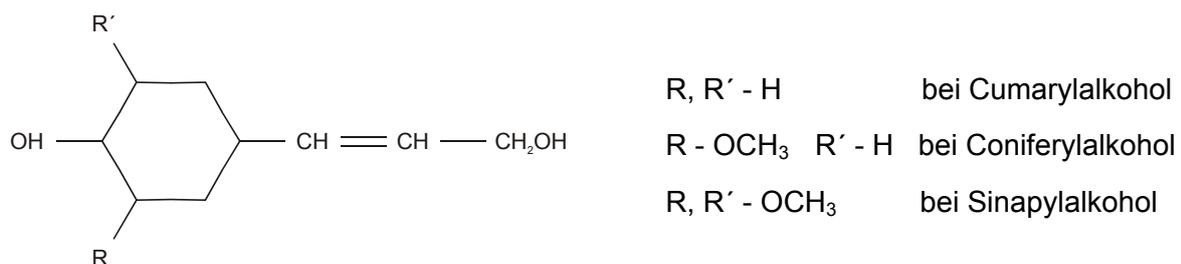


Abb. 2.1: Phenylpropanderivate als Ligninbausteine [JEROCH et al., 1993]

Zwischen dem Lignin und den Polysacchariden, wie Cellulose und Hemicellulosen, bildet sich eine strukturelle Verknüpfung, in der Lignin die membranösen Polysaccharide durchdringen kann. Es füllt die Räume zwischen den Zellen, so dass ein Lignocellulosekomplex (sog. Lignocellulose) entsteht [LOLL, 2002]. Bei der Futtermittelcharakterisierung wird eine solche Struktur als Kohlenhydrat-Lignin-Komplex bezeichnet [PÜSCHNER, 1988]. Die Abb. 2.2 gibt einen schematischen Überblick der Struktur dieses Komplexes. Das Lignin wird mit der Cellulose durch die Wasserstoffbrücken-Bindungen gekoppelt. Dabei wird ein gegenseitig völlig durchdrungenes System mit hohem Polymerisationsgrad gebildet, wodurch die Abbaubarkeit der Cellulose begrenzt wird. Die Hemicellulosen werden mit dem Lignin durch die kovalenten Bindungen verbunden [NULTSCH, 1996]. Infolge der stark eingebundenen Struktur dieses Komplexes beeinträchtigt Lignin den mikrobiellen Abbau der strukturreichen Polysaccharide als physikalische Barriere [BUXTON und RUSSELL, 1988]. Dadurch hat es eine negative Wirkung auf den gesamten Abbau eines organischen Substrates.

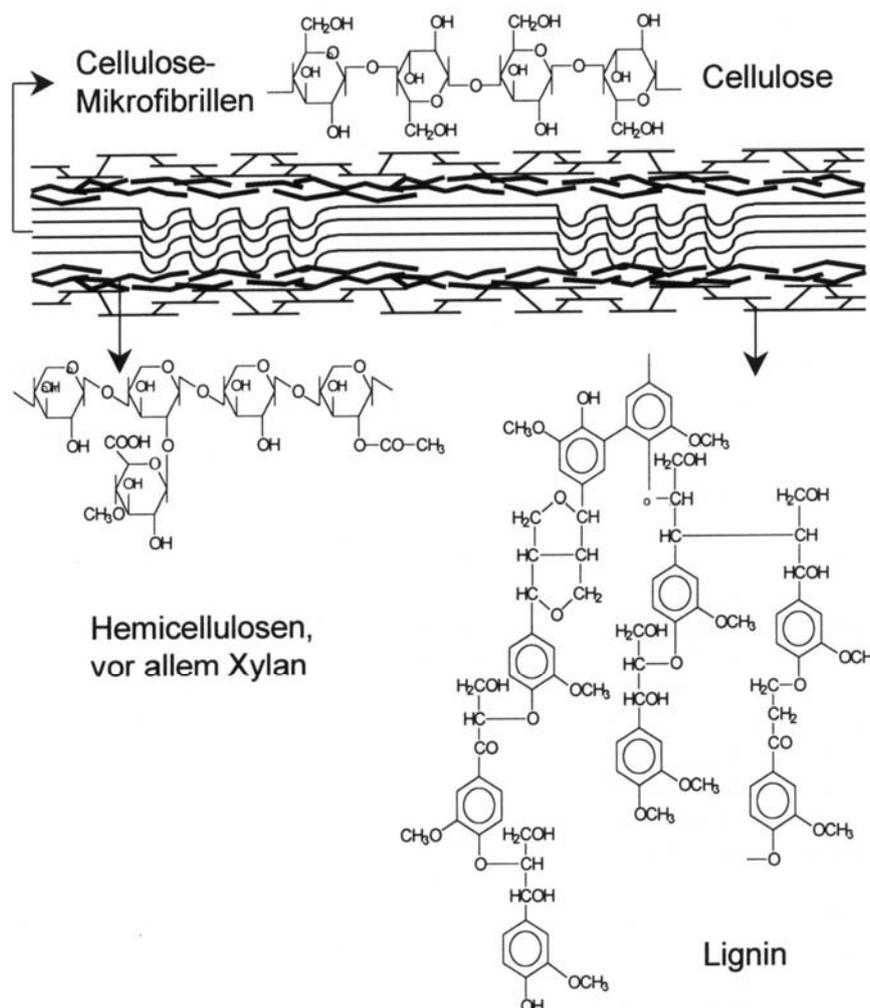


Abb. 2.2: Aufbau des Lignocellulosekomplexes [LOLL, 2002]

Im Durchschnitt besteht der Lignocellulosekomplex aus 45% Cellulose, 30% Hemicellulosen und 25% Lignin [LOLL, 2002]. Ein Beispiel dieses Komplexes ist Holz, das fast ausschließlich aus Lignocellulosekomplex besteht. Außerdem kommt Lignin nicht nur im Holz sondern auch in den Zellwänden fast aller Landpflanzen vor.

2.1.3 Proteine

Die Bausteine der Proteine sind die Aminosäuren, die mindestens eine Aminogruppe und eine Carboxylgruppe tragen. Die Aminosäuren sind in Proteinen durch Peptidbindungen miteinander verknüpft. Durch die Verkettung einer Vielzahl von Aminosäuren entstehen sehr große molare Massen, die im Allgemeinen zwischen 10000 und mehreren Millionen liegen. Jedes Protein ist durch eine bestimmte Aufeinanderfolge oder Sequenz der verschiedenen Aminosäuren gekennzeichnet [JEROCH et al., 1993]. Als wichtigste Bestandteile aller Proteine gelten die zwanzig Aminosäuren, die in Tab. 2.4 aufgelistet sind. Zu diesen Aminosäuren gehören zehn essentielle bzw. lebensnotwendige, drei halb- und sieben nichtessentielle Aminosäuren.

Tab. 2.4: Wichtige Aminosäuren tierischer und pflanzlicher Proteine [JEROCH et al., 1993; MORTIMER, 2001]

Essentielle Aminosäuren	Halbessentielle Aminosäuren	Nichtessentielle Aminosäuren
Arginin	Cystin	Alanin
Histidin	Cystein	Asparaginsäure
Isoleucin	Tyrosin	Glutaminsäure
Leucin		Glycin
Lysin		Hydroxyprolin
Methionin		Prolin
Phenylalanin		Serin
Theonin		
Tryptophan		
Valin		

Es gibt außerdem Eiweißstoffe, die nicht nur aus Aminosäuren gebildet werden. Sie enthalten eine relativ leicht abspaltbare Nicht-Aminosäurekomponente. Diese Stoffe werden als Proteide bezeichnet und nach der Art dieser Fremdkomponente klassifiziert [KIRCHGESSNER, 1992]. Hierzu gehört eine Vielzahl physiologisch wichtiger Substanzen. Die Verbindungen von Eiweißen mit Lipiden werden als Lipoproteine bezeichnet. Sie sind weit verbreitet, unter anderem als Bestandteil von Membranen innerhalb der Zelle. Die Glycoproteide bestehen aus Eiweiß und Kohlenhydratkomponenten. Hierzu zählt das Extensin, das am Aufbau der pflanzlichen Zellwand beteiligt ist. Chromoproteide sind Verbindungen aus Eiweiß mit Farbstoffen. Die meisten Enzyme sind Proteide, deren Fremdkomponente die prosthetische Gruppe darstellt [JEROCH et al., 1993].

2.1.4 Fette

Fette und fettähnliche Stoffe werden unter dem Begriff Lipide zusammengefasst. Die gemeinsamen Eigenschaften dieser Stoffe sind unter anderem die Löslichkeit in einigen organischen Lösungsmitteln und die Unlöslichkeit in Wasser. Chemisch unterteilt man die Lipide in einfache und komplexe Lipide. Außerdem gibt es Fettbegleitstoffe, die mit Lipiden zusammen vorkommen. Zu den einfachen Lipiden gehören die Fette bzw. „eigentliche“ Fette, die auch als Triglyceriden bezeichnet werden, und Wachse. Die Fette sind aus dem Ester des dreiwertigen Alkohols Glycerol mit jeweils drei Fettsäuren gebildet. Meist sind es verschiedenartige, seltener gleichartige Fettsäuren, die in einem Triglycerid vereinigt sind. Die chemische Struktur eines typischen Triglycerides (Palmito-Oleo-Linol-Triglycerid) wird in Abb. 2.3 vorgestellt.

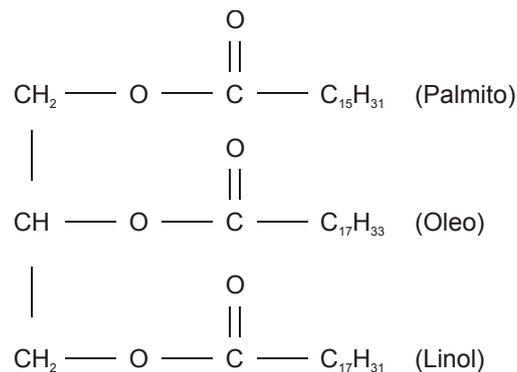


Abb. 2.3: Chemische Struktur eines typischen Fettes [JEROCH et al., 1993]

Die Aufstellung der wichtigsten Fettsäuren enthält Tab. 2.5.

Tab. 2.5: Übersicht der wichtigsten Fettsäuren in den tierischen und pflanzlichen Fetten [JEROCH et al., 1993]

Name	Kettenlänge Anzahl der C-Atome	Doppelbindungen Anzahl	Schmelzpunkt °C
Gesättigte Fettsäuren			
Buttersäure	4	-	-8
Capronsäure	6	-	-2
Caprylsäure	8	-	16
Caprinsäure	10	-	31
Laurinsäure	12	-	44
Myristinsäure	14	-	54
Palmitinsäure	16	-	63
Stearinsäure	18	-	70
Arachinsäure	20	-	76
Ungesättigte Fettsäuren			

Name	Kettenlänge Anzahl der C-Atome	Doppelbindungen Anzahl	Schmelzpunkt °C
Palmitoleinsäure	16	1	1
Ölsäure	18	1	13
Linolsäure	18	2	-6
Linolensäure	18	3	-11
Arachidonsäure	20	4	-50

Die zu den einfachen Lipiden gehörenden Wachse sind Fettsäuren, die im Unterschied zu den Fetten nicht mit dem Glycerol, sondern mit einem langkettigen einwertigen Alkohol verestert sind [SCHLEGEL, 1992].

Die komplexen Lipide bestehen aus Glycerol, Fettsäuren und einer Fremdkomponente. Des Öfteren wird diese Verbindung als Lipide (fettähnliche Stoffe) bezeichnet. Zu ihnen gehört z. B. Phospholipoid (Glycerolphosphatid), das aus zwei Hydroxylgruppen des Glycerols mit Fettsäure und mit Phosphorsäure verestert ist. Bei den Glycolipoiden ist die Fremdkomponente ein Kohlenhydrat, meist Galactose, das teilweise sulfoniert ist. Zu den Fettbegleitstoffen zählen Steroide und Lipochrome [JEROCH et al., 1993].

2.2 Grundlagen der biochemischen Abbauprozesse

Der mikrobielle anaerobe Abbau von organischen Stoffen verläuft in vier miteinander verbundenen Stoffwechselphasen. Dabei werden komplexe organische Verbindungen durch extrazelluläre Enzyme in wasserlösliche und diffusionsfähige Komponenten hydrolysiert. Diese gelösten niedermolekularen Verbindungen, wie Zucker, Alkohole, Fettsäuren und Aminosäuren, werden von den Zellen der Mikroorganismen aufgenommen und in einem zweiten Schritt von den versäuernden Mikroorganismen zu organischen Säuren umgesetzt. Anschließend spalten die acetogenen Mikroorganismen die Fettsäure in Acetat, das dann durch methanogene Bakterien in Biogas umgewandelt wird. Im Weiteren wird auf die anaeroben Stoffwechslungsprozesse aller organischen Stoffgruppen eingegangen, da sie einige Unterschiede enthalten.

2.2.1 Anaerober Abbau von strukturarmen Kohlenhydraten

Die Abb. 2.4 zeigt schematisch die anaeroben Stoffwechslervorgänge von strukturarmen Kohlenhydraten. Der anaerobe Abbau verläuft in vier Abbaustufen, die im Folgenden beschrieben werden.

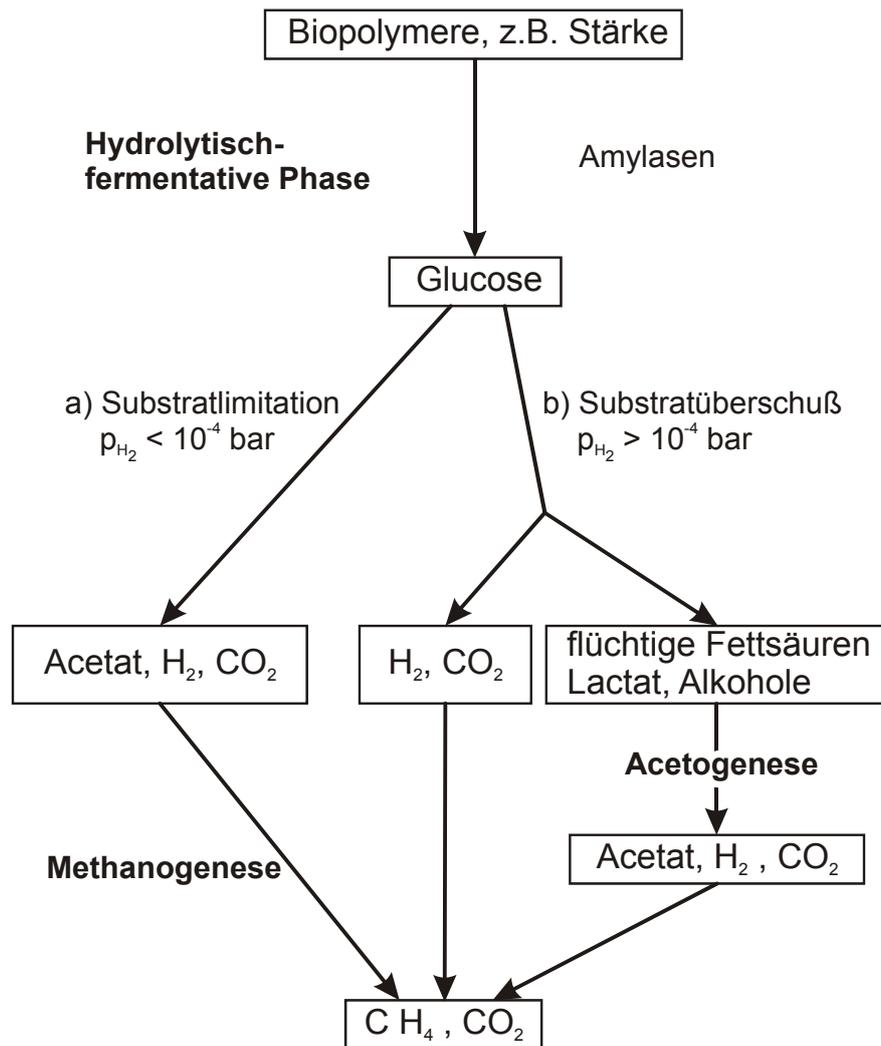


Abb. 2.4: Schema des anaeroben Abbaus strukturarmer Kohlenhydrate [ATV ARBEITSBERICHT, 1994]

2.2.1.1 Hydrolyse strukturarmer Kohlenhydrate

Die Hydrolyse von strukturarmen Polysacchariden verläuft normalerweise ohne große Hindernisse. Die Mono- und Disaccharide sind schneller als strukturarme Polysaccharide hydrolysierbar, da sie meist wasserlöslich sind. Außerdem je komplizierter die Struktur der Kohlenhydrate ist, desto mehr Enzyme beteiligen sich an der Hydrolyse und dementsprechend vergrößert sich die Hydrolysezeit. Zum Beispiel ist Rohrzucker durch das Hefeferment wesentlich leichter hydrolysierbar im Vergleich zur Stärke, die durch α - und β -Amylasen hydrolysiert werden. Die α -Amylasen greifen an vielen α -1,4-Bindungen auch innerhalb des Makromoleküls gleichzeitig an und hinterlassen neben Glucose und Maltose Oligomere von 3-7 Glucoseresen [SCHLEGEL, 1992]. Bei der Hydrolyse der strukturarmen Kohlenhydrate werden Zuckermonomere gebildet.

Raumbelastungen werden neben einfacheren Verbindungen auch Propion-, Butter- und Valeriansäure gemessen [KUNST, 1982].

2.2.1.3 Acetogenese von organischen Säuren und Methanogenese

Die in der Versäuerung gebildeten langkettigen Fettsäuren werden durch acetogene Mikroorganismen weiter abgebaut. Ihr Abbau erfolgt durch die β -Oxidation, deren schematisch vereinfachte Darstellung die Abb. 2.6 vorstellt.

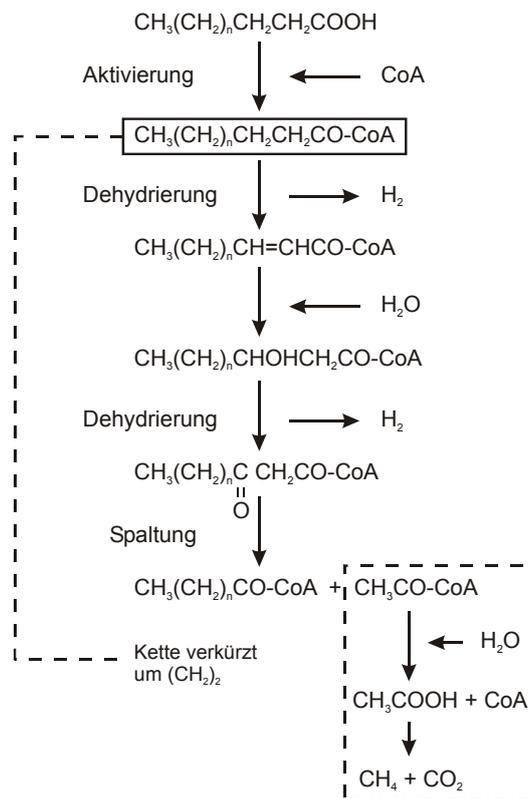


Abb. 2.6: Säureabbau durch die β -Oxidation [SPIES, 1986]

Bei dieser Reaktion wird die Säurekette durch das Coenzym (CoA) aktiviert. Auf diese Weise wird sie vom Ende her bei jedem Zyklus um CH_2 -Paare verkürzt. Als Endprodukte dieses schrittweisen Abbaus werden Essigsäure, H_2 und CO_2 gebildet. Die Acetatbildung durch β -Oxidation ist nur bei einem sehr niedrigen Wasserstoffpartialdruck ($p_{\text{H}_2} < 10^{-4}$ bar für Propionat und $\leq 10^{-3}$ bar für Butyrat) möglich. Bei höherem H_2 -Partialdruck ist die β -Oxidation aus thermodynamischen Gründen nicht möglich, so dass die ohnehin sehr langsam wachsenden, acetogenen Bakterien keine Energie mehr gewinnen und damit nicht mehr wachsen können [ATV ARBEITSBERICHT, 1994]. Infolgedessen steigt die Konzentration von organischen Säuren an, was bei einer unzureichenden Pufferkapazität zur Erniedrigung des pH-Wertes und zur Hemmung der Acetogenese führt. Da die obligat wasserstoffproduzierenden acetogenen Mikroorganismen mit wasserstoffverwendenden Methanobakterien symbiotisch leben, kann die Hemmung der Acetogenese auch die Hemmung der Methanbildung hervorrufen und schließlich zum Erliegen des ganzen Abbauprozesses führen. Hieraus ergibt sich, dass bei der zunehmenden Belastung während des anaeroben Abbaus von strukturarmen Kohlenhydraten die Acetogenese limitierend sein kann.

In der letzten Stufe des anaeroben Stoffwechsels erfolgt die Biogasbildung, bei der die acetat- und wasserstoffverwertenden Methanbakterien aus den einfacheren Verbindungen Acetat, CO₂ und H₂ das Biogas synthetisieren. Die Gleichungen Gl. 1 - Gl. 4 stellen die energiegewinnenden Reaktionen methanogener Bakterien dar [MUDRACK und KUNST, 1994; ATV ARBEITSBERICHT, 1994].



Wenn Sulfat im Medium vorhanden ist, treten Sulfatreduzierer wegen der höheren Affinität zu den entsprechenden Substraten mit den Methanbakterien in Konkurrenz. Dann laufen überwiegend die nachfolgenden Reaktionen ab, die als Gleichungen Gl. 5 - Gl. 6 dargestellt sind [ATV ARBEITSBERICHT, 1994].



Methanbakterien haben eine enge stoffwechselphysiologische Kopplung bzw. Symbiose an die acetogenen Bakterien. Demzufolge wird empfohlen für die vollaufgemischten Reaktoren eine niedrigere Rührgeschwindigkeit einzustellen, damit die enge räumliche Nähe zwischen diesen Bakterien nicht zerstört wird. Methanbakterien wachsen langsam und reagieren sehr sensibel auf Veränderungen im Reaktor. Ihre Generationszeit beträgt bis zu 100 Stunden. Daraus folgt, dass jegliche Störung der Methanbakterien eine Beeinträchtigung für acetogene Bakterien bereitet mit den Folgen der Anreicherung der längerkettigen organischen Säuren im Medium. Wenn eine Störung lange Zeit dauert, dann führt sie zu der Limitierung der Acetogenese und letztendlich zum Erliegen des Abbaus. Die Stoffwechselaktivität kann durch Sauerstoffeintrag, Temperaturschwankungen, pH-Wert-Abfall und durch Hemmstoffe (Detergentien, Reinigungs-, Lösungsmittel) beeinträchtigt werden. Wenn die Störquelle nicht sofort erkannt und abgestellt werden kann, wird die methanogene und acetogene Population mit zunehmender Stördauer ausgewaschen und muss dann wieder bei pH-Wert-Korrektur und Verminderung der Raumbelastung langsam nachgezogen werden.

2.2.2 Anaerober Abbau von strukturreichen Kohlenhydraten

Die organischen Stoffe, die neben strukturreichen Kohlenhydraten auch Lignin beinhalten, müssen erst einer Vorbereitung unterzogen werden, da die Porenräume des Lignocellulosekomplexes zu klein für Bakterien sind. In der Praxis wird eine Substratvorbereitung durch mechanische Zerkleinerung, chemische und physikalische Vorbehandlung durchgeführt. Außerdem können die industriell hergestellten Enzyme zum Aufschluss solcher Substrate eingesetzt werden. Dabei werden die Cellulose- und Hemicellulosefasern in dem Medium vom Lignin lösgelöst. Danach lassen sich die vier Phasen des anaeroben Lignocelluloseabbaus, die in Abb. 2.7 schematisch dargestellt sind, beschreiben.

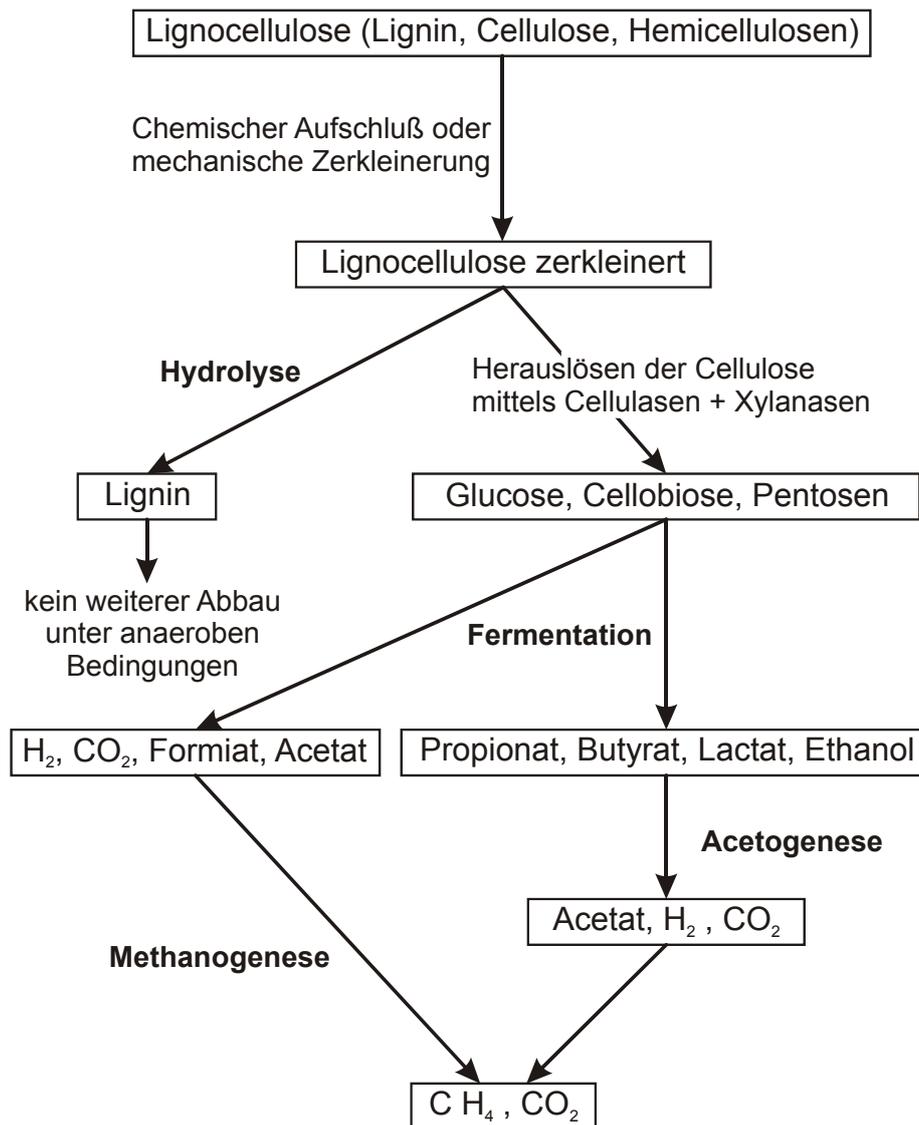


Abb. 2.7: Anaerober Abbau von strukturreichen Kohlenhydraten [ATV ARBEITSBERICHT, 1994]

2.2.2.1 Hydrolyse von strukturreichen Kohlenhydraten

Für die biologischen Stoffe, die einen höheren Anteil der mit dem Lignin eingebundenen strukturreichen Kohlenhydrate haben, stellt ihre Hydrolyse den abbaulimitierenden Schritt dar.

Jedoch trifft dieser Fall nur dann zu, wenn das Substrat zum Teil aus Lignin zusammengesetzt ist. Enthält ein Substrat nur native strukturreiche Kohlenhydrate ohne Lignin, dann kann mit zunehmender Belastung die Acetogenese limitierend werden. Aufgrund der komplizierten biochemischen Struktur von Cellulosen und Hemicellulosen wird bei ihrer mikrobiellen Hydrolyse das Zusammenwirken vieler Enzyme benötigt. Dadurch verlangsamt sie sich im Vergleich zu den strukturarmen Kohlenhydraten. Die enzymatische Spaltung der Cellulose wird durch Cellulasen bewirkt. Das Cellulasen-System besteht aus wenigstens drei Enzymen, wie Endo- β -1,4-glucanase, Exo- β -1,4-glucanase und die β -Glucosidase [SCHLEGEL, 1992]. Das erste Enzym greift die β -1,4 Bindungen innerhalb des Makromoleküls an und erzeugt große Kettenabschnitte mit freien Enden. Das zweite Enzym

spaltet vom nichtreduzierten Ende der Kette die Cellobiose ab. Das dritte hydrolysiert Cellobiose unter Bildung von Glucose. Die enzymatische Spaltung der Hemicellulosen wird durch Xylanase bewirkt. Das Enzym greift an vielen Stellen entlang des ganzen Moleküls gleichzeitig an [SCHLEGEL, 1992]. Hemicellulosen werden rascher von Mikroorganismen abgebaut als Cellulose. Nach Angaben von Buchholz et al. (1986) werden native bzw. pflanzliche Hemicellulosen etwa 10mal schneller hydrolysiert als native Cellulose. Es ist dadurch zu erklären, dass es eine größere Anzahl von Mikroorganismen gibt, die Hemicellulosen abbauen können. Darüber hinaus werden Xylanasen auch von vielen celluloseabbauenden Mikroorganismen ausgeschieden. Die Abbauprodukte der enzymatischen Hydrolyse von Cellulose und Hemicellulosen sind unter anderem Glucose, Cellobiose, Pentosen, usw., die dann versäuert werden. Infolge der Hydrolyse von Lignocellulosen wird Lignin freigesetzt, das nicht mehr weiter unter anaeroben Bedingungen abgebaut wird. Der Ligninabbau erfolgt nur in Anwesenheit von Sauerstoff und von Glucose. Am Abbau ist ein Enzymsystem beteiligt, das Ligninase genannt wird. Zu ihm gehören Peroxidasen bzw. Hämoprotein-Peroxidase, Lignin-Peroxidase, Mangan-Peroxidase [SCHLEGEL, 1992].

2.2.2.2 *Versäuerung von Zuckern*

Der Stoffwechsel bei der Versäuerung von den in der Hydrolyse gebildeten Mono- und Disacchariden läuft nach dem gleichen Prinzip wie bei leicht abbaubaren Kohlenhydraten ab. Ein Unterschied ist darin begründet, dass infolge der langsamen Hydrolyse von Lignocellulose auch die Versäuerung dieser Stoffe langsamer verläuft.

2.2.2.3 *Acetogenese und Methanogenese*

Die laufenden Stoffumwandlungsprozesse während der Acetogenese und Methanogenese der strukturreichen Kohlenhydrate sind gleich denen, die bei den strukturarmen Kohlenhydraten stattfinden. Mit einem Unterschied, dass eine Hemmung der Acetogenese von der Lignocellulose sehr unwahrscheinlich ist, weil ihre Hydrolyse und die nachfolgende Versäuerung in der Regel langsam ablaufen. Dabei steigt der Wasserstoffpartialdruck nicht so schnell an und infolgedessen findet keine Anreicherung von organischen Säuren statt, die dann die Hemmung hervorrufen können. Jedoch ist die Acetogenese bei dem Abbau von nativer Cellulose und Hemicellulosen mit der steigenden Belastung limitierend [ATV ARBEITSBERICHT, 1994].

2.2.3 Anaerober Abbau von Proteinen

2.2.3.1 *Hydrolyse von Proteinen*

Die hochmolekularen Proteine werden durch extrazelluläre Proteasen zu Poly-, Dipeptiden und Aminosäuren hydrolysiert, damit sie durch Cytoplasmamembranen in die Bakterienzelle aufgenommen werden können [LOLL, 2002]. Die optimale Hydrolyse erfolgt bei einem schwach alkalischen bzw. neutralen pH-Wert [McINERNEY, 1988]. Die schematische Darstellung des anaeroben Proteinabbaus zeigt die Abb. 2.8.

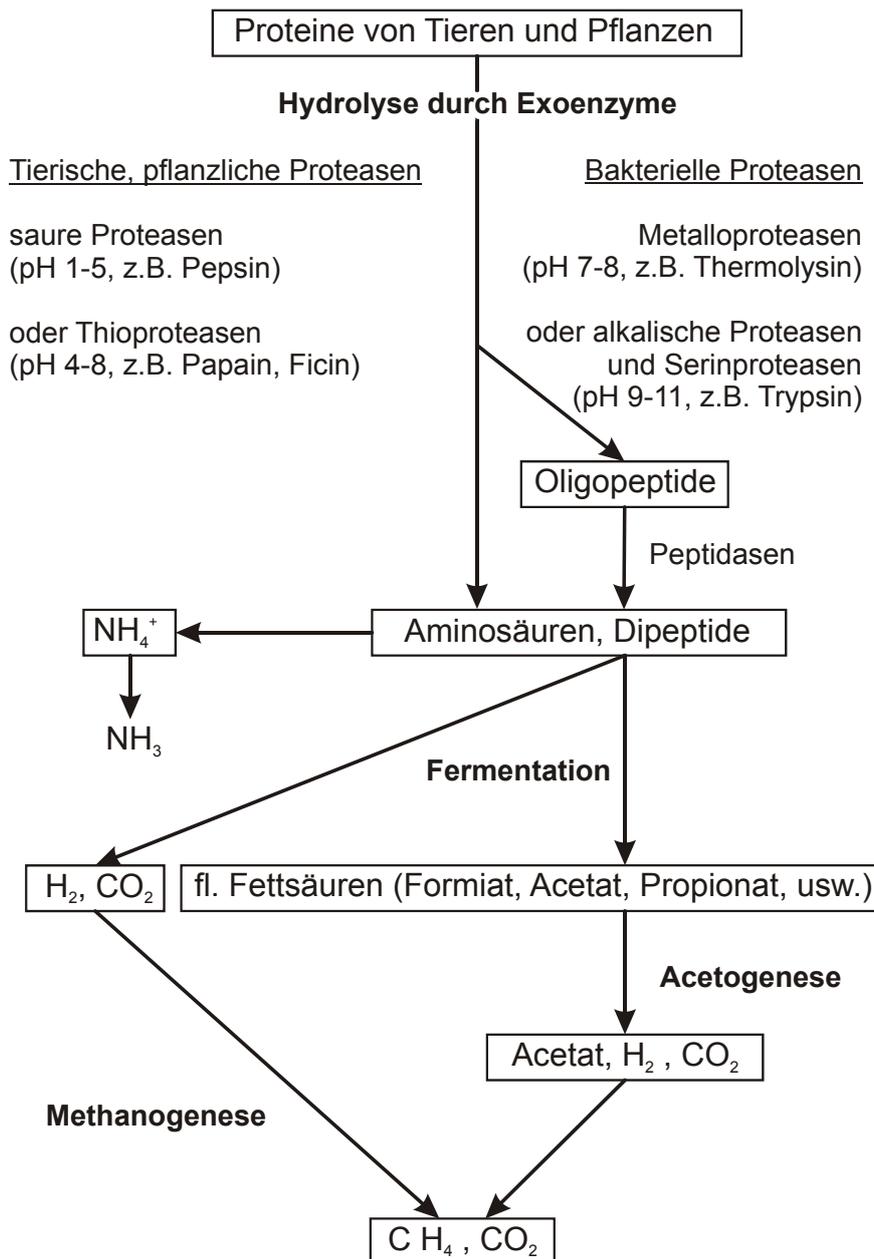


Abb. 2.8: Anaerober Abbau von Proteinen [ATV ARBEITSBERICHT, 1994]

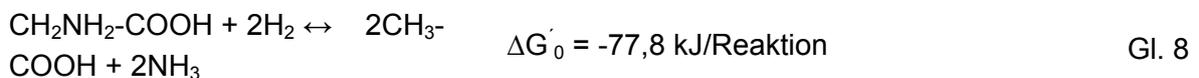
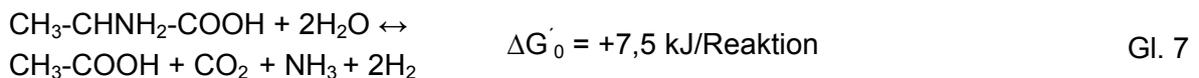
2.2.3.2 Versäuerung von Aminosäuren

Bei der Versäuerung der Proteine finden Desaminierung und Decarboxylierung statt. Dabei wird entsprechend die Aminogruppe von einer Aminosäure und Kohlenstoffdioxid von einem Carbonsäurederivat abgespalten. Dank des bei der Desaminierung gebildeten Ammoniaks, das alkalisch reagiert, fällt der pH-Wert des Mediums trotz steigender Konzentration an organischen Säuren nicht ab. Die Fermentation solcher Stoffe läuft in der Regel optimal bei einem pH-Wert von 7 oder sogar im schwach alkalischen Bereich ab [WINTERBERG und SAHM, 1992]. Die Bildung des Ammoniaks kann jedoch zur Hemmung des Abbauprozesses führen, da seine höhere Konzentration toxisch auf die Bakterien wirkt.

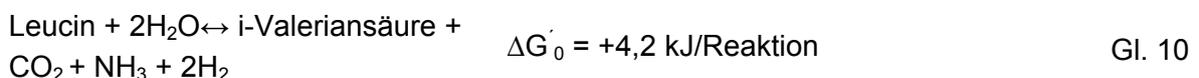
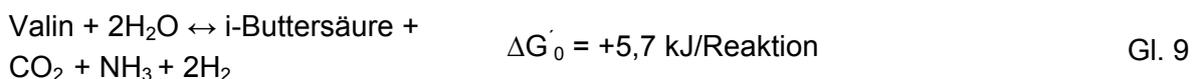
Eine vollständige Versäuerung von Aminosäuren ist auf einen niedrigeren Wasserstoffpartialdruck angewiesen, der entweder durch die Stickland-Reaktion oder durch Kopplung mit wasserstoffverbrauchenden Methanbakterien gehalten werden kann.

Die Aminosäuren werden entweder einzeln oder als Paare versäuert. Die paarweise Umwandlung von Aminosäuren wird als Stickland-Reaktion genannt. Sie wird durch bestimmte proteolytischen Clostridien, z. B. Clostridium sporogenes, sticklandii, botulinum, sowie einige Vertreter anderer Gattungen eingeleitet. Dabei wird die Oxidation der einen gleichzeitig mit der Reduktion einer anderen Aminosäure gekoppelt. Eine Aminosäure dient in diesem Fall als Wasserstoff-Donator, die andere als Wasserstoff-Akzeptor [DECKWER, 1999]. Siebzehn von zwanzig essentiellen Aminosäuren können sowohl Elektronendonator, als auch Elektronenakzeptor sein. Einige, wie Isoleucin und Valin, sind ausschließlich Elektronendonatoren und Prolin ist ausschließlich Elektronenakzeptor [SCHLEGEL, 1992].

Ein Beispiel der Stickland-Reaktion stellen die Gleichungen Gl. 7 und Gl. 8 dar. Die erste Gleichung zeigt die Umwandlung von Alanin durch die Desaminierung und Decarboxylierung zu Acetat, CO₂ und Ammoniak. Dabei wird Donator-Aminosäure Alanin zuerst zu einer Oxosäure desaminiert, die dann durch oxidative Decarboxylierung zu Fettsäure oxidiert. Die Gleichung Gl. 8 zeigt die reduktive Glycinumsetzung zu Acetat und Ammoniak. Dabei wird durch die Akzeptor-Aminosäure Glycin der gebildete Wasserstoff verbraucht. Außerdem wird der Wasserstoff wie bei dem Abbau von allen anderen organischen Stoffgruppen durch die Methanobakterien verbraucht.



Beim Eiweißabbau werden immer längerkettige Fettsäuren gebildet, da diese auf direktem Wege bei der Desaminierung und Decarboxylierung entstehen. Die Gleichungen Gl. 9 und Gl. 10 zeigen die zwei Beispiele der Bildung längerkettigen Fettsäuren [ATV ARBEITSBERICHT, 1994].



2.2.3.3 Acetogenese und Methanogenese beim Proteinabbau

Acetogenese und Methanogenese beim anaeroben Abbau von Proteinen unterscheidet sich nicht von dem Stoffwechsel beim anaeroben Abbau von leicht abbaubaren Kohlenhydraten.

2.2.4 Anaerober Abbau von Fetten

Das folgende Schema zeigt den anaeroben Abbau von Fetten (Abb. 2.9).

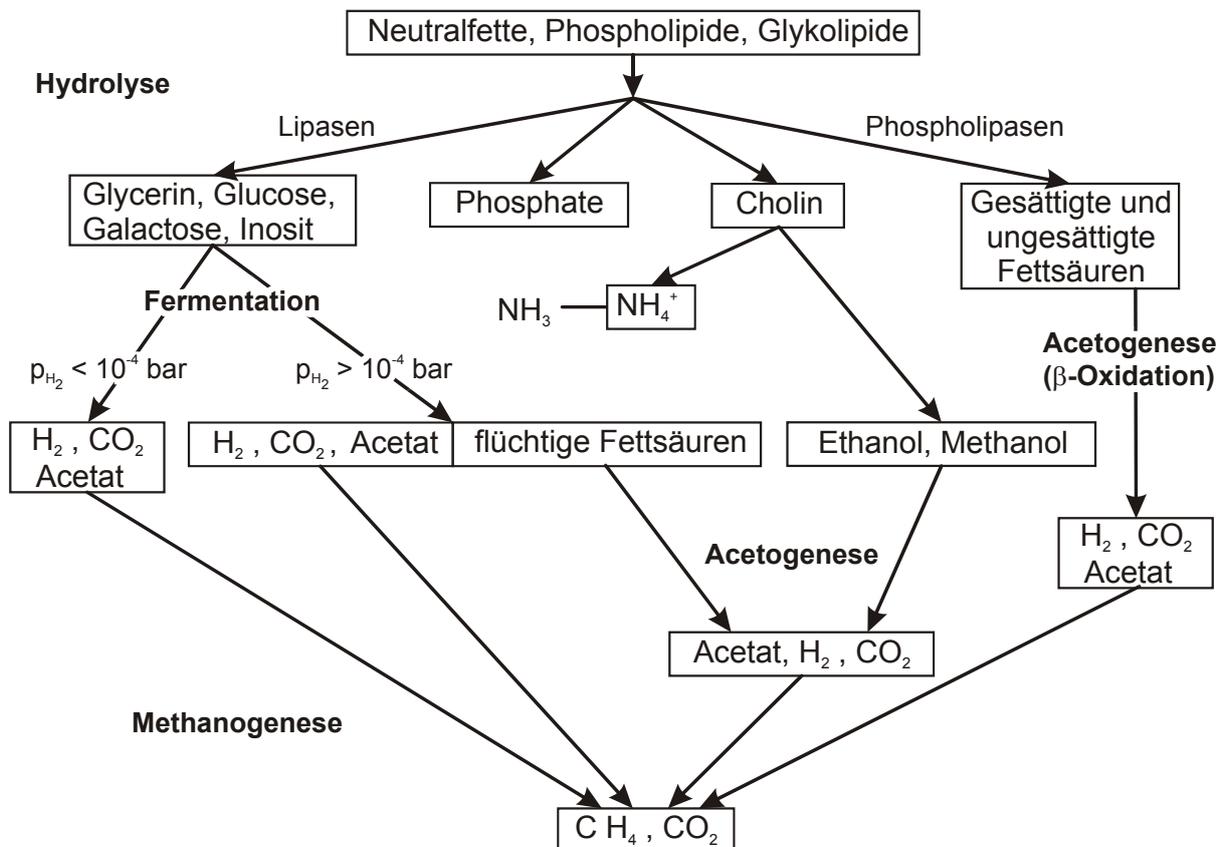


Abb. 2.9: Schema anaeroben Abbaus von Fetten [ATV ARBEITSBERICHT, 1994]

2.2.4.1 Hydrolyse der Fette

Die Hydrolyse der Fette erfolgt mit extrazellulären Lipasen und Phospholipasen. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist vom Emulgierungsgrad bzw. von der feinen Verteilung der Fette in einer Flüssigkeit abhängig. Je größer er ist, desto schneller verläuft die Hydrolyse. Als Abbauprodukte entstehen dabei langkettige Fettsäuren, Glycerin oder Kohlenwasserstoffe, wie Alkane, Alkohole, Aldehyde. Bei der Hydrolyse von Glyco- und Phospholipiden werden neben Fettsäuren und Glycerinen auch Hexosen und Phosphate gebildet. Ein optimaler pH-Wert für den schnellen Fettabbau liegt im neutralen bis leicht alkalischen Bereich.

Für verseifbare Fette, denen Esterbindung zwischen Fettsäure und Glycerol hydrolytisch gespalten ist, stellt die Hydrolyse kein Problem dar. Bei dem Abbau solcher Fette kann die Acetogenese limitierend sein. Die Hydrolyse kann jedoch bei hohen unverseifbaren Anteilen zum Engpass werden [SPIES, 1986].

2.2.4.2 Versäuerung der langkettigen Fettsäuren, Glycerinen

In der Versäuerung werden die Abbauprodukte der Hydrolyse weiter abgebaut. Glycerin kann als gutes Substrat von vielen fermentativen Bakterien über 3-Phosphoglycerat in den Energiestoffwechsel eingeschleust und als Essigsäure ausgeschieden werden [ATV

ARBEITSBERICHT, 1994]. Der Stoffwechsel bei der Versäuerung ist gleich dem, der bei dem Kohlenhydratabbau stattfindet.

2.2.4.3 *Acetogenese der längerkettiger Fettsäuren und Methanogenese*

Die Acetogenese der Fettsäuren bei dem anaeroben Abbau von Fetten verläuft nach dem gleichen Prinzip wie bei dem anaeroben Kohlenhydratabbau. Die in der Hydrolyse gebildeten Fettsäuren haben lange apolare Kohlenwasserstoffketten. Sie können nur schrittweise durch β -Oxidation um jeweils eine C2-Kette abgebaut werden, so dass bis zur vollständigen Versäuerung der Prozess mehrmals durchlaufen muss [MUDRACK und KUNST, 1994]. Deswegen dauert der Fettabbau in der Regel eine längere Zeit im Vergleich zu anderen Stoffgruppen. Als Endprodukte dieses schrittweise ablaufenden langsamen Abbaus werden Essigsäure, H_2 und CO_2 gebildet. Wenn sich im Medium eine hohe Konzentration langkettiger Fettsäuren befindet, dann wirkt sich dieses inhibierend auf den biologischen Prozess aus [SPIES, 1986]. Die Untersuchungen von Kunst (1982) bestätigen es. Laut dieser Ergebnisse wurde die Versäuerung als der limitierende Schritt eines vollständigen Abbaus bestimmt. Die Methanogenese unterscheidet sich nicht von der, die bei dem anaeroben Kohlenhydratabbau abläuft. Dabei werden Acetat, CO_2 und H_2 zu Methan und Kohlendioxid umgewandelt. Die Einzelheiten dieses Abbaus wurden vollständig beim Kohlenhydratabbau in Abschnitt 2.2.1.3 beschrieben.

2.3 Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von organischen Stoffen

Die meisten in der Natur vorkommenden organischen Stoffe sowohl pflanzlicher als auch tierischer Herkunft sind biochemisch abbaubar. Man unterscheidet zwei Abbauprozesse, die in der Natur durch Einwirkung von Mikroorganismen ablaufen. Wenn der Abbauprozess in der Anwesenheit von Sauerstoff geschieht, spricht man von der aeroben Zersetzung oder Verrottung. Erfolgt der Stoffwechselprozess unter Luftabschluss, so handelt es sich um einen anaeroben Abbau oder Vergärung. Unter aeroben Bedingungen werden die hoch molekularen organischen Substanzen bis zu anorganischen Endprodukten (CO_2 , H_2O) „veratmet“ [MUDRACK und KUNST, 1994]. Bei dem anaeroben Stoffwechsel werden sie bis zu Biogas „reduziert“ bzw. vergoren.

2.3.1 Abbaubarkeit von organischen Stoffen und Einflussfaktoren auf den anaeroben Abbauprozess

Die anaerobe Abbaubarkeit eines organischen Stoffes ist ein wichtiges Kriterium für die Charakterisierung dieses Stoffes, der einem biologischen Abbauprozess unterworfen wird. Dadurch unterscheidet man, wie vollständig der organische Anteil des Materials eliminiert wird. In der Anaerobtechnik wird dafür der Begriff anaerobe Abbaubarkeit bzw. Vergärbarkeit verwendet.

Die Vergärbarkeit eines organischen Stoffes ist vor allem von seiner biochemischen Zusammensetzung abhängig. Unter biochemischem Gesichtspunkt lassen sich die wesentlichen organischen Substanzen in folgende Stoffgruppen unterteilen, wie strukturreiche und strukturarme Kohlenhydrate, Eiweißstoffe (Proteine), Lipide (Fette) und Lignin. Diese Stoffgruppen haben unter anaeroben Bedingungen unterschiedliche anaerobe

Abbaubarkeiten und demzufolge benötigen sie unterschiedliche Abbauezeiten. Die Abbaubarkeit dieser biochemischen Stoffgruppen ist in Abb. 2.10 schematisch dargestellt.

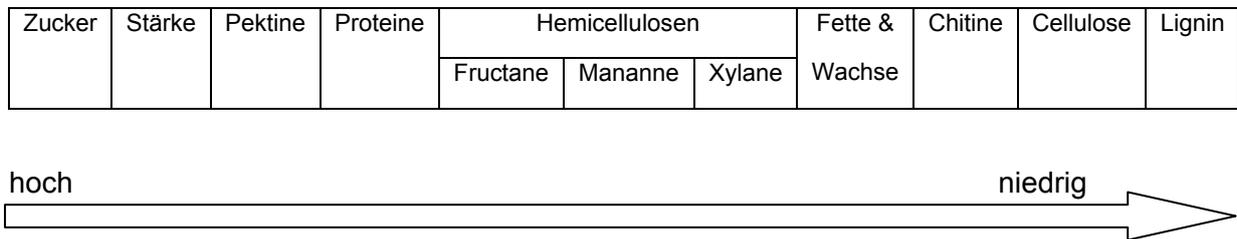


Abb. 2.10: Abbaubarkeit von organischen Stoffen [OTTOW, 1997]

Die Proteine gehören zu den Stoffen, die zum größten Teil relativ leicht abbaubar sind. Ihre Vergärbarkeit ist von der Zusammensetzung der Aminosäuren abhängig. Wenn ein Protein aromatische Aminosäuren beinhaltet, die nur bedingt vergärbar sind, dann wird dieses Protein auch nur eine bedingte Abbaubarkeit aufweisen [SCHLEGEL, 1992]. Die aromatischen Aminosäuren bilden bei dem fermentativen Abbau biogene Amine, die bei einer bestimmten Konzentration hemmend auf die Stoffwechselfähigkeit der beteiligten Mikroorganismen im Vergärungsprozess wirken [GRIEHL et al., 2003]. Die Anwesenheit von Lignin in einem Substrat kann ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Abbaubarkeit der Proteine haben, da Proteine über Phenole in der Faserfraktion eingebunden sind [MEAK, 2002]. Ihre Abbaubarkeit wird besonders durch Polyphenole, wie Tannine, gehemmt, die mit Eiweißen stabile nicht anaerob abbaubare Komplexe bilden. [MANGAN, 1988; RITTNER und REED, 1992]. Im Allgemeinen sinkt die anaerobe Abbaubarkeit organischer Stoffe mit der Konzentrationserhöhung der Kohlenwasserstoffe, die nur einem sehr langsamen fermentativen Abbau zugänglich sind.

Die Fette sind mittelmäßig anaerob abbaubar. Die Abbaubarkeit der Fette hängt von den verschiedenen Merkmalen der Fettsäuren, aus denen Fette zusammengesetzt sind, ab. Sie ist vor allem auf die Menge an Fett, die Kettenlänge der Fettsäuren und den Grad der Sättigung der Fettsäuren angewiesen. Die Strukturmerkmale, die eine Auswirkung auf den anaeroben Abbau haben, lassen sich in folgender Tab. 2.6 zusammenfassen.

Tab. 2.6: Bewertung der Merkmale von Fettsäuren [SPIES, 1986]

Merkmal der Fettsäure	Auswirkung auf den anaeroben Fettabbau	
	erschwerend	erleichternd
Anzahl der C-Atomen	hoch (langkettig)	niedrig (kurzkettig)
Molekulargewicht	hoch	niedrig
Kettenstruktur	verzweigt	unverzweigt
Sättigungszustand	gesättigt	ungesättigt
Löslichkeit im Wasser	unlöslich	löslich
Unlösliche Partikel	grobdispers	feindispers
Molekülstruktur	zyklisch (Ringe)	azyklisch (Ketten)

Die Kohlenhydrate bestehen aus drei Gruppen, die unterschiedliche Vergärbarkeiten besitzen. Die erste Gruppe beinhaltet Kohlenhydrate, die aus einfacheren Zuckern bestehen. Zu denen gehören Mono- und Disaccharide, die meist wasserlöslich und sehr leicht anaerob abbaubar sind. Die zweite Gruppe der strukturarmen Polysaccharide, die z. B. Stärke beinhaltet, gehört zu den leicht anaerob abbaubaren organischen Stoffen [SCHLEGEL, 1992]. Die dritte Gruppe der Kohlenhydrate ist aus den strukturreichen Kohlenhydraten zusammengesetzt. Die strukturreichen Kohlenhydrate, die aus Pektinen, Hemicellulosen und Cellulose bestehen, haben unterschiedliche Abbaubarkeiten. Die Pektine sind leicht abbaubar. Die Abbaubarkeit der zu den Hemicellulosen gehörenden Arabane, Mannane, Fructane ist als leicht eingestuft; die Galactane hingegen sind schwer abbaubar [OTTOW, 1997]. Cellulose gilt als schwer anaerob abbaubar. Die Vergärbarkeit der Hemicellulosen und Cellulose ist von der Anwesenheit des Lignins in der Struktur abhängig. Die nativen Hemicellulosen werden oftmals schneller als native Cellulose abgebaut, da die Hemicellulosen eine höhere Wasserlöslichkeit aufweisen [LOLL, 2002]. Cellulose dagegen ist unlöslich und deshalb schwer für Mikroorganismen angreifbar [OTTOW, 1997]. Sobald ein Substrat Lignin enthält, können Cellulose und Hemicellulosen nicht mehr vollständig abgebaut werden. Sie liegen dann in einer mit dem Lignin vernetzten Form vor und sind deshalb mikrobiell nur teilweise verfügbar [LENGERKEN und ZIMMERMANN, 1991]. In diesem Fall wird ein sog. Kohlenhydrat-Lignin-Komplex gebildet, der durch das außenliegende Lignin relativ gut vor dem mikrobiellen Angriff geschützt ist. Darüber hinaus beeinflussen die phenolischen Säuren, wie p-Cumarylalkohol und Ferulasäure, die Vergärbarkeit der Stoffe nicht nur durch die Bildung der schwerabbaubaren Kohlenhydrat-Lignin-Komplexe, sondern auch durch direkte bakteriostatische Wirkung [MEAK, 2002]. Bei dem Abbau dieses Komplexes werden abbaubare Stoffe nur langsam aus der Matrix herausgelöst. Dabei werden unterschiedliche Vergärbarkeiten u. a. durch die ungleiche Geschwindigkeit der Freisetzung der Monomere bestimmt. Um die Abbaubarkeit der vernetzten Cellulose zu charakterisieren, wurde in der Abfallwirtschaft ein Cellulose/Lignin-Verhältnis (sog. „C/L-Quotient“) eingeführt. KÖRDEL et al. (1999) haben an den Restmüllproben aus den Rottevorgängen einer MBA-Anlage die biologische Stabilisierung eines Stoffes bei einem C/L- Quotient von 0,5-0,6 definiert. Für Laborversuche mit wenig Probematerial kann ein grober C/L- Quotient im Bereich von 0,4 bis 0,7 angegeben werden [SCHERER et al., 1999].

Zu den anaerob nicht vergärbaren Stoffen gehören diejenigen, die aus gesättigten aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt sind [SCHLEGEL, 1992]. Zu diesen Verbindungen zählt Lignin, da seine Grundbausteine Derivate des Phenylpropan (p-Cumarylalkohol, Coniferylalkohol, Sinapylalkohol) sind. Es wird nur aerob durch die Weissfäulepilze abgebaut, die über das Enzym Lignin-Peroxidase verfügen [LOLL, 2002]. Es beeinträchtigt den mikrobiellen Abbau von der mit ihm verbundenen Cellulose und den Hemicellulosen in dem Ligno-Cellulose-Komplex. Darüber hinaus leidet das Abbauverhalten der löslichen Kohlenhydrate, Proteine und Fette, da Lignin eine Art physikalische Barriere bilden kann [DEHORITY und JOHNSON, 1961; MINSON, 1990].

Die biochemischen Stoffe kann man nach ihrer anaeroben mikrobiellen Abbaubarkeit in folgende Gruppen aufteilen:

- **Sehr leicht anaerob abbaubare organische Stoffe**
z. B. Kohlenhydrate, wie Mono- und Disaccharide

- **Leicht anaerob abbaubare organische Stoffe**
z. B. strukturarme Polysaccharide, wie Stärke und zahlreiche Proteine
- **Mittelmäßig anaerob abbaubare organische Stoffe**
z. B. Fette, native Hemicellulosen
- **Schwer anaerob abbaubare organische Stoffe**
z. B. native Cellulose
- **Anaerob nicht abbaubare organische Stoffe**
z. B. Lignin

Zusammenfassend gilt, je größer der Gehalt an schwer abbaubaren Substanzen in einem Substrat ist, desto schlechter ist seine Vergärbarkeit. Dieses Substrat ist also schwer anaerob zersetzbar. Da alle biologischen Materialien aus einer Kombination von organischen Stoffgruppen mit verschiedenen Bindungsformen, z. B. wasserlöslichen Zuckern, Cellulose, Hemicellulosen, Lignin, Fetten, Proteinen usw., bestehen, kann die vorgestellte Klassifizierung auch für sie angewendet werden. Die anaerobe Abbaubarkeit von einem Substrat wird dann als Summe der Abbaugrade jeder vorhandenen Stoffgruppe dieses Substrates unter Berücksichtigung der Gehalte jeder Stoffgruppe berechnet.

- Einflussfaktoren auf den anaeroben Abbauprozess

Der Ablauf eines anaeroben Abbauprozesses wird durch mehrere Prozessparameter, wie hydraulische Verweilzeit, Raumbelastung sowie unterschiedliche Einflussfaktoren, wie Substrateigenschaften und biozönotische Parameter, beeinflusst. Die charakterisierende Zusammensetzung des Substrates spielt dabei eine wichtige Rolle. Sie hat einerseits durch lebensnotwendige Nährstoffe (z. B. Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Spurenelemente) einen entscheidenden Einfluss auf die Entwicklung der Biozönose, andererseits ist diese unmittelbar mit der Zusammensetzung der entstehenden Stoffwechselprodukte bzw. des Biogases verknüpft. Darüber hinaus bestimmt die Substratzusammensetzung den maximal erzielbaren organischen Abbaugrad des Substrates. Einen Überblick der Einflussparameter auf die Effizienz des biologischen Abbaus gibt Tab. 2.7.

Tab. 2.7: Einflussparameter auf die anaeroben biologischen Abbauprozesse [LANGHANS, 1999]

Prozessparameter (Messgrößen)	Technologieparameter (Betriebsparameter)	Substratcharakterisierung (Substrateigenschaften)	Biozönotische Parameter
<ul style="list-style-type: none"> • Temperatur • pH-Wert • Säurezusammensetzung und -Konzentration • Puffersystem • Redoxpotential 	<ul style="list-style-type: none"> • Dosiermodus (Batch-, Kontinuierlicher Betrieb) • Prozesswärmeeintrag • Mischsystem • Entwässerungssystem 	<ul style="list-style-type: none"> • Substratzusammensetzung (Gehalte an schwer und leicht abbaubaren Kohlenhydraten, Lignin, Proteinen und Fetten) • TS-, oTS-Gehalte • oTS-Abbaugrad 	<ul style="list-style-type: none"> • Spezifische Wachstumsrate • Einfluss von Temperatur, pH, Salzkonzentration und Hemmstoffen • Substrat- und Produkthemmung

Prozessparameter (Messgrößen)	Technologieparameter (Betriebsparameter)	Substratcharakterisierung (Substrateigenschaften)	Biozönotische Parameter
<ul style="list-style-type: none"> • Nährstoffe, Spurenelemente • Konzentration des Biogases 	<ul style="list-style-type: none"> • Hydraulische Verweilzeit • Prozesswasser-rückführung (Menge, Biomasserückführung) • Chemische, physikalische Parameter • Nährstoffdosierung • pH-Einstellung • Begasungsrate (aerob-anaerober Prozesswechsel, Strippung) 	<ul style="list-style-type: none"> • Relation zwischen schwer, leicht abbaubaren Kohlenhydraten, Proteinen, Fetten/Ölen und Lignin • Zerkleinerungsgrad • Toxizitätspotential (N-, S-Gehalt, Salzgehalt) • Dichte, Schüttdichte, Viskosität • Nährstoffe (C/N; P/N), Spurenelemente, • Hemmstoffe (Schwermetalle, Pestizide, Antibiotika, PCB, AOX, etc.) • Korngröße, spez. Oberfläche • Sedimentationsverhalten • Schüttgutparameter 	<ul style="list-style-type: none"> • Biomassertrag • Schlammalter • Verweilzeit • Stoffübergang (Nährstoffzufuhr, Produktentfernung) • Störungstoleranz (Symbiose, Synthrophie, fakultative Aerobie bzw. Anaerobie) • Speziesvarietät • Nährstoff- und Milieukonkurrenz

2.3.2 Biologische Methoden zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit

Die biologischen Methoden zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit beruhen auf der Messung des unter anaeroben Bedingungen freigesetzten Biogases von einem Substrat. Dabei wird das freigesetzte Biogas auf zwei verschiedene Weisen, und zwar manometrisch und volumetrisch, gemessen. Es wurden Normen für die Bestimmung der Abbaubarkeit von verschiedenen biologischen Stoffen ausgearbeitet. Für die im Wasser schwer löslichen organischen Verbindungen gibt es eine Anleitung für die Vorbereitung zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit im wässrigen Medium [DIN EN ISO 10634, 1995].

Außerdem stellen mehrere Firmen Messgeräte her, mit denen die Biogasbildung und anaerobe Abbaubarkeit von organischen Stoffen im Labormaßstab gemessen werden kann. In einer Übersicht von JÖRG (2000) wurden solche Messgeräte und ihre Funktionsweise ausführlichen dargestellt. Neben standardisierten wurden von verschiedenen Forschungseinrichtungen mehrere nicht standardisierte Messverfahren entwickelt. Zu denen gehören z. B. ein von BAUMANN (1994) ausgearbeitetes Verfahren, ein Test zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit der organischen Stoffe von STROTMANN et al. (1993) sowie von PAGGA und BEIMBORN (1993). Alle entwickelten Methoden unterscheiden sich voneinander hauptsächlich in der Größe des Reaktorsvolumens der verschiedenen Ansätze,

der eingesetzten Kohlenstoffmenge und Einrichtungen zur Biogaserfassung und -messung. Die durch die verschiedenen Messmethoden erzielten Ergebnisse der anaeroben Abbaubarkeit, der Biogaserträge und -zusammensetzung können nur begrenzt miteinander verglichen werden. Deswegen wurde vom VDI die Richtlinie 4630 (2006) „Vergärung organischer Stoffe“ ausgearbeitet, bei der durch einheitliche Durchführung der Vergärungsversuche die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ermöglicht wird.

In Folgenden werden die genormten Meßmethoden gemäß DIN EN ISO 11734 (1998) und DIN 38414-S8 (1985) sowie die Hohenheimer Gärtests [HELFFRICH und ÖCHSNER, 2003] für die biologischen Stoffe dargestellt.

- Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit nach EN ISO 11734

Die auf manometrische Messung des Biogases basierende ISO Norm 11734 (1995) zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit von organischen Verbindungen im aquatischen System wurde von der internationalen Organisation für Standardisierung verabschiedet. Im Jahre 1998 wurde sie dann als europäische Norm DIN EN ISO 11734 zur Bestimmung der anaeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen im Faulschlamm übernommen. Die Abb. 2.11 zeigt der Aufbau der Messapparatur.

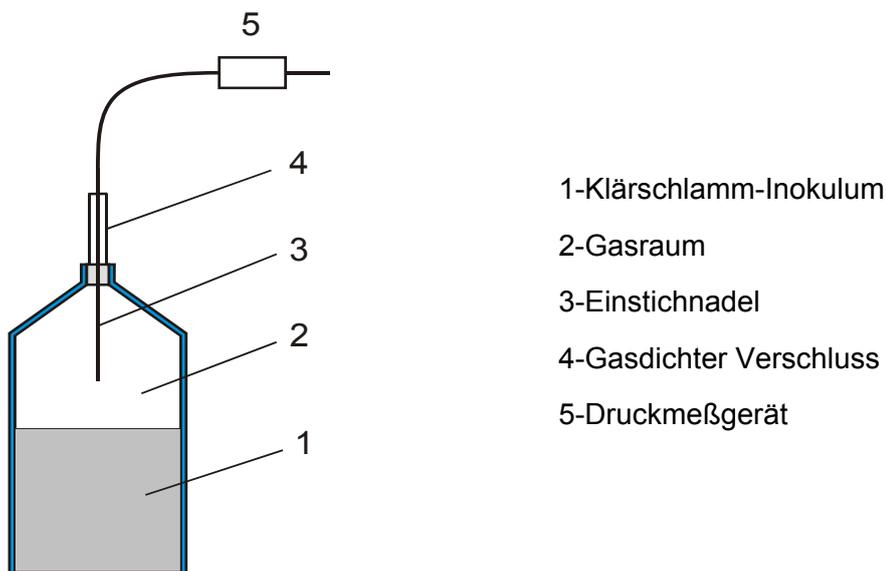


Abb. 2.11: Aufbauapparatur des manometrischen Messverfahrens zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit [DIN EN ISO 11734,1998]

Diese Norm ist konzipiert zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit von wasserlöslichen Stoffen. Sollte ein wasserunlösliches Substrat untersucht werden, muss es in einem Lösungsmittel gelöst werden. Als Inokulum wird ein gewaschener Faulschlamm aus einer kommunalen Kläranlage eingesetzt. Die Untersuchung erstreckt sich über den Zeitraum von ca. 60 Tagen bei einer Temperatur von 35 ± 2 °C. Das Volumen des eingesetzten Messgefäßes beträgt 0,1-1 Liter und bei der Messung müssen mindestens drei Ansätze mit den Prüfsubstanzen, mit reinem Klärschlamm als Blindwert sowie mit einem Referenzstoff zur Kontrolle parallel angesetzt werden. Als Referenzstoffe werden Polyethylenglykol 400,

Phenol und Natriumbenzoat angewendet. Sollten dabei die Referenzstoffe zu weniger als 60% abgebaut werden, sind die Ergebnisse dieser Charge nicht verwertbar. Das gebildete Biogas wird in einem Druckmessgerät erfasst. Die anaerobe Abbaubarkeit wird durch die Bestimmung des Biogasertrages und aufgrund des verbleibenden gelösten organischen Kohlenstoffes in der Flüssigphase ermittelt. Allerdings ist der laut Vorschrift erforderliche Trockensubstanzgehalt von 1-3 gTS/l zu niedrig um die Vergärbarkeit von festen biologischen Stoffen zu ermitteln.

- Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit in der Anlehnung an DIN 38414-S8

Die meisten laboratorischen anaeroben Untersuchungen werden gemäß dem Gärtest, der in Anlehnung an DIN 38414-S8 (1985) konzipiert war, durchgeführt. Diese Norm ist ursprünglich in der Abwasser- und Schlammbehandlung eingeführt worden, um die Bestimmung des Faulverhaltens von Schlämmen in einem volumetrischen System (Eudiometer) im Labormaßstab zu untersuchen. Für die anaeroben Untersuchungen der vorbereiteten biologischen Abfälle wurde diese Norm zu einem Gärtest (GB₂₁) in der AbfAbIV (2001) modifiziert. Für die Bestimmung des anaeroben biologischen Abbaugrades, wird die organische Fracht der Mischung des zu untersuchenden Substrats und dem ausgefaulten Klärschlamm -vor und nach dem Gärtest- gemessen. Die gemessene Biogasbildung wird dann im Bezug auf die abgebaute TS oder oTS (NI/kgTS bzw. NI/kgTS) berechnet. Dabei wird das Biogasbildungspotential, das Abbauverhalten und aufgrund des Verlaufs der Biogasbildungskurve die anaerobe Abbaubarkeit des zu untersuchenden Stoffes abgeleitet. Abb. 2.12 stellt Beispiele der Verläufe von Biogasbildungskurven dar.

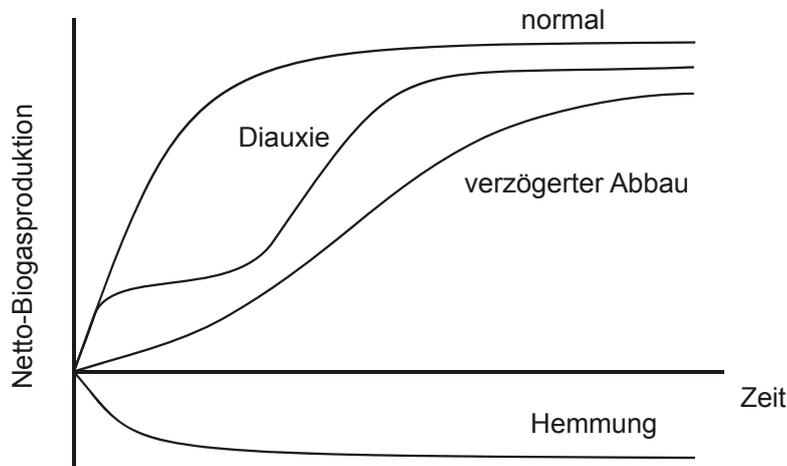


Abb. 2.12: Schematische Darstellung typischer Biogasbildungskurven von Stoffen unterschiedlicher anaerober Abbaubarkeit [VDI RICHTLINIE 4630, 2006]

Die in Abb. 2.12 abgebildete Netto-Biogasproduktion ist die Differenz der Biogasproduktion aus dem Substrat und dem eingesetzten Impfschlamm. Die Kurve „normal“ charakterisiert die Substrate, die vorwiegend aus den leicht und schnell abbaubaren Substanzen bestehen. Erfolgt der Abbau in zwei Schritten, so kann dies auf eine zweiphasige Umsetzung zurückgeführt werden (Diauxie). Die verzögerte Biogasbildungskurve kennzeichnet die Substrate, die aus den schwer abbaubaren Substanzen zusammengesetzt sind. Dieser Kurvenverlauf kann auch auf eine leichte Hemmung hindeuten. Trifft eine starke oder vollständige Hemmung ein, dann ist der Verlauf der Netto-Biogasproduktion der Hemmungs-

Kurve ähnlich. Neben hier dargestellten Kurvenverläufen gibt es eine Vielzahl von ihren Mischformen, die z. B. in KÄMPFER (2001) aufgezeichnet sind.

Für die Durchführung des Gärtests wird die in Abb. 2.13 dargestellte Apparatur verwendet. Als Impfschlamm wird ausgefauter Klärschlamm einer kommunalen Kläranlage genommen und gemeinsam mit zu untersuchendem Substrat bei einer Temperatur von $35\pm 1^\circ\text{C}$ vergoren. Der Impfschlamm soll einen TS-Gehalt von ca. 5% nachweisen. Es werden 50g der aufbereiteten Probe in die Versuchsapparatur eingesetzt. Die Proben werden mit 50 ml Impfschlamm versetzt und der Ansatz mit Leitungswasser auf 300 ml aufgefüllt. Das zu untersuchende Substrat wird in einer parallel laufenden dreifachen Ausführung gemessen. Gleichzeitig läuft eine Doppelbestimmung nur mit Impfschlamm, deren Biogasvolumen von dem gesamten Biogasvolumen des Impfschlammes und Substrates abgezogen wird. Die Ermittlung der gebildeten Biogasvolumina erfolgt analog DIN 38414-S8 (1985) und der Bewertungszeitraum beträgt 21 Tage, wobei die anfängliche Lag-Phase nicht mitgerechnet wird. Ein zusätzlicher Doppelansatz mit dem Referenzmaterial dient der Überprüfung der Qualität des Klärschlammes. Als Referenzmaterial wird in der Regel Cellulose angewendet. Dabei muss der Referenzansatz während des Bewertungszeitraumes 400 NI/kgTS überschreiten, ansonsten müssen die Ergebnisse verworfen werden.

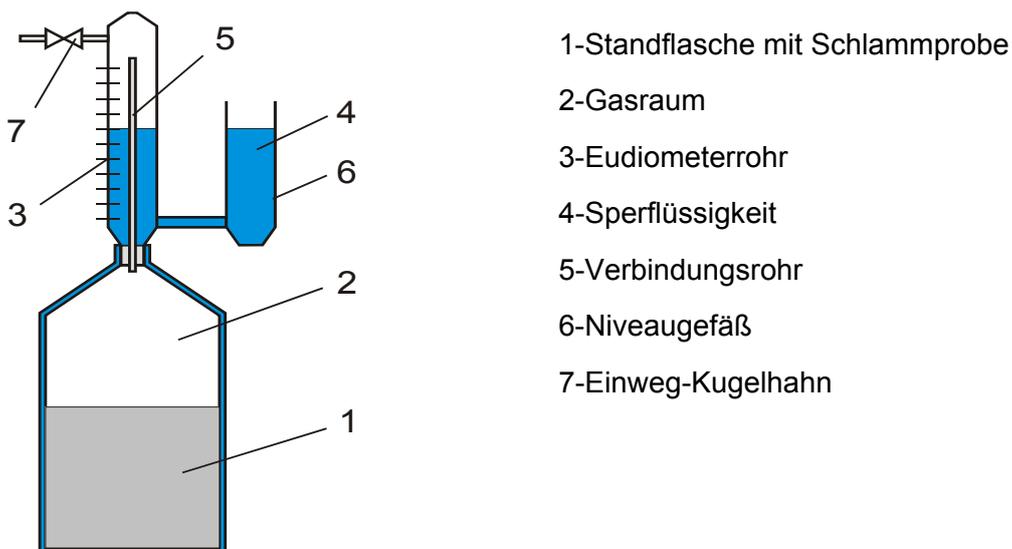


Abb. 2.13: Aufbau der Apparatur des Gärtests nach DIN 38414-8, 1985

Anhand der durchgeführten Gärtests können folgende Fragen beantwortet werden [VDI RICHTLINIE 4630, 2006]:

- grundsätzliche Bewertung des möglichen Biogasertrages und der anaeroben biologischen Abbaubarkeit eines Stoffes bzw. Stoffgemisches
- qualitative Beurteilung der Geschwindigkeit des anaeroben Abbaus des untersuchten Stoffes bzw. Stoffgemisches
- qualitative Bewertung der Hemmwirkung des untersuchten Stoffes im untersuchten Konzentrationsbereich.

Jedoch können diese Versuche für einen Praxisbetrieb folgende wichtige Informationen

- über die Prozessstabilität in Reaktoren, die mit dem Stoffgemisch kontinuierlich beschickt werden
- über die Biogasausbeute unter Praxisbedingungen, aufgrund möglicher negativer oder positiver Synergieeffekte
- über die Grenzen der organischen Raumbelastung

nicht beantworten.

- Hohenheimer Biogasertragstest

Der Hohenheimer Biogasertragstest (HBT) wurde für die Bestimmung des Biogaspotentials von landwirtschaftlichen Stoffen konzipiert [HELFFRICH und ÖCHSNER, 2003]. Im Rahmen dieses Verfahrens wurde ein einfacher Versuchsaufbau entwickelt, bei dem eine exakte und repräsentative Analyse des Biogasertrages und die Abbaubarkeit des Substrates ermittelt werden kann. Da die Substrate aus der Landwirtschaft gegenüber z. B. kommunalen Klärschlämmen einen erheblich höheren organischen Anteil nachweisen, werden die zu testenden Substratmengen verkleinert. Die Vorrichtung dieses Tests besteht aus einer Glasspritze bzw. Kolbenprober mit einem Volumen von 100 ml und einer 1/1 Graduierung sowie einem Kapillaransatz, wie in Abb. 2.14 dargestellt ist. Diese Glasspritze wird als Fermenter verwendet. Auf den Kapillaransatz wird ein gasdichtes Schlauchstück aufgesetzt, das mit einer Schlauchklemme verschlossen werden kann. Etwa 60 Kolbenprober werden in einen motorbetriebenen Rotor eingesteckt. Die Rotation der Kolben bewirkt die Durchmischung des Substrats. Die gesamte Einheit wird in einen Brutschrank eingebaut, wo sie temperiert wird. Als Impfstoff wird ausgefäulte Gülle einer landwirtschaftlichen Biogasanlage verwendet.

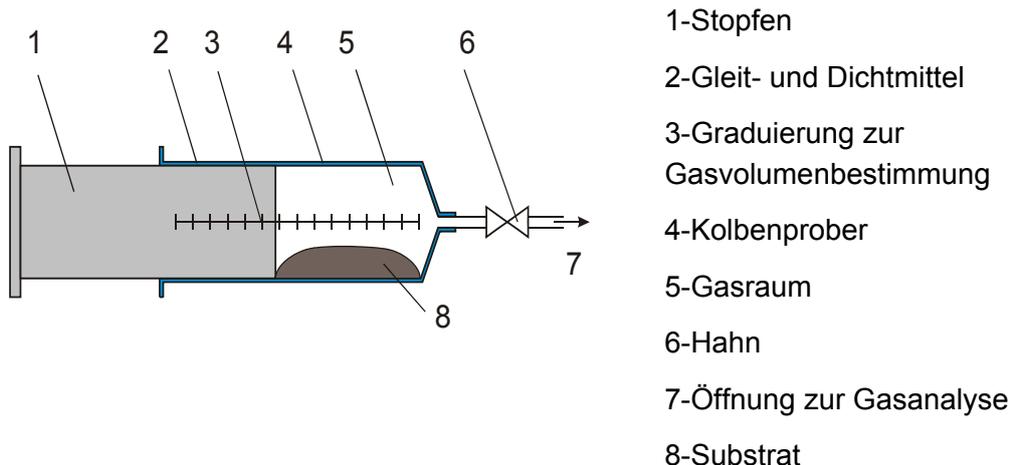


Abb. 2.14: Kolbenprober des Hohenheimer Biogasertragstests [HELFFRICH und ÖCHSNER, 2003]

2.3.3 Chemische, physikalische sowie enzymatische Methoden zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit

In der Abfall- und Abwasseranalytik werden für die Charakterisierung der organischen Fracht einer Feststoffprobe routinemäßig Summenparameter, wie TS, oTS und CSB gemessen. Die Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes und des organischen Trockensubstanzgehaltes erfolgt nach DIN 38414-S2 (1985) bzw. DIN 38414-S3 (1985). Der chemische Sauerstoffbedarf in den festen Proben wird nach DIN 38414-S9 (1986) gemessen. Die Summenparameter kennzeichnen nur den gesamten organischen Anteil eines Substrates ohne jedoch seine Struktur und dementsprechend seine Vergärbarkeit zu erläutern. Somit können sie nur bedingt zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit eines Stoffes herangezogen werden.

Die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit kann nach der quantitativen Bestimmung der Kohlenhydrate, Proteine, Fette und Lignin erfolgen, bzw. aufgrund der gemessenen quantitativen Gehalte dieser biochemischen Stoffgruppen und ihrer bekannten anaeroben Abbaubarkeit. Da es in der Abfall- und Abwasseranalytik keine standardisierten analytischen Verfahren für die Inhaltsstoffbestimmung gibt, werden Methoden und Analyseverfahren aus anderen Forschungsbereichen herangezogen. Dafür eignen sich die ausgearbeiteten Analysemethoden aus der Lebensmittel- und Futtermittelanalytik. Sie können zur Bestimmung der Zusammensetzung von organischen Stoffen bzw. von inhomogenen organischen Materialien angewendet werden. Um eine vollständige Charakterisierung der Vergärbarkeit für die Kohlenhydrate zu erreichen, müssten strukturreiche und strukturarme Kohlenhydrate, die verschiedene Abbauraten beim anaeroben Abbau besitzen, getrennt voneinander quantitativ erfasst werden. Zur Bestimmung der strukturreichen Kohlenhydrate sollten vor allem Gehalte der Cellulose- und Hemicellulosen herangezogen werden, weil die Cellulose der Grundbestandteil der pflanzlichen Substanz ist und dadurch etwa die Hälfte der Biomasse aus Cellulosen besteht. Hemicellulosen sind die mengenmäßig am weitesten verbreiteten Kohlenhydrate in der Natur [SCHLEGEL, 1992].

Im Folgenden wird ein Überblick der Bestimmungsmethoden der Kohlenhydrate, Proteine, Fette und Lignin gegeben. Dabei gilt, dass die enzymatischen Verfahren im Vergleich mit chemisch-physikalischen Analysen sehr spezifische Versuchsbedingungen erfordern. Außerdem verlaufen sie in der Regel länger, da Enzymeinsatz bzw. –einwirkung zum Teil eine sehr lange Inkubationszeit hat [MAIER, 1990].

Zur differenzierten Bestimmung der strukturreichen Kohlenhydrate und des Lignins eignet sich am besten die Van-Soest-Analyse [VAN SOEST, 1963]. Diese Methode wurde in der Tierernährung zur näheren Charakterisierung der Verdaulichkeit pflanzlicher Futtermittel ausgearbeitet, um die Faserstoffe der Biomasse quantitativ zu erfassen. In Rahmen dieser Analyse werden strukturreiche Kohlenhydrate, wie Hemicellulosen-, Cellulose- und Ligningehalte mittels der Behandlung mit den NDF-, ADF- und ADL-Detergentienlösungen quantitativ bestimmt [VAN SOEST, 1963; VAN SOEST und WINE, 1967; GOERING und VAN SOEST, 1972]. Dabei wird die Probe stufenweise zuerst mit neutraler, dann mit saurer Detergentienlösung und anschließend mit 72 Vol.-%iger Schwefelsäure behandelt. Die gewonnenen Extraktionsrückstände werden nach der Trocknung gravimetrisch als NDF (Neutral-Detergentien-Faser), ADF (Säure-Detergentien-Faser) und ADL (Säure-Detergentien-Lignin) erfasst. Der Cellulose-, Hemicellulosen- und Ligningehalt wird gravimetrisch berechnet. Die Hemicellulosen und Cellulose werden aus der Differenz von

NDF und ADF entsprechend ADF und ADL berechnet. Das Lignin wird nach dem Subtrahieren aus dem ADL des Restes nach dem Veraschen der Probe errechnet. RATHJE (1990) bestätigte die Brauchbarkeit der Van-Soest-Analyse für die biologischen Abfälle an Speiseresten, Rinder und Schweinegülle mit Flotatfett, Restmüll, Bioabfall und Kompostausgangsmaterial.

Die SOUTHGATE-METHODE (1969) dient zur Bestimmung der Gehalte von Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. Dabei werden die Proben zuerst einer Extraktion mit dem Methanol und dann einer Behandlung mit dem Enzym Glucoamylase unterzogen. Der zucker- und stärkefreie Rückstand wird dann mit heißem Wasser und anschließend mit Schwefelsäure extrahiert. Hieraus ergeben sich die Gehalte der wasserlöslichen Polysaccharide und Hemicellulosen. Der Cellulosegehalt wird nach der nachfolgenden Behandlung des Rückstandes mit der stark konzentrierten Schwefelsäure bestimmt. Der Ligningehalt wird gravimetrisch nach der Veraschung des Rückstandes berechnet. Diese Methode hat allerdings den Nachteil, dass die Rohfaserstoffe nicht gravimetrisch, sondern nach saurer Hydrolyse aus mehreren photometrischen oder gaschromatischen Daten zu errechnen sind. Dabei können die Fehler bei dieser arbeitsintensiven und anspruchsvollen Methodik groß sein [LENGERKEN und ZIMMERMANN, 1991].

Mit Hilfe einer weiteren Methode nach ELCHAZLY und THOMAS (1976) können die strukturreichen Kohlenhydrate, wie Hemicellulosen, Cellulose und anschließend Lignin quantifiziert werden. Dabei werden die mit Alkohol entfetteten Proben hintereinander mit Enzymen, wie Glucoamylase, Trypsin oder Pancreatin, behandelt. In diesen Schritten werden strukturarme Polysaccharide und Proteine herausgelöst. Der gewonnene Rückstand wird mit 5 Vol.-%iger Schwefelsäure (gefolgt von 72 vol.-%iger Schwefelsäure) behandelt und anschließend verascht, um die einzelnen Gehalte der Hemicellulosen, Cellulose und Lignin zu bestimmen.

Es gibt auch zahlreiche chemische, physikalische sowie enzymatische Analysen zur getrennten quantitativen Bestimmung von Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. Diese Methoden haben einige für die praktische Anwendung relevante Nachteile gegenüber den oben beschriebenen Methoden, weil z. B. die gesamte summierte Analysezeit von diesen Stoffen länger und mit einem größeren erforderlichen Arbeitsaufwand verbunden ist. Zu diesen Methoden gehören z. B. die Cellulosebestimmung nach UPDEGRAFF (1969) und die SPÖRRI-METHODE (1977). Das Lignin kann mithilfe der Acetyl-Bromid-Lignin- oder der CuO-Oxidationsmethode gemessen werden [LIYAMA und WALLIS, 1988; KÖGEL und BOCHTER, 1985]. Diese Bestimmungsmethoden des Ligningehaltes wurden für holzartige Stoffe entwickelt und sind deswegen für Stoffe mit kleinerem Ligningehalt nur mit Einschränkungen geeignet.

Für die Bestimmung der strukturarmen Kohlenhydrate eignen sich chromatographische, enzymatische und unspezifische Bestimmungsverfahren [LENGERKEN und ZIMMERMANN, 1991]. Die unspezifischen Methoden beinhalten die polarimetrischen, photometrischen und Redoxverfahren. In der Praxis werden bei einer routinemäßigen Zuckerbestimmung öfters die photometrischen und chromatographischen Verfahren eingesetzt. Um die Gehalte von strukturarmen Kohlenhydraten der Feststoffproben zu bestimmen, werden zuerst die Substrate extrahiert. Zu den gebräuchlichsten eingesetzten Farbstoffbildnern bei der photometrischen Bestimmung gehören Anthron und Anilin [MORRIS, 1948; MAIER, 1990]. Die Reaktion dieser Farbstoffreagenzien mit Zucker wird mehreren Analysenmethoden zu

Grunde gelegt. Das chromatographische Verfahren bzw. die Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) erlauben die quantitative Messung von Mono-, Di- und löslichen Polysacchariden mit hoher Reproduzierbarkeit. Allerdings ist diese Analyse wesentlich teurer als ein photometrisches Verfahren.

Die in der Praxis angewendeten Messverfahren zur Fettbestimmung lassen sich in gravimetrische, volumetrische, refraktometrische, densitometrische, dielektrische, manometrische und photometrische Methoden einreihen. Zusätzlich zu diesen Methoden gibt es für die Fettbestimmung NMR (Nuclear Magnetic Resonance)-, Röntgen-, Infrarot-, Mikrowellen- und Ultraschallabsorptions-Verfahren [LENGERKEN und ZIMMERMANN, 1991]. Eine häufig angewendete Methode zur Fettbestimmung ist die Soxhletextraktion. Dabei werden Proben einer erschöpfenden Extraktion im Soxhletapparat mit einem Lösungsmittel unterzogen. Der Rohfettgehalt wird nach dem Abdampfen des Lösungsmittels als Rückstand gravimetrisch ermittelt [VDLUFA-Schriftenreihe, 1983]. Aufgrund der langen Extraktionszeit bei dieser Analyse, wird in der Praxis eine Beschleunigung durch den Einsatz von speziellen Extraktoren bzw. Extraktionstechniken angestrebt. Es werden von verschiedenen Firmen modifizierte Fettextraktionsgeräte in Anlehnung an die klassische Messmethode angeboten. Zu denen gehören z. B. der Serienextraktor fexIKA 50 bzw. ein Nachfolgemodell fexIKA vario control der Firma JANKE & KUNKE, Extraction System B-811 und Fat Determination B-820 der Firma BÜCHI. Das Arbeitsprinzip des computergesteuerten Serienextraktor fexIKA beruht auf der Heißextraktion in dem Wirbelschichtbett. Im Büchi Extraction System B-811 werden die vorbereiteten Proben in die Hülse eingebracht und nach Soxhlet extrahiert. Der Extraktionsprozess wird durch die Zeit- oder Zyklenprogrammierung elektronisch gesteuert. In dem Gerät Fat Determination B-820 erfolgt die Analyse des Fettes nach der Methode von CAVIEZEL et al. (1998). Diese Methode ist ein ganzheitliches zertifiziertes Verfahren für die Bestimmung von Gesamtfett. Sie ist von der AOAC (Association of Official Analytical Chemists) anerkannt und auch als Standardmethode der DGF (Deutsche Gesellschaft für Fettforschung) akzeptiert. Die Messung des Fettgehaltes erfolgt mittels einer gaschromatographischen Bestimmung der Fettsäurezusammensetzung. Die Vorteile aller dieser Geräte gegenüber der üblichen Soxhletapparatur liegen in einer Verringerung der Extraktionszeit, geringerem Lösungsmittelbedarf und einer parallelen Bestimmung von vier Proben.

Bei der Bestimmung der Proteine wird zuerst der organische Stickstoff analytisch bestimmt, der dann mittels Umrechnungsfaktor in den Proteingehalt umgerechnet wird. Für die Berechnung wird der Faktor 6,25, der den unterschiedlichen durchschnittlichen Stickstoffgehalt des analysierten Proteins berücksichtigt, angewendet [MAIER, 1990]. Für die Bestimmung des Stickstoffgehaltes werden öfters Kjeldahl- und Dumasverfahren verwendet [LENGERKEN und ZIMMERMANN, 1991]. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes und die nachfolgende Berechnung des Rohproteingehaltes in den Futtermitteln wird gemäß DIN EN ISO 5983 (2005) durchgeführt. Der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl wird in den Schlämmen laut DIN EN 13342 (2000) gemessen. Bei der Ermittlung nach der Dumas-Methode wird die Probe verbrannt und der dabei gebildete Stickstoff gasvolumetrisch oder gaschromatographisch bestimmt. Bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl wird die Probe so lange aufgeschlossen bis die organische Substanz in der Probe oxidiert wird. Der detaillierte Überblick für den Aufschluss entscheidender Einflussgrößen, wie Art und Menge der Katalysatoren, Oxidationsmittel, Siedepunkterhöher, Aufschlusstemperatur und -zeit, ist in LENGERKEN und ZIMMERMANN (1991) beschrieben. Da dieses

Messverfahren zeitintensiv ist, wurden Schnellmessapparate entwickelt. Neben der Zeitersparnis werden auch einheitliche Durchführungsbedingungen während der Analyse geschaffen. Zum Beispiel stellt die Firma Büchi eine ganze Linie der Kjeldahlgeräte her, die verschiedene Aufschluss- und Destillationssysteme enthält. Die Firma Foss entwickelte eine Reihe von Kjeltec Geräten zur Bestimmung von Stickstoff bzw. Proteinen. Eine Übersicht der anderen Messverfahren zur Bestimmung der Proteine ist in LENGERKEN und ZIMMERMANN (1991) zusammengestellt. Darunter sind Verfahren ohne Mineralisation, nach der trockenen und nasschemischen Mineralisation und Pyrolyse dargestellt.

Ein anderes Verfahren zur Beschreibung des anaeroben Abbauverhaltens nativ organischer Stoffgemische wurde von OCHS (2005) ausgearbeitet. Dafür wurde ein Schnelltest entwickelt, dessen Messprinzip auf dem Mikrowellendruckaufschluss beruht. Bei dem Aufschluss wurde der organische Kohlenstoff unter Druck und Temperatur aus einer Probe herausgelöst und mit dem tatsächlich anaerob abgebauten Kohlenstoff gleichgesetzt. Dabei wurde bei den Versuchen das trockene Material mit destilliertem Wasser versetzt. Bei den fettreichen Substanzen wurden die Versuchsbedingungen modifiziert, da das Lösen von Fetten im Wasser nicht die gewünschten Resultate erzielte. Es wurde einerseits eine in Phosphatpufferlösung aufgeschlossene Probe mit Enzymen (Lipasen) nachbehandelt. Andererseits wurde ein direkter Aufschluss in alkalischer Lauge anstatt mit destilliertem Wasser durchgeführt. Als Vergleichsmethode zur entwickelten Mikrowellendruckaufschluss wurden die Gärungsversuche nach DIN 38414 Teil 8 zur Bestimmung der Vergärbarkeit organischer Feststoffe angewendet. Dann wurde zur Ermittlung des Zusammenhangs zwischen Mikrowellenversuch und anaerobem Abbau eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Sie hat sehr gute Ergebnisse gezeigt. Aufbauend auf diese positiven Korrelationsergebnisse wurde der Extraktionsfaktor E_c entwickelt, der zur Charakterisierung des anaeroben Abbaus eingesetzt werden kann. Für leicht verfügbare Kohlenhydrate sowie Eiweiße und deren Gemische, die sich gut in der Mikrowelle aufschließen lassen, lag der Faktor bei 0,8. Materialien, die den schwerer verfügbaren Kohlenhydraten zuzuordnen sind, erreichten einen Faktor von 1,0. Mit dem Extraktionsfaktor E_c ist eine schnelle Aussage zum spezifischen Abbauverhalten eines nativ-organischen Stoffgemisches möglich.

2.3.4 Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von organischen Stoffen aufgrund ihrer biochemischen Zusammensetzung

Die Kenntnisse über die anaerobe Abbaubarkeit eines organischen Materials werden in mehreren Forschungsbereichen gebraucht. Einer davon, in dem die Charakterisierung der Vergärbarkeit eines organischen Materials angewendet wird, ist die Landwirtschaft. Mit der wachsenden Verbreitung der regenerativen Energien werden die anaeroben Untersuchungen von nachwachsenden Rohstoffen mit dem Ziel der Steigerung der Biogasqualität und -produktion durchgeführt. Zum Beispiel hat POUÉCH et al. (1998) die Methanproduktion von Pflanzenarten, wie Weizen, Klee und Weidegras, zu unterschiedlichen Wachstumsstadien der Pflanzen gemessen und dabei der Einfluss der biochemischen Pflanzenzusammensetzung, vor allem des Gehaltes an Cellulose und Hemicellulosen auf die spezifische Methanausbeute und den Verlauf der Gärung untersucht. Dabei je länger die Vegetationszeit einer Pflanze ist, aus desto mehr Hemicellulosen, Cellulose und Lignin ist sie zusammengesetzt. Infolgedessen verringert sich die anaerobe Abbaubarkeit mit der längeren Vegetationszeit einer Pflanze. Das beeinflusst die Höhe der

Biogas- und Methanausbeute deutlich. Die Untersuchungen von HEIERMANN et al. (2002), AMON et al. (2003) und KAPARAJU et al. (2001) haben dies bestätigt, dass sich im Laufe der Vegetationszeit die Zusammensetzung der Energiepflanzen stark verändert.

Eine Möglichkeit zur Abschätzung der anaeroben Abbaubarkeit, des Biogas- bzw. Methanspotentials von einigen landwirtschaftlichen Stoffen und organischen Abfällen aus der Nahrungsmittelindustrie entsteht durch die in der Tierernährung langjährig gesammelten Datenbanken mit den biochemischen Inhaltsstoffen der Futtermittel und ihren Gehalten. Dazu gehören die Kraffuttertabellen von GIVENS (1990) und die DLG-Futterwerttabelle für Wiederkäuer (1997). Die Abschätzung der Vergärbarkeit von den in den Tabellen vorhandenen Substanzen kann mithilfe der Gehalte an den im Substrat enthaltenen Stoffgruppen durchgeführt werden. Die Futterwerttabellen beinhalten Gehalte an Proteinen, Fetten, Stärken, Zuckern, Cellulose-, Hemicellulosen- und Ligningehalte. Die DLG-Futterwerttabelle für Wiederkäuer beinhaltet Daten über die Rohnährstoffgehalte, wie Rohproteine, Rohfette, Rohfasern und stickstofffreie Extraktstoffe, mit den Verdaulichkeitsquotienten jeder Stoffgruppe. Die Kohlenhydratgruppe wird dabei durch Rohfaser- und stickstofffreie Extraktstoffe vertreten [JEROCH et al., 1993]. Dabei besteht Rohfaser aus der Cellulose, Lignin, Suberin und Cutin. Die stickstofffreien Extraktstoffe enthalten Zucker aller Art, Hemicellulosen, Pektine und unter anderem auch die löslichen Anteile von Cellulose, Pentosanen und Lignin [KIRCHGESSNER, 1992]. Der gesamte Verdaulichkeitsquotient aus der Futterwerttabelle für Wiederkäuer sollte dem Abbaugrad des organischen Anteils in einer Biogasanlage entsprechen. Folglich sollen Verdaulichkeitsquotienten jeder Stoffgruppe in der Tierernährung einem Abbaugrad jeder Stoffgruppe in der anaeroben Behandlung entsprechen, weil der Verdauungstrakt der Wiederkäuer einer Methangärung bzw. einer mehrkammerigen Bio-Hydrolyse entspricht. Die Darmmikroorganismen eines Wiederkäuers können in gleicher Weise wie Mikroorganismen im anaeroben Reaktor einen biologischen Stoff abbauen [LOLL, 2002]. In einem solchen „Kuhbioreaktor“ werden gleiche Zwischenprodukte wie in einem herkömmlichen Bioreaktor gebildet. Die theoretische Berechnung des erzielbaren Biogas- und Methanertrages eines Substrates wird durch seinen Gehalt an Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten unter Berücksichtigung der Verdaulichkeit jeder Stoffgruppe bestimmt. Die nach diesen Überlegungen berechneten Biogaserträge und Methangehalte unterscheiden sich wenig von den in praktischen Untersuchungen erzielten Daten. Bei den vorgestellten Ergebnissen von GRUBER (2004) liegt der Unterschied zwischen theoretisch berechneten und praktisch erzielten Werten für Biogaserträge im Bereich von $\pm 10\%$, für die Methangehalte im Bereich von $\pm 4\%$. Dieser Untersuchung wurden Rübenbruchstücke, Weißkohlschälabfälle, Mais, Grünroggensilage und Pressschnitzel aus Mais unterzogen.

Ein weiterer Forschungsbereich, in dem die Abbaubarkeit von organischen Stoffen anhand ihrer Zusammensetzung erforscht wird, ist die Abfallwirtschaft. In der Abfallwirtschaft haben AMIN und LEPOM (1995) Untersuchungen zur Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit von Müllproben durchgeführt. Sie haben die Van-Soest-Methode auf die zu deponierenden Müllproben angewendet, um eine differenzierte Aussage über den biologisch abbaubaren Anteil eines Abfalls machen zu können. Die Van-Soest-Analyse wurde modifiziert und zur näheren Charakterisierung des organischen Anteils von Müllproben sowie dessen biologischer Abbaubarkeit in Deponien herangezogen. Dabei wurde ein korrigierter Glühverlust (GV_{korr}) als Alternative zum Glühverlust vorgeschlagen. Bei der Bestimmung des korrigierten Glühverlustes werden vom Glühverlust analytisch gewonnene Stoffgruppen, die

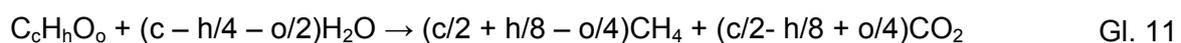
als biologisch inert gelten abgezogen. Im Rahmen des BMBF Projektes „mechanisch-biologische Behandlung von zu deponierenden Abfällen“ wurde unter anderem die Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit des zu deponierenden Mülls in Abhängigkeit von seinen Inhaltstoffen durchgeführt [SOYEZ, 2000]. Der Stabilisierungsgrad der organischen Substanz von mechanisch-biologisch behandeltem Restmüll wurde durch Fraktionierung nach Van Soest quantifiziert. Die Ergebnisse des stoffgruppenspezifischen Aufchlusses der untersuchten Restabfälle stehen in Korrelation mit der Gasbildung in Deponiesimulationsreaktoren [EHRIG et al., 1998]. Dadurch ließ sich das zeitliche Abbauverhalten des zu deponierenden Reststoffes in der Deponietechnik einschätzen. Im Rahmen dieses Projektes wurde ein berechneter Cellulose/Lignin-Quotient (C/L-Quotient) als neues Stabilitätskriterium zur Bewertung des biologischen Abbaugrades eines Abfalls eingeführt. Bei der Anwesenheit von Lignin kann nicht die komplette Cellulosefraktion abgebaut werden, da ein Teil dieser Fraktion mit Lignin in vernetzter Form vorliegt und deshalb mikrobiell nicht verfügbar ist. Der C/L-Quotient beschreibt den Vernetzungsgrad der Cellulose mit Lignin. In den Untersuchungen von SCHERER et al. (1999) wurde ein C/L-Quotient von 0,4-0,7 bestimmt, der einem maximal stabilisierten organischen Material entspricht.

Grundsätzlich ist es möglich die anaerobe Abbaubarkeit bzw. Vergärbarkeit durch die Messung der Gehalte der biochemischen Stoffgruppen abzuschätzen. Dabei sollen die eingesetzten Materialien aus der Land- und Abwasserwirtschaft auf den Gehalt der Stoffgruppen Proteine, Fette, strukturreiche und -arme Kohlenhydrate sowie Lignin untersucht werden. Bei der Charakterisierung der vorbehandelten Materialien für Deponien kann die Bestimmung auf strukturreiche Kohlenhydrate und Lignin reduziert werden, weil die leicht- und mittelabbaubaren Stoffgruppen schon abgebaut wurden.

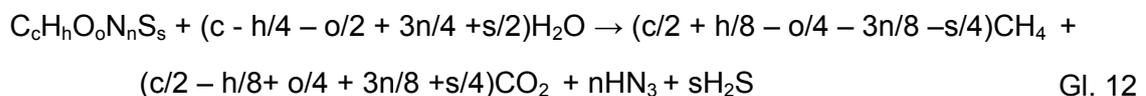
2.4 Berechnung des theoretischen Biogaspotentials

2.4.1 Stöchiometrische Berechnung des Biogaspotentials der einzelnen biochemischen Stoffgruppen

Die aus den organischen Stoffgruppen theoretisch mögliche Biogasausbeute sowie die Biogaszusammensetzung können auf der Grundlage der BUSWELL-Gleichung rechnerisch bestimmt werden [BUSWELL et al., 1952]. Um nach dieser Gleichung die Anteile an Methan und Kohlendioxid im Biogas berechnen zu können, muss eine Strukturformel dieser organischen Verbindung mit der Anzahl an Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffatomen bekannt sein. Die allgemeingültige Reaktionsgleichung Gl. 11 eignet sich für die Berechnung von theoretischer Biogasausbeute und -qualität von Kohlenhydraten und Fetten.



Für die Berechnung des Biogasertrages von Proteinen wurde die Gl. 11 von Boyle um die zwei weiteren Elemente Stickstoff und Schwefel erweitert [ROEDIGER et al., 1990].



Die Beispiele der Buswell-Gleichungen für die Hauptstoffgruppen werden nachfolgend dargestellt. Kohlenhydrate sind dabei mit Glucose $C_6H_{12}O_6$ vertreten. Für die Fette wurde

Palmitin mit der Strukturformel $C_{16}H_{32}O_2$ als Beispiel gewählt. Unter Berücksichtigung der Häufigkeit des Vorkommens von 21 Aminosäuren in Eiweißen der Natur wurde stellvertretend eine charakteristische Aminosäure mit der Strukturformel $C_{13}H_{25}O_7N_3S$ gebildet. Die Strukturformel ist dabei auf ganze Zahlen gerundet [MAURER und WINKLER, 1982].

Für Glucose sieht die Buswell-Gleichung folgenderweise aus:



Für Palmitinsäure ergibt sich folgende Gleichung:



Die Buswell-Gleichung für die Summenformel der Proteine ist in folgender Gleichung dargestellt:



Die theoretisch berechneten Biogas- und Methanerträge für einige organische Stoffe sind in Tab. 2.8 aufgeführt.

Tab. 2.8: Theoretische Biogaserträge, Methan- und Kohlendioxidgehalte im Biogas [TIDDEN, 2003]

Organische Stoffe	Biogasertrag	Methangehalt	Kohlendioxidgehalt
	$\left[\frac{Ml}{goTS} \right]$	[Vol.-%]	[Vol.-%]
Kohlenhydrate			
▪ Glucose	0,75	50	50
▪ Cellulose	0,96	60	40
▪ Stärke	0,83	50	50
▪ Xylose	0,75	50	50
Fettsäure			
▪ Palmitinsäure	1,39	72	28
▪ Stearinsäure	1,42	72	28
▪ Ölsäure	1,43	71	29
▪ Linolsäure	1,44	69	31

Prozess- und Milieubedingungen im Fermenter spielen eine wichtige Rolle bei der Biogasgewinnung. Die experimentell erzielten Biogaszusammensetzungen weichen von den theoretischen Berechnungen ab, da das Lösungsvermögen der verschiedenen Gasanteile in der Fermenterflüssigkeit unterschiedlich ist. Kohlendioxid und Ammoniak werden in Abhängigkeit vom pH-Wert stärker als Methan gelöst. Besonders bei der Umsetzung von Proteinen reagiert das entstehende Ammoniak mit Kohlendioxid zu Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$. Damit verschiebt sich die Gaszusammensetzung zu Gunsten des Methans. Schwefelwasserstoff wird zum Teil durch im Abwasser enthaltene Schwermetalle gebunden

oder geht ebenfalls in Lösung. Die unter realen Bedingungen freigesetzten Biogas- und Methangehalte sind in Tab. 2.9 aufgeführt.

Tab. 2.9: Biogasertrag und Methangehalt der organischen Stoffgruppen [WEILAND, 2001]

Stoffgruppe	Biogasertrag		Methangehalt	
	$\left[\frac{NI}{goTS} \right]$		[Vol.-%]	
	Von	bis	von	bis
Kohlenhydrate	0,7	0,8	50	55
Proteine	0,6	0,7	70	75
Fette	1,0	1,25	68	73

2.4.2 Berechnung des Biogaspotentials organischer Substrate anhand ihrer stofflichen Zusammensetzung

Die Berechnung des Biogaspotentials beruht auf der Addition der Biogaserträge aller organischen Stoffgruppen eines Substrates. Zur Berechnung werden die quantitativen Gehalte von Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten sowie der Abbaugrad jeder Stoffgruppe eines Substrates herangezogen. Die Berechnungsmethode kann auf viele pflanzliche, landwirtschaftliche Stoffe und Substrate aus der Lebensmittelverarbeitungsindustrie angewendet werden, die in den Futtermitteltabellen für Wiederkäuer erfasst sind [DLG-Futterwerttabellen, 1997].

Diese Berechnungsmethode findet ihre Anwendung unter folgenden Voraussetzungen:

- Die mikrobiologische Umsetzung in einem Gärbehälter ist ähnlich den Umsetzungsprozessen im Magen von Wiederkäuern [LOLL, 2002].
- Die theoretisch möglichen Methan- und Biogausbeuten eines Substrates werden durch den Gehalt an Proteinen, Fetten und Kohlenhydraten sowie der Verdaulichkeit jeder Stoffgruppe bestimmt [GRUBER, 2003].
- Der Verdauungsquotient jeder Stoffgruppe in der Tierfütterung entspricht einem Abbaugrad beim anaeroben Abbau [AMON, 2002].

Für die Bestimmung der theoretischen Biogausbeute werden zuerst die unter Berücksichtigung des Abbaugrades bzw. Verdauungsquotienten jeder Stoffgruppe abzubauenen Gehalte an Rohproteinen (RP), Rohfetten (RFT) und Kohlenhydraten (KH) berechnet. Die Kohlenhydratgruppe besteht dabei aus zwei Fraktionen, wie Rohfasern (RFS) und stickstofffreien Extraktstoffen (NfE). Der mikrobiologisch abzubauenen Anteil der einzelnen Stofffraktionen, die in der Summe die organische Masse eines Substrates darstellen, lässt sich wie folgt berechnen:

$$\text{Abzubauenen Kohlenhydratmasse } M(KH_{abz}) = (M_{RFS} \cdot VQ_{RFS}) + M_{NfE} \cdot VQ_{NfE} \quad \text{Gl. 16}$$

$$\text{Abzubauenen Rohproteinmasse } M(RP_{abz}) = (M_{RP} \cdot VQ_{RP}) \quad \text{Gl. 17}$$

$$\text{Abzubauenende Rohfettmasse} \quad M(\text{RFT}_{\text{abz}}) = (M_{\text{RFT}} * \text{VQ}_{\text{RFT}}) \quad \text{Gl. 18}$$

wobei M_i und VQ_i die Masse und der Verdauungsquotient der einzelnen Stoffgruppe sind.

Unterstellt man den einzelnen Stoffgruppen spezifische Biogaserträge und Methangehalte, so können näherungsweise die theoretischen Biogasausbeuten und Methangehalte eines Substrates errechnet werden. Die für diese Berechnung benötigten spezifischen Biogaserträge und Methangehalte der einzelnen Stoffgruppen sind in Tab. 2.9 dargestellt. Die erforderlichen Rohnährstoffgehalte und Verdauungsquotienten der in dieser Arbeit untersuchten und in der Futterwertabelle vorhandenen Substrate sind in Tab. 2.10 zusammengefasst.

Tab. 2.10: Rohnährstoffgehalte und Verdauungsquotienten der zu untersuchenden Substrate [DLG Futterwertabellen, 1997]

Substrat	Rohnährstoffgehalte						Verdauungsquotient			
	TS	oTS	RP	RFT	RFS	NfE	RP	RFT	RFS	NfE
	$\left[\frac{gTS}{gSub} \right]$	$\left[\frac{goTS}{gTS} \right]$	$\left[\frac{gRP}{gTS} \right]$	$\left[\frac{gRFT}{gTS} \right]$	$\left[\frac{gRFS}{gTS} \right]$	$\left[\frac{gNfE}{gTS} \right]$	%	%	%	%
Bierhefe	0,150	0,915	0,528	0,030	0,020	0,337	78	39	87	90
Biertreber	0,240	0,955	0,253	0,082	0,178	0,442	82	91	46	59
Kartoffelschnitzel	0,220	0,941	0,096	0,004	0,027	0,814	72	-	90	96
Melasseschnitzel	0,910	0,919	0,126	0,008	0,157	0,628	66	-	85	95
Weintrester	0,330	0,909	0,128	0,084	0,244	0,453	12	57	20	37

Die Ergebnisse dieser Berechnung werden im Abschnitt 4.1.5 dargestellt.

2.4.3 Berechnung des Biogaspotential organischer Substrate anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes

Laut dieser theoretischen Berechnung richtet sich die freigesetzte Methanmenge und -qualität des Biogases beim anaeroben Abbau eines organischen Stoffes nach dem Reduktionszustand des Kohlenstoffs in der organischen Verbindung.

Ein organischer Stoff oder eine Substratmischung besteht aus reduzierten Kohlenstoffverbindungen, die unbeständig sind. Sie wirken auf die zum anaeroben Abbau zugeführten Stoffe sowohl oxidativ als auch reduktiv. Demzufolge bilden sich sowohl Kohlendioxid bei einer Oxidation des Kohlenstoffs als auch Methan bei einer Reduktion. Der Reduktionszustand wird durch die Oxidationszahl des Kohlenstoffs bestimmt, der rechnerisch aus dem Quotient zwischen CSB und TOC bestimmt wird. Die niedrigste Oxidationszahl des Kohlenstoffes hat das Methan (-4), die höchste das Kohlendioxid (+4). Der maximal mögliche Sauerstoffbedarf kann nach der Reaktion der Methanoxidation zum Kohlendioxid berechnet werden. Die entsprechende Reaktion verläuft folgenderweise:



Hieraus ergibt sich, dass für die Oxidation von 1 gTOC 5,33 gO₂ benötigt werden. Trägt man den spezifischen Sauerstoffbedarf als eine von der Oxidationszahl des Kohlenstoffs abhängige Größe auf, ergibt sich die in Abb. 2.15 dargestellte Gerade [SPIES, 1986 (2)]. Die bei rein chemischer Betrachtung der Stoffumsetzung berechnete Gerade zeigt den Zusammenhang zwischen der mittleren Oxidationsstufe des Kohlenstoffs im Substrat, dem Methananteil im Biogas und der Methanproduktion. Diese Gerade wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$[\text{CSB}/\text{TOC}] = 8/3 - 2/3 \cdot X_c \quad \text{Gl. 20}$$

wobei:

X_c die Oxidationszahl des Kohlenstoffs einer organischen Verbindung ist.

Die Position eines Stoffes auf dieser Gerade gibt Auskunft über den Reduktionsstand bzw. über die Reaktionsfähigkeit seiner Kohlenstoffverbindungen. Mit Zunahme des Reduktionszustandes (d. h. mit einem Näherrücken an die Methanseite) nimmt die Fähigkeit des Kohlenstoffs zu Methan zu konvertieren ab. Dabei verlangsamt sich der Stoffumsatz. Zugleich nimmt aber der Anteil verwertbarer Energie im Biogas bei der anaeroben Behandlung zu [SPIES, 1986 (2)]. So befinden sich die Fette gegenüber Proteinen und Kohlenhydraten in einer höheren Position auf der Gerade, mit der Konsequenz, dass in der Praxis Fette langsamer als Proteine und Kohlenhydrate abgebaut werden.

Ein Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die beiden Summenparameter in der Praxis in der Regel routinemäßig gemessen werden. Dadurch kann man mit Hilfe dieses Diagramms sich schnell eine Vorstellung über die Reaktionsfähigkeit, Biogaszusammensetzung und Biogasertrag bei einem Substrat bzw. einer Substratmischung unbekannter Zusammensetzung verschaffen.

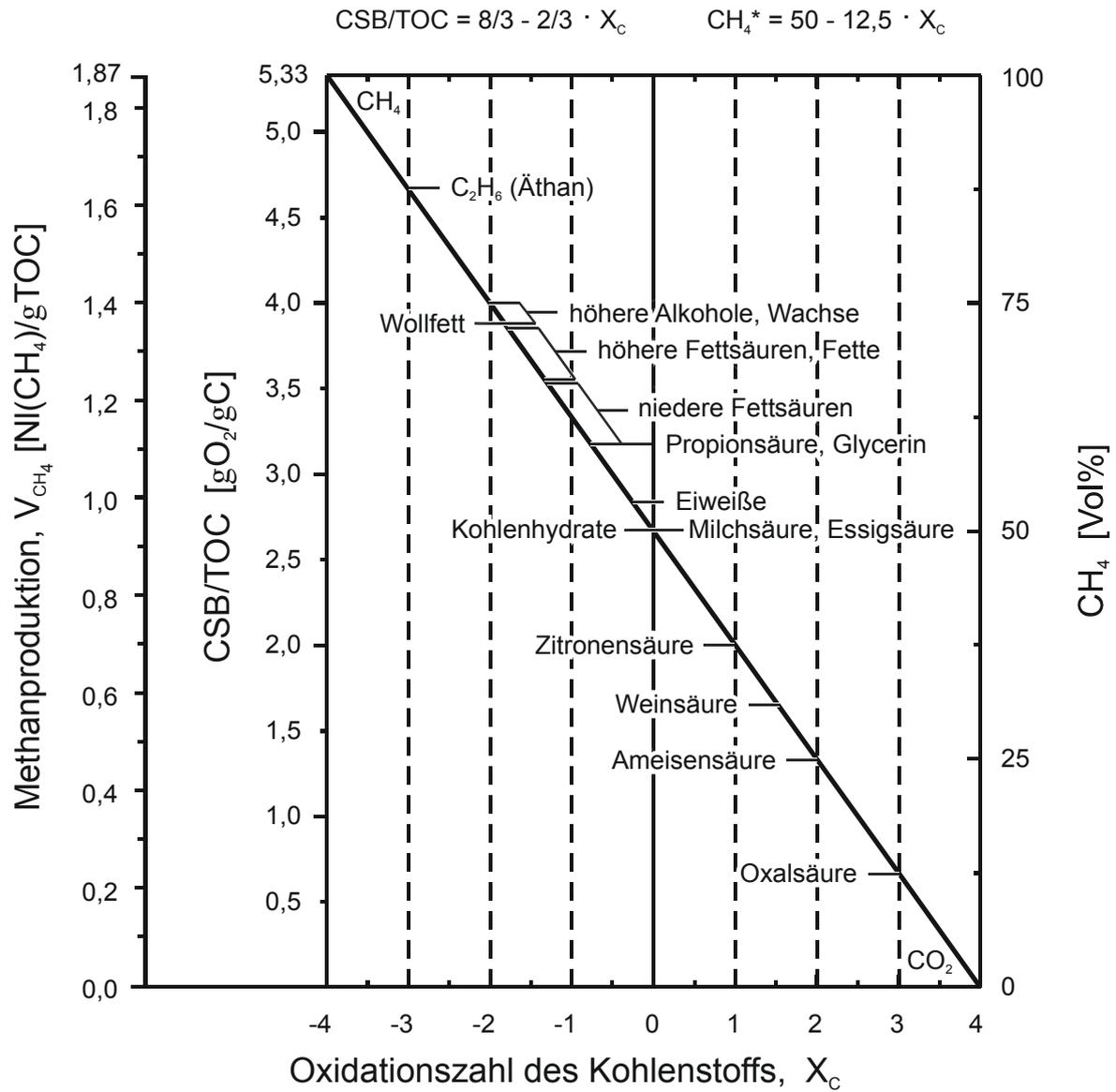


Abb. 2.15: Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffbedarf zur Oxidation von 1g Kohlenstoff zu CO_2 und der Oxidationszahl der organischen Verbindungen [SPIES, 1986 (2); KAPP, 1991]

3 Material und Methoden

3.1 Analytik

3.1.1 Feststoffanalytik

3.1.1.1 Trockensubstanzgehalt

Die Bestimmung des Gehaltes der Trockensubstanz (TS) wird nach DIN 38414-S2 (1985) durchgeführt. Es werden 20 ml gut durchmischter Probe in einer Abdampfschale eingewogen. Die Schale mit der Probe wird für etwa 20 Stunden in den mit 105°C beheizten Trockenschrank gestellt. Der Trockensubstanzgehalt wird aus der Differenz der Massen von der Abdampfschale mit der Probe vor und nach der Trocknung bestimmt.

3.1.1.2 Organischer Trockensubstanzgehalt

Die organische Trockensubstanz (oTS) errechnet sich aus der Differenz des TS-Gehaltes und des Glührückstandsgehaltes. Der oTS-Gehalt entspricht somit dem Glühverlust. Der Glührückstand wird gemäß DIN 38414-S3 (1985) ermittelt. Für die Bestimmung des Glührückstandes werden die nach der Messung des Trockensubstanzgehaltes vorhandenen Schalen samt Probeninhalt für 2,5 Stunden bei einer Temperatur von 550° C verglüht.

3.1.1.3 Partikulärer chemischer Sauerstoffbedarf

Der partikuläre chemische Sauerstoffbedarf (CSB_{fest}) wird nach DIN 38414-S9 (1986) gemessen. Die vorbereiteten Proben werden eingewogen und mit Kaliumdichromat als Oxidationsmittel versetzt, dazu wird eine quecksilberhaltige Schwefelsäure-Lösung als Katalysator zugegeben. Daraufhin werden die Proben 2 Stunden bei einer Temperatur von 148 °C in einem Aufschlussgerät gekocht. Abweichend von der DIN 38414-S9 (1986) erfolgt die Auswertung derart, dass anstatt der Bestimmung mittels Potentiometers die aufgeschlossenen Proben mit Ammoniumeisen(II)-sulfat bis zum Umschlagspunkt des Ferroinindikators titriert werden. Dabei werden die bei der Oxidation nicht verbrauchten Dichromationen maßanalytisch bestimmt.

3.1.1.4 Organischer Stickstoffgehalt

Vor der Bestimmung des organischen Stickstoffs werden Proben mit 32%iger Natronlauge behandelt. Dabei wird der anorganische Stickstoff in Form von Ammoniak aus den Proben ausgetrieben. Nach dieser Vorbehandlung wird die Natronlauge abzentrifugiert. Anschließend werden die Proben mit destilliertem Wasser gewaschen und gefriergetrocknet. Nach der Trocknung wird der organische Stickstoff mit dem multifunktionalen Elementaranalysator CHN-O-RAPID von der Firma Heraeus gemessen. Die automatische Analyse beruht auf dem oxidativen Aufschluss der analysierenden Probe durch ihre Verbrennung im reinen Sauerstoffstrom. Die bei der Verbrennung entstehende Gasmischung wird nachfolgend einem Trenn- und Messsystem mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor zugeführt. Zuerst werden im Trennsystem durch einen Kupferkontakt bei ca. 550 °C Stickstoffoxide quantitativ zu Stickstoff reduziert. Danach durchströmt diese Mischung mit Helium verschiedene Säulen, in denen zuerst Wasser in der mit Silicagel gefüllten „Silber-Säule“ und

Kohlendioxid in der „Kupfer-Säule“ absorbiert werden. Stickstoff wird in diesen Säulen nicht absorbiert und ist deshalb in der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle messbar [WESER, 1983].

3.1.1.5 Organischer Kohlenstoffgehalt

Für die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC) werden die vorbereiteten Proben zuerst mit 25%iger Phosphorsäure angesäuert. Dabei wird der anorganische Kohlenstoff durch das entstandene CO₂ aus der Probe ausgetrieben. Dann werden die Proben abzentrifugiert und gefriergetrocknet. Der organische Kohlenstoff von den mit der Phosphorsäure präparierten Proben wird in dem multifunktionalen Elementaranalysator CHN-O-RAPID der Firma Heraeus gemessen. Das Messprinzip ist ähnlich der Stickstoffbestimmung mit einem Unterschied, dass die mit Kohlendioxid beladene „Kupfer-Säule“ elektrisch auf ca. 85 °C erhitzt wird, wodurch das Kohlendioxid rasch desorbiert und mit dem Trägergas in der Wärmeleitfähigkeitsmesszelle gemessen wird.

3.1.1.6 Cellulose, Hemicellulosen- und Ligningehalt

Die Faserstoffe wie Cellulose, Hemicellulosen und Lignin werden nach der VAN-SOEST-Analytik bestimmt [VAN SOEST, 1963]. Sie besteht darin, dass das zu untersuchende Material einer Detergenzienfraktionierung untergezogen wird. Es werden die Proben mit drei verschiedenen Detergentienlösungen aufgeschlossen: Neutral-, Säure- und starke Säure-Detergentienlösungen. Nach der Behandlung mit jeder Lösung bleiben die unaufgeschlossenen Rückstände, wie Neutral-Detergentien-Fasern (NDF), Säure-Detergentien-Fasern (ADF) und Säure-Detergentien-Lignin (ADL) zurück.

- Berechnung des Cellulose-, Hemicellulosen- und Ligningehaltes

Aus der Differenz zwischen dem NDF- und dem ADF-Rückstand wird der Gehalt der Hemicellulosen bestimmt. Der Cellulosegehalt lässt sich aus der Differenz des ADF- und ADL-Rückstandes berechnen. Der Ligningehalt errechnet sich aus der Differenz zwischen dem ADL-Rückstand und dem verglühenden ADL-Rückstand.

- Bestimmung der Neutral-Detergentien-Faser (NDF)

Zur Bestimmung der Neutral-Detergentien-Faser werden die Analyseproben eine Stunde in einer Neutral-Detergentienlösung gekocht. Der Kochvorgang wird in einem Heißextraktionsgerät FIBERTEC SYSTEMS M6 der Firma TECATOR in Filtertiegeln durchgeführt. Nach dem Kochen wird der NDF-Rückstand mit Aceton für die Fettabtrennung und destilliertem Wasser im Kaltextraktionsgerät der Firma TECATOR gewaschen, danach ca. 20 Stunden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und nach dem Abkühlen gewogen. Der Anteil an Neutral-Detergentien-Faser ergibt sich aus der Differenz zwischen der Filtertiegelmasse mit der Probe vor und nach der Behandlung mit der Neutral-Detergentienlösung.

- Bestimmung der Säure-Detergentien-Faser (ADF)

Parallel zur Bestimmung der Neutral-Detergentien-Faser erfolgt die Bestimmung der Säure-Detergentien-Faser im gleichen Heißextraktionsgerät FIBERTEC SYSTEMS M6. Dabei werden die Proben eine Stunde mit einer Säure-Detergentienlösung in dem Filtertiegel gesiedet. Das weitere Vorgehen ist gleich dem bei der Bestimmung der Neutral-Detergentien-Faser.

- Bestimmung des Säure-Detergentien-Lignins (ADL)

Der gewogene ADF-Rückstand wird weitere 3 Stunden lang in konzentrierter 72 Vol.-%iger Schwefelsäure behandelt, wodurch die Cellulose gelöst wird. Anschließend wird die Säure abgesaugt. Der ADL-Rückstand wird mit heißem destilliertem Wasser gewaschen, ca. 20 Stunden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet und gewogen. Im getrockneten ADL-Rückstand befinden sich noch Lignin und mineralische Substanzen. Diese zwei Fraktionen werden durch zweistündiges Veraschen getrennt, um den Ligningehalt zu bestimmen.

3.1.1.7 *Mono-, Di- und Polysacharidgehalt*

Um die Mono-, Di- und strukturarmen Polysacharide zu bestimmen, werden die vorbereiteten Proben nacheinander in zwei verschiedenen Lösungen extrahiert. Anschließend werden Kohlenhydrate in den Überständen photometrisch gemessen.

- Extraktion der Mono- und Disachariden aus den festen Proben

Die Probe wird mit 80%igem Ethanol versetzt, geschüttelt und im Wasserbad 20 min bei 63 °C extrahiert. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wird die Suspension erneut geschüttelt und mit einer Tischzentrifuge 15 min lang zentrifugiert. Der Überstand wird dekantiert, der Niederschlag in 80%igem Ethanol aufgenommen und erneut 15 min zentrifugiert, wobei die jeweiligen Überstände miteinander vereinigt wird. Der aufgesammelte unverdünnte Überstand dient zur Bestimmung der Mono- und Disacharide, der Niederschlag wird weiter zur Bestimmung der strukturarmen Kohlehydrate aufgeschlossen.

- Extraktion der strukturarmen Polysacharide aus den festen Proben

Der nach der Ethanolbehandlung verbliebene Niederschlag wird mit Perchlorsäure versetzt, aufgeschüttelt und 2 Std. bei 70 °C im Wasserbad aufgeschlossen. Während dieser Zeit wird der Niederschlag mehrfach aufgeschüttelt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Überstand abzentrifugiert.

In den Überständen der beiden Extraktionsschritte wird der Gehalt an gelösten Kohlehydraten mit der Anthron-Methode von NELSON (1944), modifiziert nach MCCREADY et al. (1950) und WHISTLER und WOLFROM (1962), bestimmt.

3.1.1.8 *Fettgehalt*

Die Fettbestimmung erfolgt in einem Serienextraktor fexIKA 50 der Firma JANKE & KUNKEL [ANONYMUS, 2006]. Die eingewogene Probe wird in das mit PTFE-Membranfilter bestückte Extraktionsrohr eingebracht. Das Extraktionsrohr wird an das Basisgefäß montiert, das mit

100 ml Petrolether befüllt wird. Danach werden 4 Basisgefäße auf den Kühl-Heizblock gestellt und aufgeheizt. Der Lösemitteldampf durchdringt den PTFE-Membranfilter und die Probenflüssigkeit kondensiert im Extraktionsrohr. Durch den permanent nachströmenden Lösungsmittel-Dampf wird die Probe im Extraktionsrohr kräftig durchgewirbelt. Nachdem das Lösungsmittel im Basisgefäß verbraucht ist, wird der Kühl-Heizblock abgeschaltet und Kühlwasser durch ihn hindurch geleitet. Dies bewirkt eine schnelle Abkühlung des Blocks. Durch die Abkühlung kommt es im Basisgefäß zu einer Kondensation und folglich zu einem Unterdruck. Der resultierende Differenzdruck zum Atmosphärendruck befördert die Extraktlösung mit dem Fett durch das PTFE-Membranfilter in das Basisgefäß zurück. Dieser Zyklus wird laut Bedienungsanleitung 5-mal wiederholt. Anschließend wird das Basisgefäß mit dem Fett für 2 Stunden in den Trockenschrank bei einer Temperatur von 105°C gestellt. Nach der Abkühlung im Exikator wurden die Gefäße gewogen und der Fettgehalt berechnet.

3.1.2 Prozesswasseranalytik

3.1.2.1 *Gelöster chemischer Sauerstoffbedarf*

Die Bestimmung erfolgt nach der Schnelltestmethode von der Firma Dr. Lange [ANONYMUS (1), 2005]. Das Prinzip des Küvetten-Schnelltests besteht darin, dass die oxidierbaren Stoffe mit schwefelsaurer Kaliumdichromatlösung in Gegenwart von Silbersulfat als Katalysator innerhalb von 2 Stunden bei einer Temperatur von 148 °C aufgeschlossen werden. Dann wird photometrisch die Grünfärbung des Cr^{3+} in der Küvette ausgewertet, die bei der Reaktion von oxidierbaren Stoffen mit Kaliumdichromatlösung (Cr^{6+}) gebildet wird.

3.1.2.2 *Gesamte organische Säuren*

Die gesamten organischen Säuren werden mit dem Küvettentest von der Firma Dr. Lange photometrisch gemessen [ANONYMUS (2), 2005]. Das Prinzip der Messung besteht darin, dass in einem sauren Milieu die Fettsäuren bei der Reaktion mit Diolen Fettsäureester bilden. Bei der nachfolgenden Zugabe von Eisen-III-Salzen bilden die Fettsäureestern rot gefärbte Komplexe, die photometrisch ausgewertet werden. Die Ergebnisse werden in Essigsäureäquivalenten angegeben.

3.1.2.3 *Proteingehalt nach Lowry*

Die Proteinbestimmung erfolgt nach LOWRY et al. (1951) mit Rinderserumalbumin als Standard. Die Methode beruht auf der Farbveränderung bei der Reaktion von Proteinen mit Folin-Ciocalteau-Phenol-Reagenz. Im ersten Schritt reagieren die Peptidbindungen der Proteine mit Kupfer in alkalischer Lösung. Im nächsten Schritt erfolgt eine Reduktion der phenolischen Reagenz durch den gebildeten Kupfer-Protein-Komplex. Es entsteht ein blauer Farbkomplex, der photometrisch gemessen wird. Die Messung wird nach einer Stunde bei einer Wellenlänge von 750 nm durchgeführt. Die Berechnung der Konzentration an Proteinen erfolgt anhand von Rinderserumalbumin-Eichgraden im Konzentrationsbereich von 0 bis 0,6 g/L.

3.1.2.4 Gelöster Kohlenhydratgehalt

Der Gehalt an gelösten Kohlehydraten wird mit der nach MORRIS (1948) modifizierten Anthron-Methode bestimmt. Die Mischung aus der Probe mit Anthronreagenz wird 15 min im Wasserbad bei 95 °C erwärmt und anschließend im Eisbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach dem Abkühlen werden die Proben bei einer Wellenlänge von 578 nm photometrisch gemessen. Die Berechnung der Konzentration an Kohlenhydraten erfolgt anhand von Glucose-Eichgraden im Konzentrationsbereich von 0 bis 0,7 g/L.

3.2 Bestimmung der Biogaszusammensetzung

Die Biogaszusammensetzung wird mit dem Biogasmessgerät Visit 03 der Firma EHEIM gemessen. Das täglich gemessene Biogasvolumen wird in ein Normvolumen umgerechnet. Der Umrechnungsvorgang wird in dem Abschnitt 3.3.3 beschrieben.

3.3 Berechnungsgrundlagen

3.3.1 Umrechnung des Proteingehaltes aus dem organischen Stickstoff für Feststoffproben

Da Proteine durchschnittlich 16 % Stickstoff enthalten, kann man den Proteingehalt des Materials mit einem Umrechnungsfaktor von 6,25 auf der Basis der gemessenen Stickstoffgehalte erhalten [KIRCHGESSNER, 1992].

3.3.2 Berechnung der Beschickungsmenge eines Substrates

Die Berechnung der zu beschickenden Substratmenge erfolgt auf der Basis der hydraulischen Raumbelastung B_R . Sie ist ein Quotient der Substratkonzentration im Zulauf K und der hydraulischen Verweilzeit HRT :

$$B_R = \frac{K}{HRT} \quad \text{Gl. 21}$$

Die Substratkonzentration wird i.d.R. in $\left[\frac{goTS}{l} \right]$ oder $\left[\frac{gTS}{l} \right]$ und die hydraulische Verweilzeit in Tagen [d] angegeben.

Laut den Bedingungen des Gärtests (GB_{21}) beträgt die hydraulische Verweilzeit $HRT = 21$ Tage. Die Werte der Raumbelastung bewegen sich für die halbtechnischen Vergärungslagen im Bereich von $B_R^{oTS} = 4 \left[\frac{goTS}{l \cdot d} \right]$ [BRAUN, 1982].

Entsprechend Gl. 22 wird die zu beschickende Substratmenge berechnet:

$$m^* = V \cdot K \quad \text{Gl. 22}$$

Hier ist m^* die einzubringende Masse [goTS] oder [gTS], je nachdem ob die Beschickung auf TS- bzw. oTS-Werte bezogen wird. V ist das Volumen des zugegebenen Substrates je Beschickung in [l].

Nach dem Einsetzen von Gl. 21 in Gl. 22 ergibt sich die in den Reaktor hinzugefügte oTS- bzw. TS-Masse unter Berücksichtigung der Betriebsparameter, wie Raumbelastung und hydraulische Verweilzeit (Gl. 23).

$$m^* = V \cdot B_R \cdot HRT \quad \text{Gl. 23}$$

Die tatsächliche Masse des Substrates m_{sub} [g], die bei einer Beschickung dem Reaktor zugeführt wird, ergibt sich aus Gl. 23 unter Berücksichtigung der Summenparameter des Substrates, wie TS und oTS:

$$m_{sub} = \frac{m_{oTS}^*}{TS \cdot oTS} \quad \text{Gl. 24}$$

bzw.

$$m_{sub} = \frac{m_{TS}^*}{TS} \quad \text{Gl. 25}$$

Hier ist m_{TS}^* [gTS] und m_{oTS}^* [goTS] die Masse an TS bzw. an oTS, die entsprechend Gl. 23 bei der Beschickung zugegeben werden. Dabei ist TS $\left[\frac{gTS}{gSub} \right]$ und oTS $\left[\frac{goTS}{gTS} \right]$ die Masse der Trockensubstanz bzw. der organischen Trockensubstanz.

Endgültig lässt sich die Masse des Substrates für den Gärtest, die bei der Beschickung zugeführt wird, mit folgender Gleichung berechnen:

$$m_{sub} = \frac{V \cdot B_R^{oTS} \cdot HRT}{TS \cdot oTS} \quad \text{Gl. 26}$$

Die für den Batch-Versuch benötigte Menge an Substrat m_{sub}^{Batch} ergibt sich direkt aus der Gleichung Gl. 27 in derer das Volumen V dem gesamten Volumen des Reaktors V_R entspricht:

und

$$m_{sub}^{Batch} = \frac{V_R \cdot B_R^{oTS} \cdot HRT}{TS \cdot oTS} \quad \text{Gl. 27}$$

3.3.3 Umrechnung des gebildeten Biogasvolumens in normiertes Volumen

Die Umrechnung des gebildeten Biogasvolumens in Normvolumen erfolgt nach Gl. 28.

$$V_o = V_G \cdot \frac{(p_L - p_w) \cdot T_o}{p_o \cdot T} \quad \text{Gl. 28}$$

mit:

V_o	[ml]	Umgerechnetes Normgasvolumen
V_G	[ml]	Gebildetes Gasvolumen

p_L	[mbar]	Luftdruck zum Zeitpunkt der Biogasmessung
p_w	[mbar]	Dampfdruck des Wassers
p_o	[mbar]	Normdruck von 1013,25 mbar
T_o	[K]	Normtemperatur von 273,15 K
T	[K]	Temperatur des Gases

3.3.4 Berechnung der spezifischen Biogasbildung

Die spezifische Biogasbildung wird auch als spezifischer Biogasertrag oder spezifische Biogausausbeute bezeichnet. Die auf die zugegebene organische Trockensubstanzmasse bezogene spezifische Biogasbildung wird nach Gl. 29 berechnet.

$$V_s = \frac{\sum V_N}{m_{Sub} \cdot TS \cdot oTS} \quad \text{Gl. 29}$$

mit:

V_s	$\left[\frac{NI}{gTS} \right]$	Spezifische Biogasgewinnung: Auf die organische Trockensubstanz bezogenes freigesetztes Biogasvolumen während der Versuchszeit
$\sum V_N$	[NI]	Gebildetes Netto-Biogasvolumen während des Gärversuches
m_{Sub}	[gSub]	Masse eines eingewogenen Substrates
TS	$\left[\frac{gTS}{gSub} \right]$	Trockensubstanzgehalt eines eingewogenen Substrates
oTS	$\left[\frac{goTS}{gTS} \right]$	Organischer Trockensubstanzgehalt eines eingewogenen Substrates

Das Netto-Biogasvolumen ergibt sich aus der Differenz der Biogasvolumina zwischen Probe und Klärschlamm, der als Impfschlamm angewendet wird.

3.3.5 Berechnung des Abbaugrades

Der Abbaugrad jeder organischen Stoffgruppe zu einem bestimmten Zeitpunkt wird nach der Formel in Gl. 30 ermittelt.

$$\eta = \left[\frac{K_{S,ein} - K_{S+IS,i} - K_{IS,i}}{K_{S,ein}} \right] \cdot 100\% \quad \text{Gl. 30}$$

mit:

η	[%]	Berechneter Abbaugrad
--------	-----	-----------------------

$K_{S, \text{ein}}$	$\left[\frac{\text{gX}}{\text{l}} \right]$	Konzentration einer Stoffgruppe im Inputmaterial
$K_{S+IS, i}$	$\left[\frac{\text{gX}}{\text{l}} \right]$	Konzentration einer Stoffgruppe im Gemisch aus dem Inputmaterial mit Impfschlamm zu einem bestimmten Zeitpunkt
$K_{IS, i}$	$\left[\frac{\text{gX}}{\text{l}} \right]$	Konzentration einer Stoffgruppe im Impfschlamm zu einem bestimmten Zeitpunkt

3.3.6 Die Biogasbilanzierung über den abgebauten CSB

Der chemische Sauerstoffbedarf kann als Kennwert für den Energieinhalt interpretiert werden [KROISS, 1985]. Daraus ergibt sich die Möglichkeit einer Bilanzierung. Nach dem Energieerhaltungsgesetz wird die in den Reaktor zugegebene CSB-Fracht zum größten Teil in die CSB-Fracht des Biogases und zu einem kleineren Teil in die CSB-Fracht des Überschussschlammes umgewandelt. Ein Teil des CSB, der biochemisch nicht abgebaut werden konnte, wird in der CSB-Fracht des Ablaufs gemessen. Die graphische Darstellung der Biogasbilanzierung veranschaulicht Abb. 3.1.

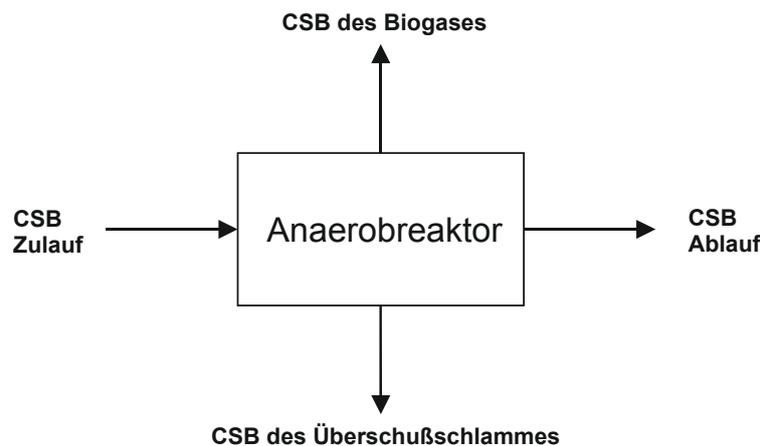


Abb. 3.1: Biogasbilanzierung über den abgebauten CSB [KROISS, 1985]

Für die Biogasbilanzierung während eines Gärtests gilt dann Gl. 31:

$$\text{CSB}_{\text{Zu}} - \text{CSB}_{\text{Ab}} = \text{CSB}_{\text{Biogas}} + \text{CSB}_{\text{Überschussschlamm}} \quad \text{Gl. 31}$$

Die Differenz zwischen CSB im Zulauf und Ablauf ergibt den Abbau des CSB-Wertes. Unter der Annahme, dass bei den anaeroben Bedingungen ca. 10% des abgebauten CSBs in Biomasse umgewandelt wird, kann man die Gleichung Gl. 31 in eine vereinfachte Gleichung Gl. 32 umschreiben [ATV ARBEITSBERICHT, 1993].

$$\text{CSB}_{\text{Zu}} - \text{CSB}_{\text{Ab}} = \text{CSB}_{\text{Biogas}} \quad \text{Gl. 32}$$

Aufgrund dieser Gleichung wird die CSB-Bilanzierung durchgeführt. Daraus folgt, dass die abgebaute CSB Fracht dem CSB des Biogases entspricht. Dabei besteht Biogas hauptsächlich aus Methan und Kohlendioxid. Der CSB von Kohlenwasserstoff ist Null. Wasserstoff und Schwefelwasserstoff werden bei der Berechnung nicht berücksichtigt, da sie in sehr kleinen Konzentrationen vorhanden sind. Deswegen enthält nur Methan im Biogas

einen CSB-Wert. Der CSB des Methans kann auf Grund der Oxidationsreaktion, die in Gl. 33 dargestellt ist, berechnet werden:



Dies bedeutet, dass je Mol CH_4 2 Mol Sauerstoff (= 64 g O_2) erforderlich sind. Dabei nimmt ein Mol des Methans 22,4 Normliter ein. Daher entspricht 1g CSB $22,4:64 = 0,35 \text{ NI}(\text{CH}_4)$.

3.4 Experimentelle Untersuchungen

Die experimentellen Untersuchungen des anaeroben Abbaus von organischen Substraten wurden im Rahmen dieser Arbeit auf der Basis von Gärtests in Anlehnung an DIN 38414-S9 (1986) durchgeführt. Dabei wurden die prozesscharakterisierenden Parameter, wie Abbauverlauf, Abbaugrad und Biogasausbeute durch eingehende Analysen der biochemischen Stoffzusammensetzung der behandelten Substrate ergänzt, um ihre anaerobe Abbaubarkeit zu charakterisieren.

3.4.1 Aufbau der labortechnischen Vergärungsanlage

Die experimentellen Untersuchungen der anaeroben Behandlung organischer Stoffe wurden im Labormaßstab durchgeführt. Im Vergleich zum Gärtest nach DIN 38414-S8, der nur kleine Mengen des organischen Substrates einer anaeroben Behandlung vorsieht, wurde in der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten labortechnischen Versuchsanlage ein größeres Reaktorvolumen verwendet. Die Laborvergärungsanlage ist in Abb. 3.2 und ihr Schema in Abb. 3.3 dargestellt. Das Volumen des Faulraums jedes Reaktors beträgt 14 Liter. Die Konstruktion des Reaktors ermöglicht eine Probenahme des vergorenen Restes während der Versuche.



Abb. 3.2: Photo der laboratorischen Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht aus vier doppelwandigen gasdichten Reaktoren. Im Deckel befinden sich Öffnungen für die Beschickung, die pH-Elektrode, die Gasableitung, die Rührwerkswelle und den Temperatursensor. Im Boden ist ein Ablassstutzen eingebaut mit dessen Hilfe die Proben zur nachfolgenden Untersuchung entnommen werden. Ein mehrflügeliger, gelagerter Blattrührer, der durch einen Elektromotor betrieben wird, sorgt für eine kontinuierliche Durchmischung des Substrates. Das entstehende Biogas wird durch PVC Schläuche in Gastüten der Firma Terrapackung abgeführt.

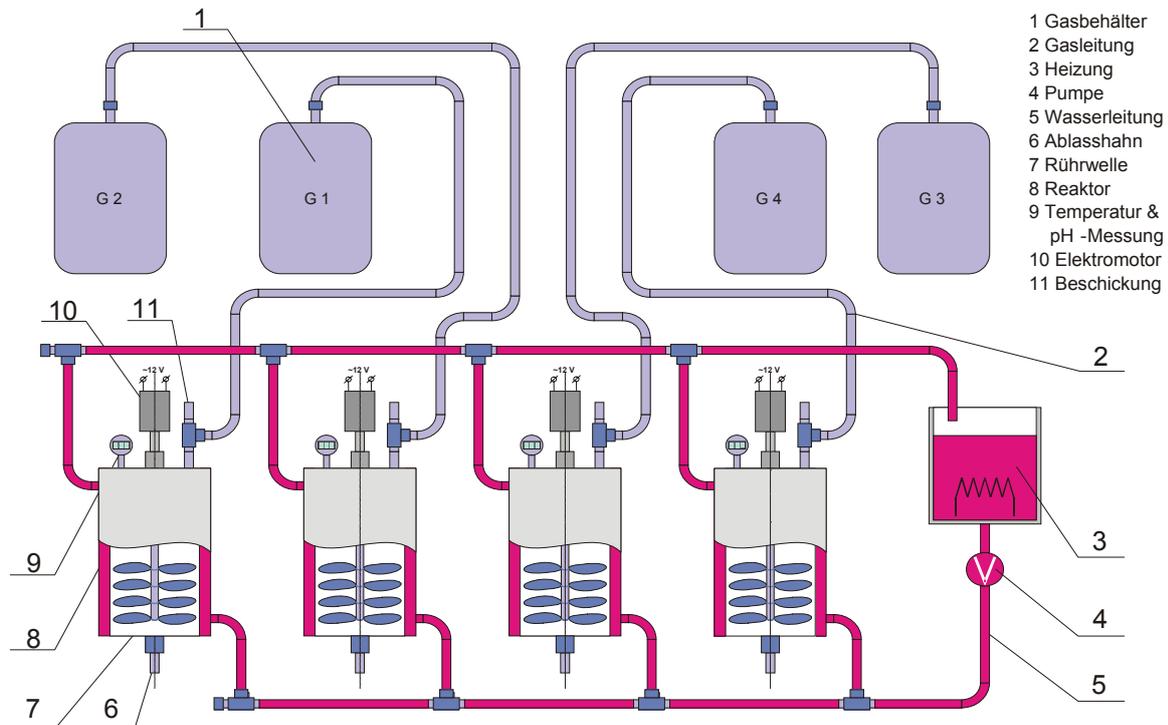


Abb. 3.3: Schema der Versuchsanlage

Die Gasmenge und -zusammensetzung wurde mit dem Biogasmessgerät Visit 03 der Firma Eheim erfasst. Für die kontinuierliche Überwachung der Prozessparameter wurden pH-Wert und Temperatur durch einen Controller der Firma Conrad im Abstand von 30 Minuten gemessen und automatisch gespeichert. Um den Reaktorinhalt konstant auf einer mesophilen Temperatur zwischen 33° - 37°C zu halten, wurde durch die doppelte Wand des Reaktors warmes Wasser von einem Thermostat der Firma Colora Messtechnik gepumpt.

Die Batch-Versuche umfassten insgesamt drei Untersuchungsreihen. In jeder Untersuchungsreihe wurden zwei verschiedene Substrate einer mesophilen Vergärung unterzogen. Der als Impfstoff eingesetzte Klärschlamm wurde einer Doppelbestimmung in einer standardisierten GB₂₁-Apparatur unterzogen. In der ersten Untersuchungsreihe wurden Biertreber aus der Höpfner Brauerei (Karlsruhe) und Weintrester aus einer Winzerei verwendet; in der zweiten wurden Kartoffelschalen aus der Chipsproduktion (Intersnack Knabber-Gebäck GmbH & Co.KG, Werk Petersau) und Melasseschnitzel aus der Zuckerherstellung (Südzucker AG) und in der dritten Versuchsreihe Kantinenabfälle aus der Universitätsmensa und Bierhefen aus der Höpfner Brauerei (Karlsruhe) untersucht. Jedes Substrat wurde einer Doppelbestimmung unterzogen. Alle zu untersuchenden Substrate wurden vor der Beschickung von Störstoffen händisch entfrachtet. Für ihre bessere Zugänglichkeit zur Vergärung bzw. zum enzymatischen Abbau werden alle Substrate mit Ausnahme der homogenen Bierhefen in einer elektrischen Schraubenmühle zerkleinert.

3.4.2 Probenaufbereitung der Gärreste

Für die Ermittlung des anaeroben Abbauverhaltens der biochemischen Stoffgruppen wurden die vergorenen Reste im Laufe der Gärtests entnommen. Für diese Untersuchung wurden die entnommenen Proben zuerst vorbereitet und dann auf ihre biochemische Zusammensetzung überprüft. Die entnommenen Gärreste wurden nach den in Abb. 3.4 dargestellten Vorbereitungsschritten bearbeitet. Es wurde darauf geachtet, dass alle entnommenen Proben in gleicher Weise aufbereitet wurden. Unmittelbar nach der Probeentnahme wurde innerhalb der ersten Stunde ein kleines Volumen (ca. 20 ml) zentrifugiert und filtriert. Anschließend wurden innerhalb einer halben Stunde die gesamten organischen Säuren bestimmt. Die TS- und oTS-Gehalte werden innerhalb der ersten 2 Tage nach den Probenahmen gemessen. Falls zeitliche Engpässe bei der Vorbehandlung eingetreten sind, wurden Proben eingefroren und bei -18°C aufbewahrt.

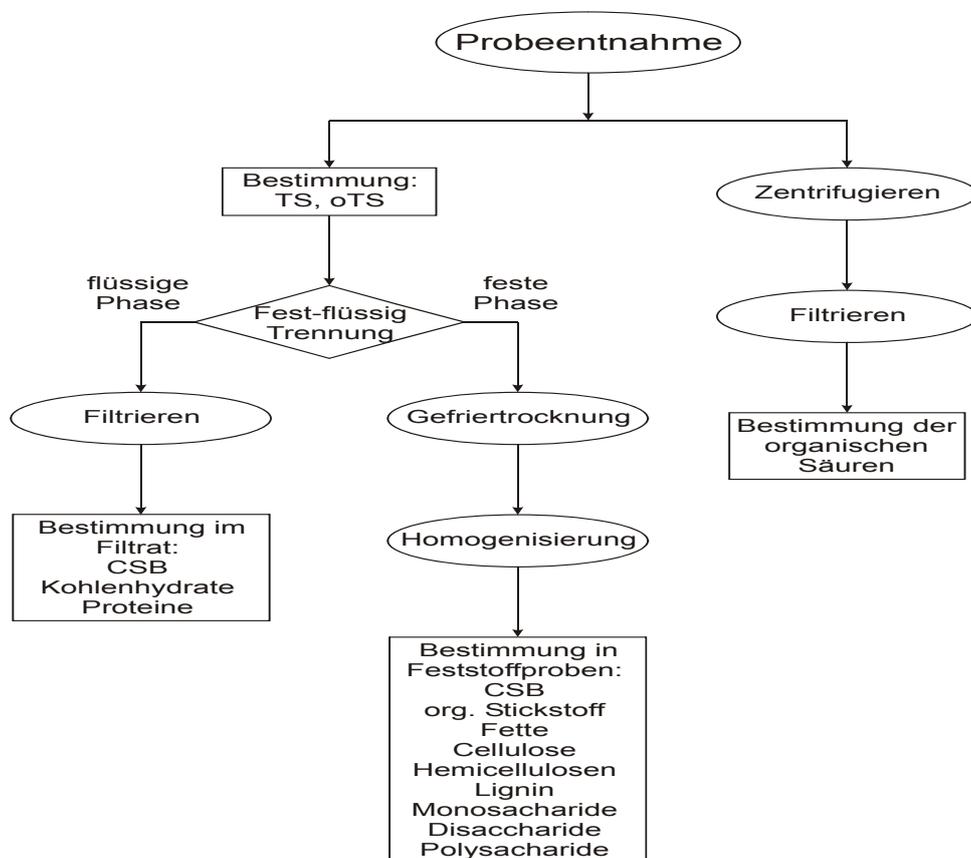


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Probenvorbereitung von Gärresten

Für die Feststoffanalyse wurden die Gärreste einer fest-flüssig Trennung mittels Zentrifuge unterzogen. Im gewonnenen Überstand wurden der chemische Sauerstoffbedarf, gelöste Kohlenhydrate und Proteine gemessen. Das nach erster fest-flüssig-Trennung gewonnene Pellet wurde mit destilliertem Wasser vermisch. Dann wurde das zugegebene destillierte Wasser abzentrifugiert und abgegossen, damit organische Rückstände aus dem Pellet möglichst ausgewaschen werden. Die zurückbleibende Feststoffprobe wurde anschließend gefriergetrocknet. Die schonende Gefriertrocknung wurde anstatt der einfachen Trocknung im Trockenschrank gewählt, weil leicht biologisch abbaubare Stoffe bei höheren Temperaturen verdampfen würden. Die vorbereiteten Pellets wurden bei ca. -18°C voreingefroren und zwischen 24 - 50h -je nach Wassergehalt- bei -55°C bis zur Trocknung

gefriergetrocknet. Die getrockneten Proben wurden anschließend in einer Kugelmühle zerkleinert. In den homogenisierten Gärresten wurden die Gehalte der biochemischen Stoffe, wie Cellulose, Hemicellulosen, Lignin, Fette, Proteine, Mono-, Di- und Polysaccharide sowie der chemische Sauerstoffbedarf bestimmt.

4 Ergebnisse

4.1 Charakterisierung der Substrate

Um die Vergärbarkeit der Substrate möglichst vollständig zu charakterisieren, wurden sowohl konventionelle Summenparameter als auch die biochemische Zusammensetzung der Substrate bestimmt.

4.1.1 Summenparameter

Die Werte der gemessenen Summenparameter, wie Trockensubstanzgehalt (TS), organischer Trockensubstanzgehalt (oTS), chemischer Sauerstoffgehalt (CSB) und organischer Kohlenstoffgehalt (TOC), sind in Tab. 4.1 dargestellt. Die Messwerte der einzelnen Summenparameter aller Substrate waren fast gleich. So hatten die untersuchten Substrate einen hohen organischen Trockensubstanzgehalt, der zwischen 90 und 97% des gesamten Trockensubstanzgehaltes betrug. Die gemessenen Werte vom chemischen Sauerstoffbedarf und organischen Kohlenstoffgehalt lagen entsprechend im Bereich zwischen 1,14 und 1,4 gO₂/gTS bzw. zwischen 0,42 und 0,5 gTOC/gTS.

Tab. 4.1: Gemessene Summenparameter

Substrat	Summenparameter			
	TS	oTS	CSB	TOC
	$\left[\frac{gTS}{gSub} \right]$	$\left[\frac{goTS}{gTS} \right]$	$\left[\frac{gO_2}{gTS} \right]$	$\left[\frac{gTOC}{gTS} \right]$
Bierhefe	0,154±0,166	0,902±0,978	1,19±1,29	0,444±0,456
Biertreber	0,213±0,227	0,922±0,979	1,349±1,552	0,451±0,489
Kantinenabfälle	0,195±0,225	0,907±1,013	1,358±1,442	0,466±0,515
Kartoffelschalen	0,263±0,297	0,912±1,028	1,072±1,208	0,427±0,453
Melasseschnitzel	0,212±0,248	0,865±0,995	1,215±1,485	0,46±0,54
Weintrester	0,281±0,299	0,882±0,918	1,33±1,47	0,391±0,449

4.1.2 Gelöste Phase

In Tab. 4.2 sind die CSB-, DOC-, Protein- und Kohlenhydrat-Konzentrationen in der flüssigen Phase der Substrate dargestellt.

Tab. 4.2: Gelöste CSB-, DOC-, Protein- und Kohlenhydrat-Konzentrationen in den untersuchten Substraten

Substrat	Gelöster CSB	Gelöster DOC	Gelöstes Protein	Gelöstes Kohlenhydrat
	$\left[\frac{gCSB_{gelöst}}{l} \right]$	$\left[\frac{gC_{gelöst}}{l} \right]$	$\left[\frac{gPr_{-fl}}{l} \right]$	$\left[\frac{gKH_{-fl}}{l} \right]$
Bierhefe	63,3	10,8	19,0	5,4
Biertreber	50,2	16,9	14,6	3,1
Kantinenabfälle	112	29,4	10,7	37,0
Kartoffelschalen	21,2	7,2	5,7	5,1
Melasseschnitzel	59,8	26,7	5,7	39,0
Weintrester	8,6	3,5	2,1	0,8

4.1.3 Quantitative Aufteilung der biochemischen Stoffgruppen in oTS

Im Rahmen der Untersuchungen wurde der organische Anteil der Substrate in die biochemischen Stoffgruppen quantitativ differenziert. Dabei wurden die Gehalte von Kohlenhydraten, Proteinen, Fetten und Lignin bestimmt. Die gemessenen Werte sind in Tab. 4.3 zusammengestellt.

Tab. 4.3: Gehalte der biochemischen Stoffgruppen der untersuchten Substrate

Substrat	Proteingehalt	Fettgehalt	Kohlenhydratgehalt	Ligningehalt
	$\left[\frac{gPr}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gF}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gKH}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gL}{goTS} \right]$
Bierhefe	0,566	0,008	0,256	0,000
Biertreber	0,276	0,081	0,578	0,047
Kantinenabfälle	0,227	0,120	0,538	0,006
Kartoffelschalen	0,065	0,006	0,981	0,035
Melasseschnitzel	0,154	0,003	0,635	0,018
Weintrester	0,111	0,064	0,328	0,508

In Abb. 4.1 sind die ermittelten Werte graphisch dargestellt.

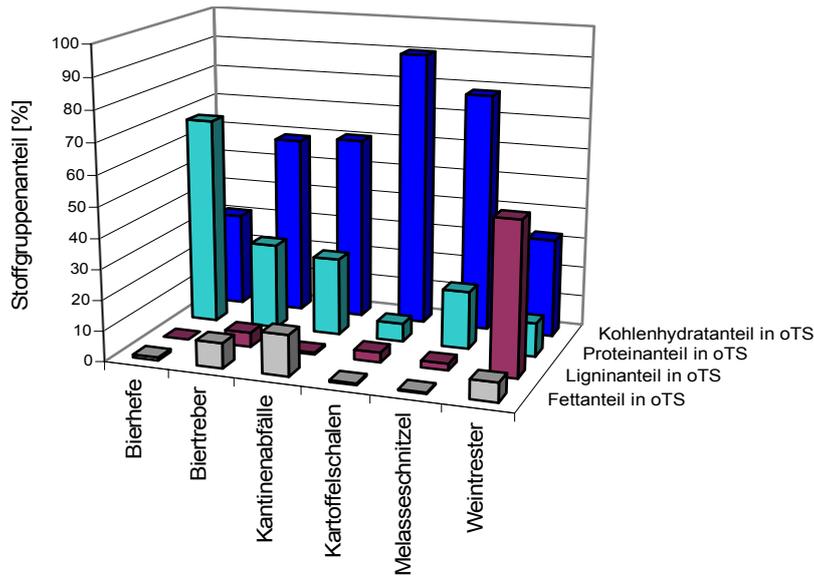


Abb. 4.1: Verteilung der biochemischen Stoffgruppen der untersuchten Substrate

Wie die Untersuchungen zeigten, bestand Bierhefe zum größten Teil aus Proteinen, deren Anteil 68% der oTS betrug. Der restliche Anteil der Bierhefe war aus Kohlenhydraten zusammengesetzt. Die organische Fracht von Melasseschnitzeln und Kartoffelschalen setzte sich fast ausschließlich aus Kohlenhydraten zusammen, deren Anteile 78,3% bzw. 90,2% der oTS betragen. Der Proteingehalt dieser Substrate entsprach 19% bzw. 6% der oTS. Der Ligninanteil war 2,3% bzw. 3,3% der oTS. Biertreber und Kantinenabfälle hatten ungefähr den gleichen Kohlenhydratanteil von 58,8% bzw. 60,4% der oTS und einen Proteinanteil von 28,1% bzw. 25,5% der oTS. Der Fettgehalt der beiden Substrate betrug 8,3% bzw. 13,4% der oTS. Der Unterschied zwischen beiden Substraten bestand darin, dass Biertreber einen Ligninanteil von 4,8% der oTS hatte. Die oTS von Weintrester bestand zu 50% aus Lignin, danach folgten Kohlenhydrate mit einem Anteil von 32,4%, Protein mit 11% und Fett mit 6,3%.

Aufgrund der unterschiedlichen anaeroben Abbaubarkeit von Kohlenhydraten wurden diese auf Mono-, Disaccharide, strukturarme Polysaccharide, Cellulose und Hemicellulosen aufgeteilt. Dabei wurde jede Saccharidgruppe quantitativ bestimmt. Die gemessenen Werte der Kohlenhydratgruppe sind in Tab. 4.4 zusammengefasst.

Tab. 4.4: Charakterisierung der Kohlenhydratgruppe

Substrat	Organische Stoffe der Kohlenhydratgruppe			
	Anteil an Mono- und Disacchariden	Anteil an strukturarmen Polysacchariden	Anteil an Cellulose	Anteil an Hemicellulosen
	$\left[\frac{gKHmd}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gKHp}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gCel}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gHCel}{goTS} \right]$
Bierhefe	0,025	0,231	0,000	0,000
Biertreber	0,023	0,083	0,193	0,278

Ergebnisse

Substrat	Organische Stoffe der Kohlenhydratgruppe			
	Anteil an Mono- und Disacchariden	Anteil an strukturarmen Polysacchariden	Anteil an Cellulose	Anteil an Hemicellulosen
	$\left[\frac{gKHmd}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gKHp}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gCel}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gHCel}{goTS} \right]$
Kantinenabfälle	0,126	0,375	0,000	0,037
Kartoffelschalen	0,014	0,849	0,055	0,063
Melasseschnitzel	0,268	0,088	0,158	0,136
Weintrester	0,021	0,025	0,221	0,061

Die Abb. 4.2 veranschaulicht die Verteilung der Kohlenhydratgruppe der untersuchten Substrate

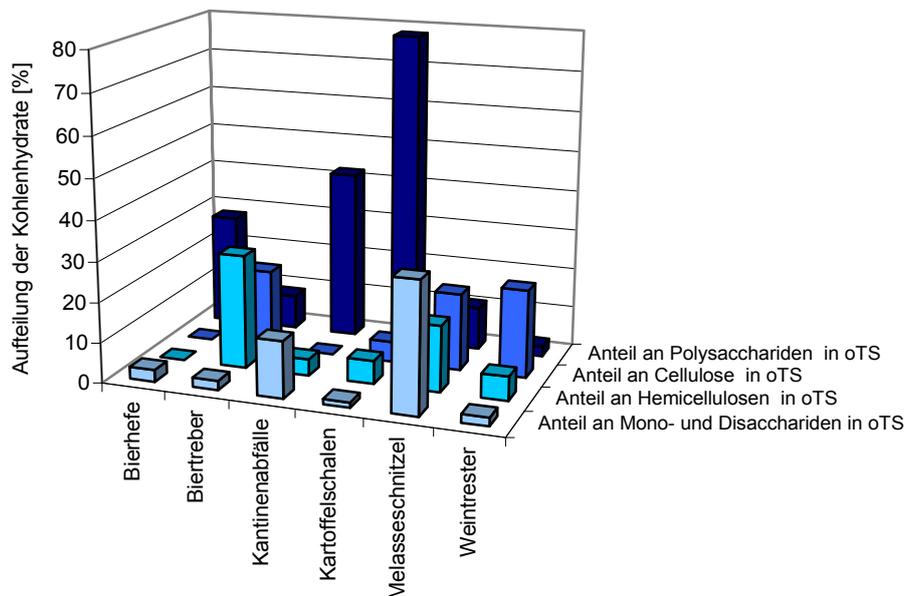


Abb. 4.2: Verteilung der Kohlenhydratgruppe in den untersuchten Substraten

Der gesamte Kohlenhydratanteil der Bierhefe bestand ausschließlich aus leicht abbaubaren Kohlenhydraten, wie Mono-, Di- und strukturarmen Polysacchariden. Dabei betrug der Anteil an Mono- und Disacchariden 3% der gesamten oTS. Die strukturarmen Polysaccharide hatten einen Anteil in Höhe von 27% oTS. Die Kohlenhydrate im Biertreber bestanden hauptsächlich aus mittelmäßig abbaubaren Hemicellulosen und schwerabbaubarer Cellulose. Deren Anteile waren entsprechend 28,3% und 19,7% oTS. Die leicht abbaubaren Mono-, Di- und strukturarmen Polysaccharide betragen insgesamt 10,8% oTS. Kantinenabfälle und Kartoffelschalen bestanden überwiegend aus leicht abbaubaren Kohlenhydraten. Die Kantinenabfälle setzten sich aus 14,1% Mono- und Disacchariden und aus 42,1% strukturarmen Polysacchariden zusammen. Der restliche Anteil an oTS bestand

zu 4,2% aus Hemicellulosen. Die organische Trockensubstanz der Kartoffelschalen bestand aus 78,1% strukturarmen Polysacchariden. Der Cellulose- und Hemicellulosegehalt war entsprechend 5,6% bzw. 6,4% von der gesamten oTS. Die Melasseschnitzel bestanden aus leicht, mittelmäßig sowie schwer abbaubaren Kohlenhydraten. Dabei betrug Mono- und Disaccharide ein Drittel der oTS. Die Cellulose und Hemicellulosegehalte lagen bei 19,2% bzw. 16,5% oTS. Der Weintrester hatte einen größeren Celluloseanteil, der 21,9% der oTS ausmachte. Die Hemicellulosen betrug 6,0% oTS. Die leicht abbaubaren Kohlenhydrate hatten einen kleineren Anteil in Höhe von 4,6% oTS.

Die Ergebnisse der summierten Anteile der biochemischen Stoffgruppen in der Trockensubstanz und der gelösten Protein- und Kohlenhydratkonzentrationen sollen mit den nach DIN 38414-S3 (1985) gemessenen oTS-Gehalten jedes untersuchten Substrates korreliert werden. Dieser Vergleich ist in Tab. 4.5 dargestellt. Die berechneten oTS-Gehalte wiesen dabei keine erheblichen Unterschiede zu den gemessenen oTS-Gehalten auf. Daraus folgt, dass mit den ausgesuchten, angewendeten analytischen Methoden zuverlässige Werte für die Bestimmung der biochemischen Stoffgruppen geliefert werden konnten.

Tab. 4.5: Vergleich der nach DIN 38414-S3 gemessenen und aus den biochemischen Stoffgruppen summierten oTS Gehalte der untersuchten Substrate

Substrat	Nach DIN 38414-S3 gemessener oTS-Gehalt	Aus biochemischen Stoffgruppen summierter oTS-Gehalt
	$\left[\frac{goTS}{gSub} \right]$	$\left[\frac{goTS}{gSub} \right]$
Bierhefe	0,150	0,145
Biertreber	0,209	0,219
Kantinenabfälle	0,202	0,218
Kartoffelschalen	0,272	0,303
Melasseschnitzel	0,214	0,212
Weintrester	0,261	0,266

4.1.4 Charakterisierung der Substrate bezüglich ihrer Vergärbarkeit

Die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit bzw. Vergärbarkeit der untersuchten Substrate wurde mittels der quantitativen Bestimmung von biochemischen Stoffgruppen, wie Mono-, Di- und Polysaccharide sowie Cellulose, Hemicellulosen, Fette, Proteine und Lignin vorgenommen. Diese Stoffe wurden, den Ergebnissen der Literaturrecherche gemäß, nach bekannter Vergärbarkeit in Gruppen eingeteilt. Die Mono-, Di-, Polysaccharide und Proteine gehören zu der leicht anaerob abbaubaren Stoffgruppe. Dabei sind Mono- und Disaccharide sehr schnell, innerhalb von wenigen Stunden, anaerob abbaubar. Deshalb werden sie einer getrennten Gruppe, den sehr leicht anaerob abbaubaren Stoffen zugeteilt. Die Hemicellulosen und Fette bilden die mittelmäßig anaerob abbaubare Stoffgruppe. Cellulose gehört zu den schwer anaerob abbaubaren Stoffen und Lignin gilt als anaerob nicht abbaubar. Tab. 4.6 gibt einen Überblick über die Gehalte dieser Stoffgruppen in den Substraten.

Tab. 4.6: Charakterisierung der Substrate bezüglich ihrer Vergärbarkeit

Substrat	Gehalt der anaerob				
	sehr leicht abbaubaren Stoffe	leicht abbaubaren Stoffe	mittelmäßig abbaubaren Stoffe	schwer abbaubaren Stoffe	nicht abbaubaren Stoffe
	$\left[\frac{gKHmd}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gKHp + g Pr}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gHCel + gF}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gCel}{goTS} \right]$	$\left[\frac{gL}{goTS} \right]$
Bierhefe	0,025	0,797	0,008	0	0
Biertreber	0,023	0,359	0,359	0,193	0,047
Kantinenabfälle	0,126	0,602	0,157	0	0,006
Kartoffelschalen	0,014	0,914	0,069	0,055	0,035
Melasseschnitzel	0,268	0,242	0,139	0,158	0,018
Weintrester	0,021	0,136	0,125	0,221	0,508

Die Ergebnisse aus Tab. 4.6 sind in der folgenden Abb. 4.3 grafisch dargestellt.

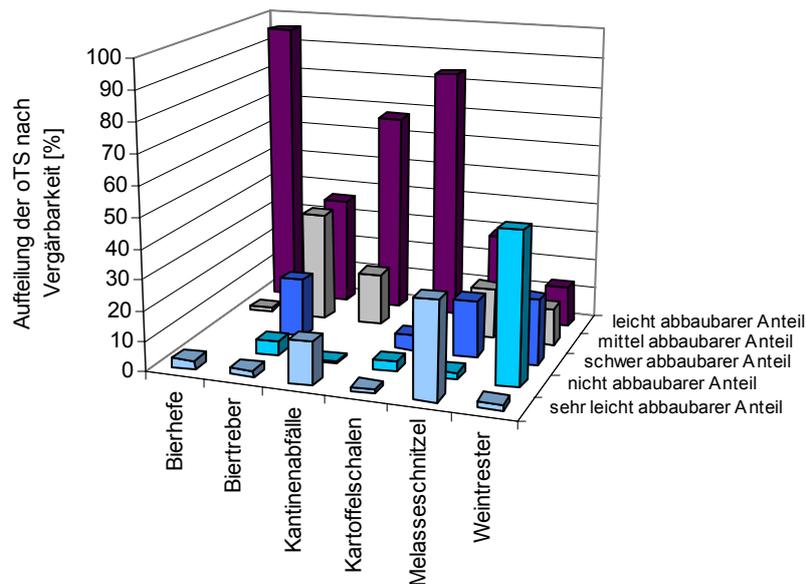


Abb. 4.3: Charakterisierung der Substrate bezüglich ihrer Vergärbarkeit

Wenn ein organisches Material bzw. Substrat sowohl Lignin als auch Hemicellulosen und Cellulose enthält, wird durch das Einbinden der Cellulose und Hemicellulosen in das Lignin ein Kohlenhydrat-Lignin-Komplex gebildet. Für den Grad der Vernetzung zwischen diesen Stoffen wird der Lignifizierungsgrad eingeführt, der als Quotient zwischen Cellulose (Cel) sowie Hemicellulosen (HCel) und Lignin (L) berechnet wird. Je größer der C/L bzw. HC/L Quotient eines Substrates ist, desto niedriger ist der Lignifizierungsgrad der Hemicellulosen und Cellulose. Von dem Lignifizierungsgrad ist das Abbauverhalten der Cellulose und Hemicellulosen und letztendlich die gesamte Vergärbarkeit der oTS eines Substrates

abhängig. Die Tab. 4.7 zeigt Quotienten und Gehalte des Kohlenhydrat-Lignin-Komplexes der untersuchten Substrate.

Tab. 4.7: Quotienten und Gehalte des Kohlenhydrat-Lignin-Komplexes der untersuchten Substrate

Substrat	Quotient		Gehalt des Kohlenhydrat-Lignin-Komplexes
	$\left[\frac{gCel}{gL} \right]$	$\left[\frac{gH Cel}{gL} \right]$	$\left[\frac{gCel + gH Cel + gL}{goTS} \right]$
Bierhefe	0	0	0
Biertreber	4,09	5,87	0,518
Kantinenabfälle	0	6,00	0,043
Kartoffelschalen	1,56	1,79	0,153
Melasseschnitzel	8,71	7,47	0,312
Weintrester	0,44	0,12	0,79

Die Abb. 4.4 veranschaulicht die Ergebnisse aus Tab. 4.7.

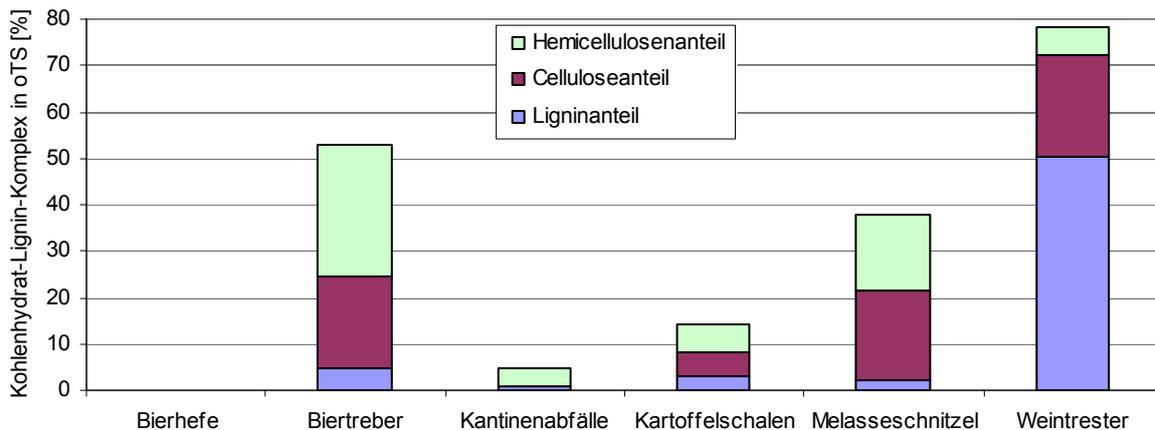


Abb. 4.4: Gehalt des Kohlenhydrat-Lignin-Komplexes

Dank der vorgestellten Methode, die auf der quantitativen Bestimmung biochemischer Zusammensetzung der untersuchten Substrate beruht, wird im Folgenden ihre anaerobe Abbaubarkeit definiert.

Bierhefe gehört zu den leicht anaerob abbaubaren Stoffen, da sie ausschließlich aus leicht abbaubaren Kohlenhydraten und Proteinen besteht. Der Anteil dieser beiden Stoffgruppen machte 99% der oTS aus. Zudem hat sie einen niedrigen Trockensubstanzgehalt. Deshalb ist sie unmittelbar nach der Beschickung hydrolysierbar und steht ohne Verzögerungen dem anaeroben Abbau zu Verfügung. Jedoch kann es bei dem einstufigen anaeroben Abbau dieses Substrates aufgrund des gebildeten Ammoniaks zu Hemmungen kommen, da Proteine den größten Anteil von 68,1% der oTS stellen.

Biertreber ist mittelmäßig anaerob abbaubar, da der gesamte Gehalt von Hemicellulosen, Cellulose und Lignin größer ist als der Anteil leicht abbaubarer Stoffe. Er setzt sich zu einem Drittel aus mittelmäßig anaerob abbaubaren Hemicellulosen und Fetten zusammen. Ein Fünftel der TS besteht aus schwerabbaubarer Cellulose und 4,8% der TS aus anaerob nicht abbaubarem Lignin. Die restlichen 38,9% der TS bestehen aus leicht anaerob abbaubaren Stoffen. Cellulose und Hemicellulosen werden zu einem größeren Teil abgebaut, da beide Stoffe keine feste Verbindung mit Lignin besitzen. Dies ergibt sich aus dem relativ niedrigen Lignifizierungsgrad, der durch den Quotient zwischen Cellulose sowie Hemicellulosen und Lignin bestimmt wird. Der C/L- und HC/L-Quotient des Biertrebers entspricht 5,87 bzw. 4,09. Allerdings dauert der Abbauprozess aufgrund des HerauslöSENS dieser Stoffe aus dem Kohlenhydrat-Lignin-Komplex längere Zeit als bei der nativen Cellulose und den Hemicellulosen.

Aus der ermittelten stofflichen Zusammensetzung der Kantinenabfälle ergibt sich, dass sie anaerob leicht abbaubar sind. Sie werden schnell und vollständig abgebaut, da der Gehalt an leicht abbaubaren Kohlenhydraten und Proteinen 81,7% der oTS beträgt. Der restliche Anteil besteht aus 17,6% oTS mittelmäßig abbaubarer Stoffe mit einem sehr kleinen Ligningehalt von 0,7% der oTS. Der Abbau von Hemicellulosen sollte durch das Lignin nicht beeinträchtigt werden, da ihr Lignifizierungsgrad niedrig ist.

Die Kartoffelschalen gehören zu den leicht anaerob abbaubaren Substraten, weil sie zum größten Teil aus den strukturarmen Kohlenhydraten bestehen. Ihr Anteil beträgt 78,2% der oTS. Inklusiv der Mono-, Disaccharide und Proteine beläuft sich der Gehalt der schnell abbaubaren Stoffe auf 85,4% der oTS. Allerdings kann bei diesem Substrat eine Versäuerung bei höheren Raumbelastungen wegen der vermehrten Bildung sehr großer Konzentration von organischen Säuren eintreten. Das restliche Sechstel der organischen Trockensubstanz besteht aus Lignin (3,3% oTS), Cellulose und Hemicellulosen. Dabei haben sowohl Cellulose als auch die Hemicellulosen einen relativ hohen Lignifizierungsgrad. Ihre C/L- und HC/L-Verhältnisse sind gleich 1,56 bzw. 1,79. Dies deutet auf eine relativ feste Einbindung von Hemicellulosen und Cellulose in der Ligninstruktur hin. Demzufolge wird der anaerobe Umbau dieser beiden Stoffe zum Biogas nicht vollständig ablaufen können.

Melasseschnitzel gehören aufgrund ihrer biologischen Zusammensetzung zu den leicht bis mittelmäßig anaerob abbaubaren Substraten, obwohl sie aus 29,4% oTS leicht abbaubaren Stoffen und sogar aus 32,5% oTS sehr leicht abbaubaren Mono- und Disacchariden bestehen. Melasseschnitzel weisen große Anteile an mittelmäßig und schwer abbaubaren Stoffen auf. Ihr Hemicellulosegehalt beträgt 16,4% oTS. Der Cellulosegehalt hat einen großen Wert von 19,2% oTS. Der Einfluss des Lignins auf den Abbau der Cellulose und Hemicellulosen ist gering, da ihr Lignifizierungsgrad klein ist. Die den Lignifizierungsgrad charakterisierenden C/L- und HC/L-Quotienten sind in Melasseschnitzeln gleich 8,71 bzw. 7,47. Infolgedessen sind die Cellulose und Hemicellulosen zum größten Teil abbaubar; wegen dieser beiden Stoffe wird der gesamte anaerobe Abbauprozess jedoch in die Länge gezogen.

Gemäß der gemessenen biochemischen Zusammensetzung des Weintresters gehört er zu den schwer anaerob abbaubaren Stoffen, weil die Hälfte seiner oTS allein aus nicht anaerob abbaubarem Lignin besteht. Zudem beträgt der Gehalt der mit Lignin verbundenen Cellulose sowie Hemicellulosen, also dem Kohlenhydrat-Lignin-Komplex, 78,1% oTS. Der leicht abbaubare Anteil des Weintresters beträgt hingegen nur 15,5% oTS. Da der

Hemicellulosegehalt wesentlich geringer als der Ligningehalt ist, besitzt Weintrester einen großen Lignifizierungsgrad. Dies bedeutet, dass Hemicellulosen aus dem Kohlenhydrat-Lignin-Komplex sehr eingeschränkt ausgelöst bzw. abgebaut werden können. Deshalb wird die mittelmäßig abbaubare Stoffgruppe auf den Fettgehalt reduziert, deren Anteil 6,3% oTS beträgt. Hieraus ergibt sich, dass die leicht und mittelmäßig abbaubaren Stoffe 21,8% oTS betragen. Die Cellulose, deren Anteil 21,9% oTS ist, wird nur zu einem kleinen Teil herausgelöst und anschließend abgebaut. Dies erfolgt aufgrund ihrer festen Einbindung in das Lignin, die auf einem kleinen C/L-Quotient in Höhe von 0,44 beruht. Allerdings wird Cellulose sehr langsam herausgelöst und anschließend abgebaut.

4.1.5 Theoretisch berechnetes Biogaspotential aufgrund der biochemischen Zusammensetzung

Die Berechnung des theoretischen Biogaspotentials anhand der biochemischen Zusammensetzung der Substrate wird laut der im Abschnitt 2.4.2 dargestellten Methode durchgeführt. Diese Methode kann für die organischen Stoffe, die in den DLG-Futterwerttabellen (1997) vorhanden sind, angewendet werden. Aus diesen Tabellen werden die dafür erforderlichen Rohnährstoffgehalte und ihre Verdauungsquotienten entnommen. Die berechneten Ergebnisse enthält Tab. 4.8.

Tab. 4.8: Theoretisch berechnete Biogas-/Methanerträge und Methangehalte der Substrate anhand der biochemischen Zusammensetzung aus den DLG-Futterwerttabellen

Substrat	Biogasertrag	Methanertrag	Methangehalt
	$\left[\frac{NI}{goTS} \right]$	$\left[\frac{NI(CH_4)}{goTS} \right]$	[Vol.-%]
Bierhefe	0,528	0,323	61,2
Biertreber	0,460	0,271	59,0
Kartoffelschnitzel	0,590	0,299	50,6
Melasseschnitzel	0,610	0,317	51,9
Weintrester	0,230	0,126	55,1

4.1.6 Theoretisches Biogaspotential anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes

Das theoretisch berechnete Biogaspotential anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes wird nach den in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen Grundlagen ermittelt. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in der Tab. 4.9 dargestellt.

Tab. 4.9: Theoretisch berechnete Biogas-/Methanerträge und Methangehalte anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes

Substrat	Biogasertrag	Methanertrag	Methangehalt
	$\left[\frac{NI}{goTS} \right]$	$\left[\frac{NI(CH_4)}{goTS} \right]$	[Vol. - %]
Bierhefe	0,89	0,45	51,0
Biertreber	0,92	0,51	55,5
Kantinenabfälle	0,95	0,51	54,0
Kartoffelschalen	0,83	0,41	49,0
Melasseschnitzel	1,00	0,50	50,0
Weintrester	0,86	0,43	50,0

4.1.7 Berechnetes Biogaspotential aufgrund der in dieser Arbeit gemessenen Abbaugrade der einzelnen Stoffgruppen

Das theoretisch berechnete Biogaspotential wird aufgrund der abgeschätzten Abbaubarkeit ermittelt. Diese Berechnung beruht auf der Bestimmung der Gehalte von biochemischen Stoffgruppen und deren tatsächlichen Abbaubarkeit, die im Laufe der eigenen Untersuchungen gemessen wurden. Die Ergebnisse sind in der Tab. 4.10 dargestellt.

Tab. 4.10: Berechnete Biogas-/Methanerträge und Methangehalte der Substrate anhand der in dieser Arbeit gemessenen Abbaugrade einzelner Stoffgruppen

Substrat	Biogasertrag	Methanertrag	Methangehalt
	$\left[\frac{NI}{goTS} \right]$	$\left[\frac{NI(CH_4)}{goTS} \right]$	[Vol. - %]
Bierhefe	0,44	0,27	62
Biertreber	0,49	0,28	58
Kantinenabfälle	0,6	0,34	57
Kartoffelschnitzel	0,7	0,36	51
Melasseschnitzel	0,6	0,31	52
Weintrester	0,19	0,11	60,3

4.2 Abbauverhalten der organischen Stoffgruppen

In Rahmen der anaeroben Batch-Versuche wurde das anaerobe Abbauverhalten von organischen Stoffgruppen der Substrate untersucht. Zur Untersuchung wurden Stoffe, wie Kohlenhydrate, Proteine, Fette herangezogen. Für diese Versuche wurden die entnommenen Vergärungsreste einer Vorbereitung unterworfen, bei der sie erst fest/flüssig getrennt wurden. Anschließend wurden die festen Rückstände gefriergetrocknet und homogenisiert.

4.2.1 Kohlenhydratgruppe

4.2.1.1 Mono- und Disaccharide

Die in der festen Phase der Substrate enthaltenen Mono- und Disaccharide sind sehr leicht und schnell abbaubar. Aus diesem Grund wurde dieser mit den Substraten zugeführte Teil der Kohlenhydrate innerhalb weniger Stunden nach dem Versuchbeginn hydrolysiert, dann versäuert und methanisiert. Die gemessene Biogasbildung innerhalb der ersten sechs Stunden in Batch-Versuchen mit Melasseschnitzeln und Kantinenabfällen bestätigte den schnellen Abbau von Mono- und Disacchariden. Ihr Anteil betrug in diesen Substraten ein Drittel bzw. ein Sechstel der oTS. Bei anderen untersuchten Substraten, die einen geringeren Mono- und Disaccharidgehalt aufwiesen, wurde während dieser Zeit kein Biogas freigesetzt.

4.2.1.2 Strukturarme Polysaccharide

Die Abb. 4.5 bis Abb. 4.10 geben einen Überblick über den Abbauverlauf von strukturarmen Polysacchariden bei den durchgeführten Vergärungsversuchen. Die dargestellten Werte können zusätzlich zu den mit dem Substrat zugegebenen strukturarmen Polysacchariden auch solche beinhalten, die infolge der Hydrolyse der Hemicellulosen und Cellulose gebildet werden.

Im Versuch mit der Bierhefe erfolgte der Abbau der strukturarmen Polysaccharide im Wesentlichen bis zum fünften Versuchstag. Im Laufe der ersten zwei Tage wurde ein Drittel der zugegebenen strukturarmen Polysaccharide hydrolysiert. Innerhalb des dritten Tages wurden zugegebene Polysaccharide zur Hälfte abgebaut. Am fünften Versuchstag wurde der Abbau der zugegebenen Polysaccharide fast vollständig abgeschlossen und der Abbaugrad erreichte 95 %. Danach änderte sich der Gehalt der strukturarmen Polysaccharide unwesentlich.

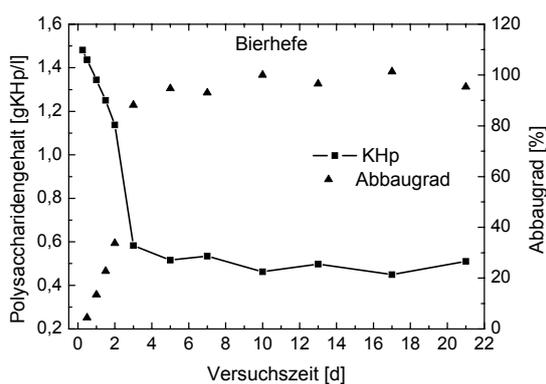


Abb. 4.5: Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Bierhefe

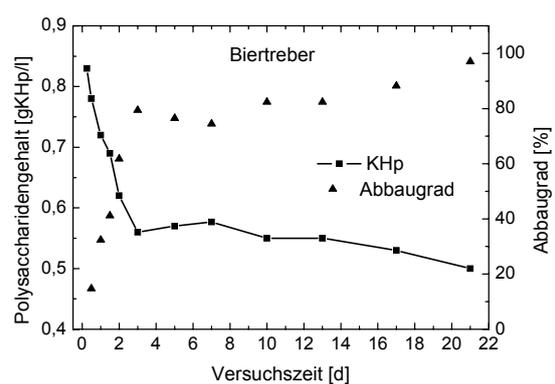


Abb. 4.6: Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Biertreber

Im Versuch mit dem Biertreber wurde im Laufe des ersten Versuchstages ein Drittel der Polysaccharide zersetzt. Während des zweiten Tages wurden weitere 30% der Polysaccharide hydrolysiert. Nach drei Tagen des Versuches erreichte der Abbaugrad 79%.

Zwischen dem dritten und siebten Tag ist der Polysaccharidgehalt leicht von 0,56 auf 0,58 gKHp/l durch die Abbauprodukte der Cellulosehydrolyse angestiegen. Ab dem siebten Tag bis zum Ende des Versuches sank der Gehalt von Polysacchariden allmählich auf einen Wert von 0,5 gKHp/l ab. Der gesamte Abbaugrad betrug 97%.

Nach der Beschickung mit Kantinenabfällen wurde in einem Batch-Versuch ein Fünftel der mit dem Substrat zugegebenen strukturarmen Polysaccharide innerhalb der ersten sechs Stunden nach der Substratzugabe hydrolysiert. Während des ersten Tages wurden 19 % der zugegebenen Polysaccharide aufgelöst. Im Laufe des zweiten Versuchstages sank der Polysaccharidgehalt um die Hälfte auf den Wert von 1,7 gKHp/l ab. Die Hydrolyse der strukturarmen Polysaccharide dauerte bis zum Ende des dritten Tages. Dabei sank die Konzentration auf einen Wert von 1,42 gKHp/l ab. Ab dem vierten Versuchstag und bis zum Ende des Versuches stabilisierte sich die Konzentration auf dem Anfangsniveau des eingeführten Klärschlammes.

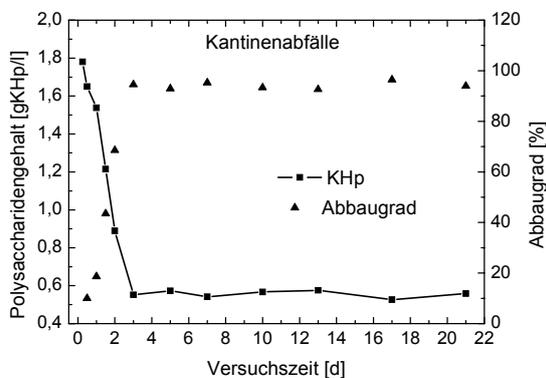


Abb. 4.7: Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen

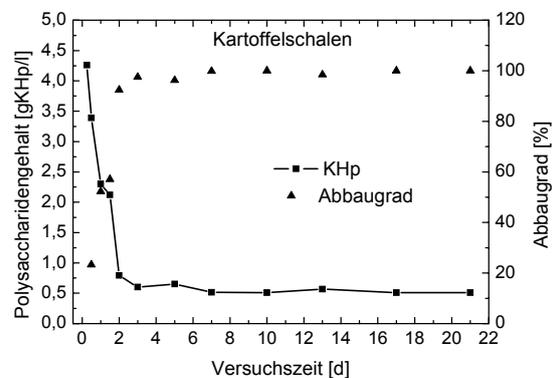


Abb. 4.8: Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen

Der Abbau der strukturarmen Polysaccharide bzw. Stärke aus den Kartoffelschalen geschah innerhalb von drei Tagen. Dabei wurde eine Hälfte der strukturarmen Polysaccharide während des ersten Versuchstages hydrolysiert. Binnen des zweiten Versuchstages wurden weitere 40 % der zugegebenen Polysaccharide zersetzt. Zum dritten Versuchstag wurde der Abbau von Stärke praktisch abgeschlossen und der Abbaugrad erreichte 97 %. Ab dem vierten Versuchstag und bis zum Ende des Versuches blieb der Gehalt der Polysaccharide auf dem Niveau des Impfschlammes.

Die in den Melasseschnitzeln vorhandenen strukturarmen Polysaccharide wurden im Vergärungsversuch sehr schnell abgebaut. Im Laufe des ersten Tages wurden zweidrittel der zugegebenen Polysaccharide hydrolysiert. Am zweiten Tag wurden weitere 13 % zersetzt. Zwischen dem zweiten und siebten Versuchstag änderte sich der Gehalt an Polysacchariden kaum, da die strukturarmen Polysaccharide infolge des Celluloseabbaus gebildet wurden. Danach sank der Polysaccharidgehalt bis zum Anfangswert des Impfschlammes von 0,5 gKHp/l ab.

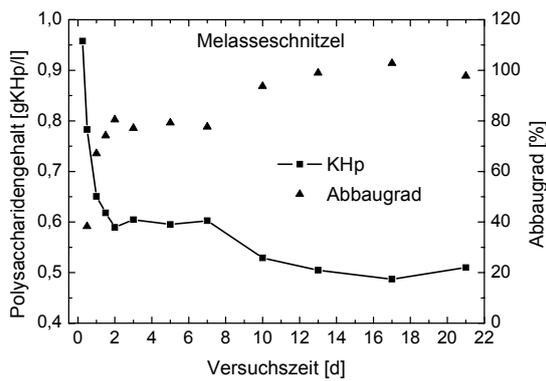


Abb. 4.9: Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln

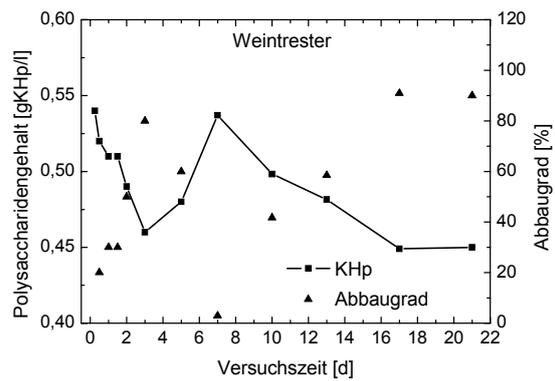


Abb. 4.10: Gehalt der strukturarmen Polysaccharide im Vergärungsversuch mit Weintrester

Im Versuch mit Weintrester wurden innerhalb der ersten vierundzwanzig Stunden 30 % der zugegebenen Polysaccharide zersetzt. Im Laufe des zweiten Tages wurden weitere 20 % der Polysaccharide abgebaut und bis zum dritten Tag wurden insgesamt 80 % der zugegebenen Polysaccharide hydrolysiert. Ab dem dritten und bis zum siebten Tag stieg der Polysaccharidgehalt von 0,46 auf 0,54 gKHp/l an. Dabei war diese Erhöhung mit der von der Substratzugabe vergleichbar. Dies geschah infolge des Herauslösen der Cellulose aus dem Lignocellulosekomplex. Ab den siebten Tag ging die Polysaccharid-Konzentration zurück und erreichte am Ende des Versuches den Wert von 0,45 gKHp/l.

4.2.1.3 Hemicellulosen

Die Abb. 4.11 bis Abb. 4.12 geben einen Überblick über den Abbauverlauf der Hemicellulosen im Laufe der Vergärungsversuche. Die Hydrolyse der Hemicellulosen in dem Versuch mit dem Biertreber begann binnen kurzer Zeit nach der Substratzugabe und wurde nach fünf Tagen fast vollständig beendet. Dabei wurden innerhalb des ersten Tages 20 % der mit dem Substrat zugegebenen Hemicellulosen hydrolysiert. Im Laufe des zweiten Tages wurden ein Drittel der beschickten Hemicellulosen aufgeschlossen. Bis zum fünften Tag wurden dreiviertel der zugegebenen Hemicellulosen hydrolysiert. Danach hat sich der Hemicellulosegehalt bis zum Ende des Versuches kaum geändert.

Die Hydrolyse der Hemicellulosen in Melasseschnitzeln lief zügig ab und wurde nach drei Tagen fast vollständig abgeschlossen. Am ersten Tag wurden 23% von den zugegebenen Hemicellulosen hydrolysiert. Zum Ende des eineinhalbtages wurde die Hälfte von der zugegebenen Hemicellulosenmenge aufgelöst. Danach setzte sich die Hydrolyse fort und am fünften Tag erreichte der Abbaugrad einen Wert von 89%. Ab dem sechsten Versuchstag bis zum Ende des Versuches verringerte sich die Hemicellulosenkonzentration kaum.

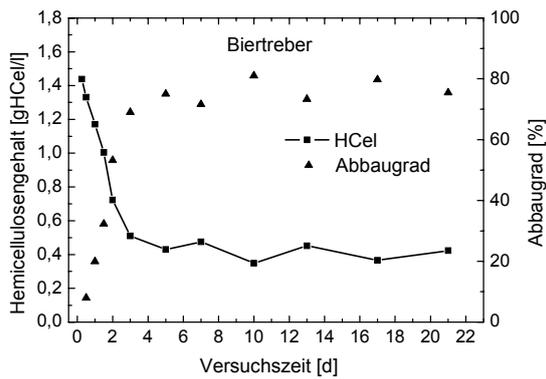


Abb. 4.11: Gehalt der Hemicellulosen im Vergärungsversuch mit Biertreber

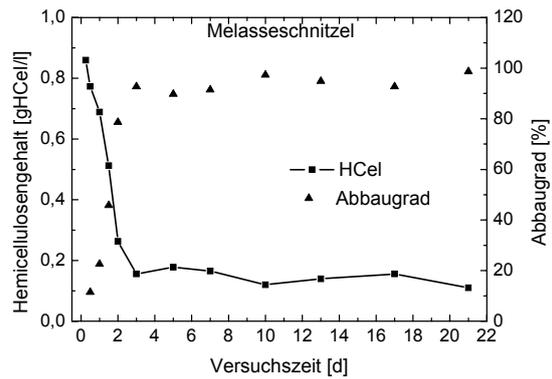


Abb. 4.12: Gehalt der Hemicellulosen im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln

4.2.1.4 Cellulose

In den Abb. 4.13 bis Abb. 4.16 ist der Abbauverlauf der Cellulose im Laufe der Vergärungsversuche dargestellt.

Die Hydrolyse der Cellulose im Versuch mit dem Biertreber begann nach den ersten sechs Stunden und lief im Wesentlichen bis zum dreizehnten Tag des Versuches ab. Am Anfang des Versuches lief der Hydrolyseprozess zügig ab, sodass innerhalb der ersten zwei Tage der Cellulosegehalt um die Hälfte gesunken ist. Bis zum dreizehnten Versuchstag wurden 73% der zugegebenen Cellulosemasse hydrolysiert. Ab dem dreizehnten Tag bis zum Ende des Versuches veränderte sich der Cellulosegehalt unwesentlich von 0,3 gCel/l auf 0,27 gCel/l. Dabei erreichte der Abbaugrad einen Wert von 78 %.

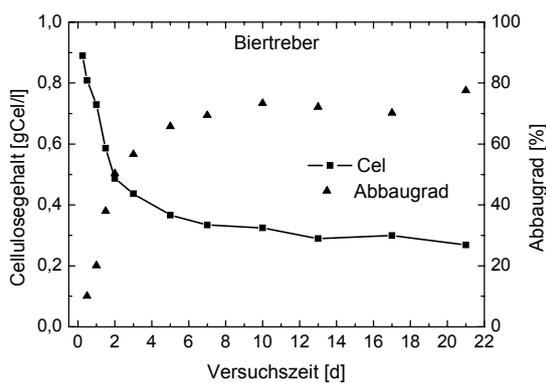


Abb. 4.13: Gehalt der Cellulose im Vergärungsversuch mit Biertreber

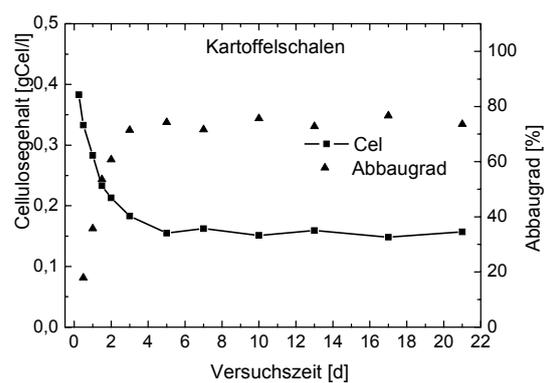


Abb. 4.14: Gehalt der Cellulose im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen

Im Versuch mit den Kartoffelschalen wurde mehr als die Hälfte bzw. 54 % der beschickten Cellulosemenge nach 36 Stunden hydrolysiert. Nach dem dritten Tag wurden 71 % des Cellulosegehaltes aufgelöst. Der Hydrolyseprozess der Cellulose in diesem Versuch lief zum

größeren Teil bis zum fünften Versuchstag ab. Innerhalb dieser Zeit wurden 74 % des zugegebenen Cellulosegehaltes hydrolysiert. Ab dem sechsten Tag bis zum Ende des Versuches ist der Cellulosegehalt mit einem Wert von ca. 0,17 gCel/l gleichgeblieben.

Der Cellulosegehalt im Versuch mit den Melasseschnitzeln wurde binnen der ersten 36 Stunden zur Hälfte reduziert. Der Abbau setzte sich kontinuierlich fort und innerhalb der fünf Versuchstage wurden dreiviertel der eingeführten Cellulose hydrolysiert. Die intensive Zersetzung der Cellulose dauerte bei Melasseschnitzeln bis zum siebten Tag an, an dem der Abbaugrad der zugegebenen Cellulosemasse 86 % erreichte. Ab dem achten Versuchstag bis zum Ende des Versuches änderte sich der Cellulosegehalt kaum.

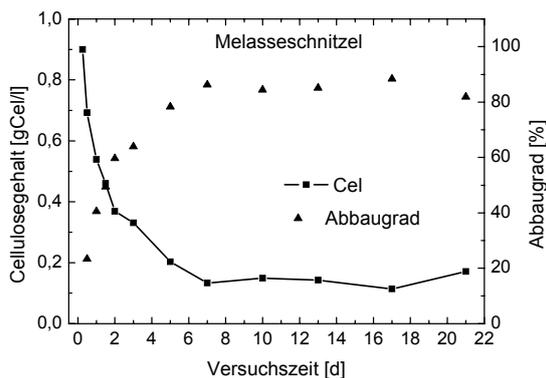


Abb. 4.15: Gehalt der Cellulose im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln

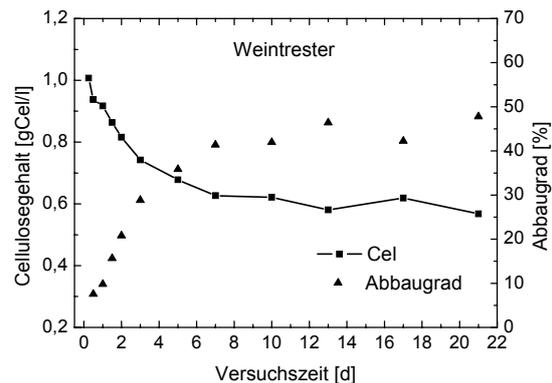


Abb. 4.16: Gehalt der Cellulose im Vergärungsversuch mit Weintrester

Der Abbauvorgang der Cellulose ging im Versuch mit Weintrester langsamer als bei allen anderen Substraten, da in diesem Fall die Cellulose in die Ligninstruktur fest eingebunden war. Im Laufe der ersten sieben Versuchstage wurde ein langsamer Hydrolyseprozess beobachtet. So wurden innerhalb der ersten drei Versuchstage 29 % der zugegebenen Cellulose hydrolysiert. In den sieben Versuchstagen wurden 41 % der mit dem Substrat beschickten Cellulose aufgelöst. Danach verlangsamte sich der Abbau bis zum Ende des Versuches, sodass in dieser Zeit nur 7% von der eingeführten Cellulose abgebaut wurden. Insgesamt wurden 48 % von der mit dem Weintrester beschickten Cellulose abgebaut. Der Cellulosegehalt ist am Ende des Versuches auf den Wert von 0,57 gCel/l gesunken.

4.2.2 Proteine

Die Abb. 4.17 bis Abb. 4.22 zeigen den Abbauverlauf der Proteine in den Vergärungsversuchen.

Der aktive Abbau von Proteinen der Bierhefe dauerte bis zum fünften Versuchstag. Dabei verlief die Hydrolyse in den ersten Tagen mit steigender Geschwindigkeit, sodass im Laufe der ersten zwei Tage 30 % der mit dem Substrat zugegebenen Proteine hydrolysiert wurden; während am dritten Tag weitere 30 % der zugegebenen Proteine zersetzt wurden. Ab dem dritten bis zu fünften Tag sank der Proteingehalt leicht ab und der gesamte Abbaugrad der Proteine erreichte einen Wert von 71 %. Nach dem fünften Tag und bis zum Ende des Versuches blieb der Proteingehalt fast unverändert.

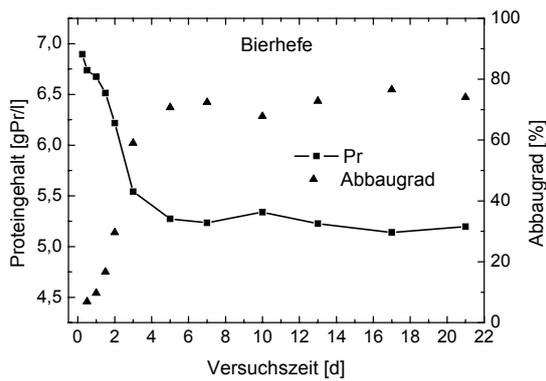


Abb. 4.17: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Bierhefe

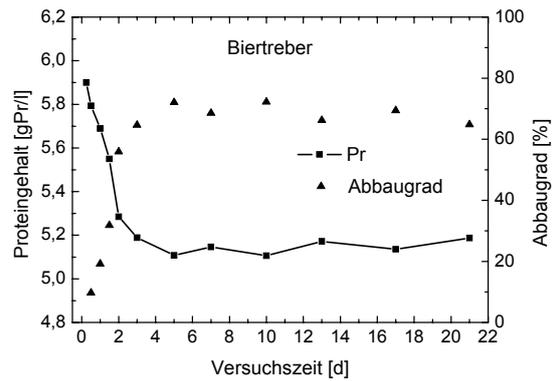


Abb. 4.18: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Biertreber

Die Hydrolyse der Proteine im Biertreber setzte unmittelbar nach der Substratzugabe ein und verlief innerhalb der ersten fünf Tage. Während des ersten Tages wurde ein Fünftel der zugegebenen Proteine aufgelöst. Zum Ende des zweiten Versuchstages wurden 56 % der mit dem Substrat eingeführten Proteine hydrolysiert. Dabei wurde zwischen der 36. und 48. Stunde eine der größten Hydrolysegeschwindigkeiten beim Abbau dieses Substrates gemessen. Der Proteingehalt sank in dieser Zeit von 5,55 auf 5,29 gPr/l. Im Laufe der nachfolgenden drei Tage wurden weitere 16 % der Proteinmasse hydrolysiert, sodass der gesamte Abbaugrad 73 % erreichte. Nach dem fünften Versuchstag änderte sich der Proteingehalt nur noch unwesentlich.

Im Versuch mit Kantinenabfällen wurde die Hälfte der eingeführten Proteine bis zum zweiten Versuchstag hydrolysiert. Die Hydrolyse dauerte weitere drei Tage an und bis zum fünften Versuchstag wurden 85 % der zugegebenen Proteine zersetzt. Der Proteinengehalt fiel dabei auf 4,9 gPr/l. Ab dem fünften Versuchstag und bis zum Ende des Versuches blieb der Proteingehalt fast unverändert.

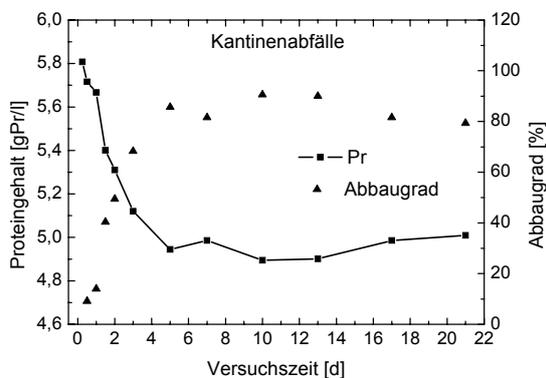


Abb. 4.19: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen

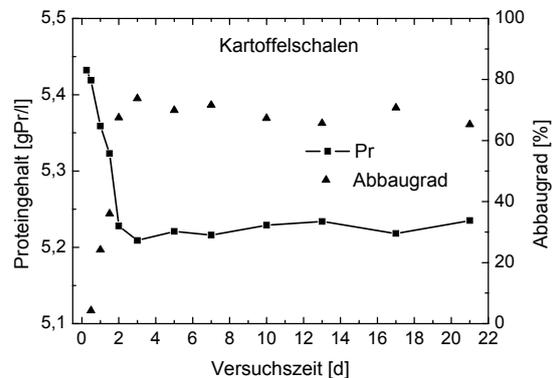


Abb. 4.20: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen

Im Versuch mit Kartoffelschalen wurden die Proteine im Laufe der ersten drei Tage

hydrolysiert. Binnen des ersten Versuchstages verringerte sich der Proteingehalt gegenüber dem Anfangswert auf ein Viertel. Am zweiten Tag wurden 44 % der mit dem Substrat zugegebenen Proteine aufgelöst. Dabei lief die Hydrolyse dieses Substrates zwischen der 36. und 48. Stunde am schnellsten ab. Der gesamte Abbaugrad der zugegebenen Proteine erreichte nach dem dritten Tag 74 %. Vom dritten bis zum letzten Versuchstag hat keine wesentliche Veränderung des Proteingehaltes stattgefunden. Der Proteingehalt ist auf dem Niveau von 5,2 gPr/l geblieben.

Der Abbau der Proteine in Melasseschnitzeln wurde innerhalb der ersten drei Versuchstage praktisch abgeschlossen. Innerhalb des ersten Tages wurden 18 % der mit dem Substrat eingegebenen Proteine aufgelöst. Weitere 50 % der zugegebenen Proteine wurden während des zweiten Tages hydrolysiert. Dabei wurde allein zwischen der 36. und 48. Stunde ein Drittel der mit dem Substrat zugegebenen Proteine abgebaut. Der insgesamt erreichte Abbaugrad nach drei Tagen betrug 73% und änderte sich nur geringfügig bis zum Ende des Versuches.

Die Proteinhydrolyse im Weintrester erfolgte innerhalb der ersten fünf Versuchstage. Am ersten Versuchstag sind nur 12 % der mit dem Substrat beschickten Proteinmenge in Lösung gegangen. Der Abbau setzte sich weiter fort und nach dem zweiten Tag wurden 38% der zugegebenen Proteine aufgelöst. Zum Ende des fünften Versuchstages wurde insgesamt nur die Hälfte der mit dem Weintrester zugegebenen Proteine abgebaut. Es ist der niedrigste gemessene Abbaugrad der Proteine. Ab dem fünften Tag bis zum Ende des Versuches blieb der Proteingehalt fast unverändert.

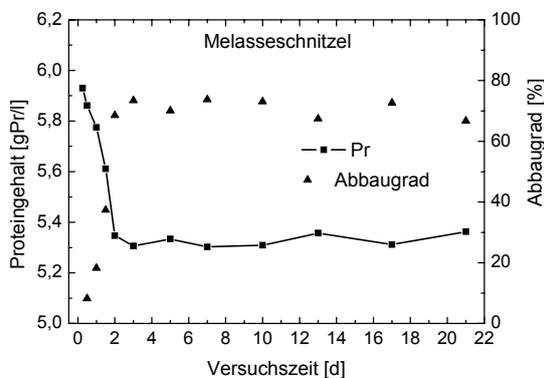


Abb. 4.21: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln

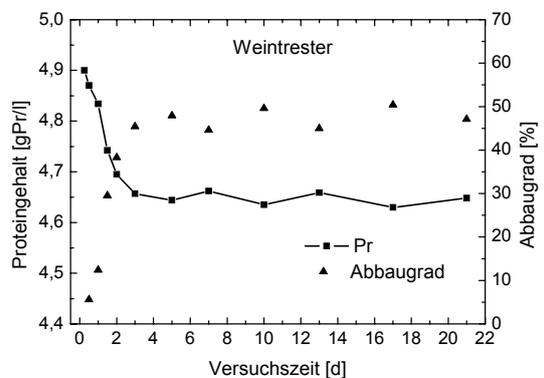


Abb. 4.22: Proteingehalt im Vergärungsversuch mit Weintrester

4.2.3 Fette

In den Abb. 4.23 bis Abb. 4.25 sind die Fettgehalte im Laufe der Vergärungsversuche dargestellt. Die Diagramme umfassen Birtreber-, Kantinenabfälle- und Weintrester-Substrate, die Fette enthalten.

Der Fettabbau des Birtrebers erfolgte im Wesentlichen innerhalb der ersten sieben Tage. Am ersten Tag wurden nur 10 % der zugegebenen Fette hydrolysiert. Ab dem ersten bis zum dritten Tag ging die Fetthydrolyse zügig voran. Im Laufe des zweiten Tages wurden 47 % der mit dem Birtreber beschickten Fette zersetzt. Binnen des dritten Tages wurden weitere

15 % der Fette hydrolysiert. Zwischen dem dritten und siebten Tag verlangsamte sich der Fettabbau und der entsprechende Abbaugrad erreichte 88 %. Danach blieb der Fettgehalt fast unverändert.

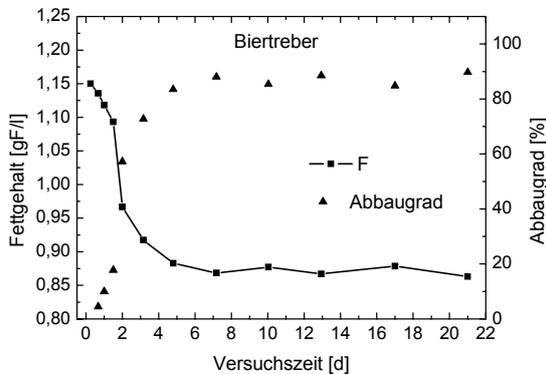


Abb. 4.23: Fettgehalt im Vergärungsversuch mit Biertreber

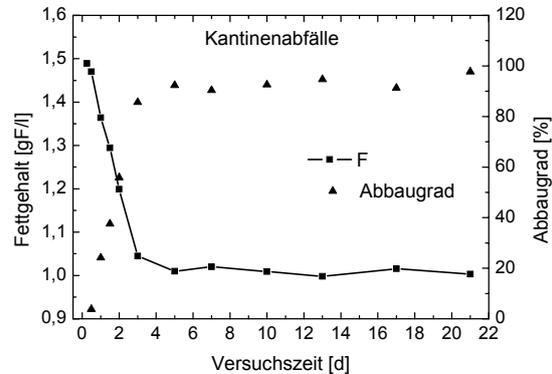


Abb. 4.24: Fettgehalt im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen

Im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen erfolgte der Fettabbau zum größten Teil bis zum fünften Tag. Der Abbau ging bis zum dritten Versuchstag zügig voran. Dabei wurde innerhalb des ersten und des zweiten Tages entsprechend ein Viertel und ein Drittel der zugegebenen Fette zersetzt. Nach dem dritten Versuchstag wurden schon 86 % der zugegebenen Fette hydrolysiert. Der Abbaugrad der Fette in den Kantinenabfällen belief sich innerhalb der ersten fünf Tage auf 92 %. Ab dem fünften Versuchstag wurde keine wesentliche Veränderung des Fettgehaltes mehr gemessen.

Im Versuch mit Weintrester begann der Abbauvorgang der Fette später als bei den anderen untersuchten Substraten. Im Laufe des ersten Tages wurden die Fette kaum abgebaut. Innerhalb des zweiten und dritten Tages wurden entsprechend 42 % und 14 % der zugegebenen Fette zersetzt. Zwischen dem dritten und dem fünften Versuchstag verlangsamte sich der Fettabbau allmählich und blieb auf einem Wert von ca. 1 gF/l. Der erreichte Abbaugrad der Fette belief sich dabei auf 64 %.

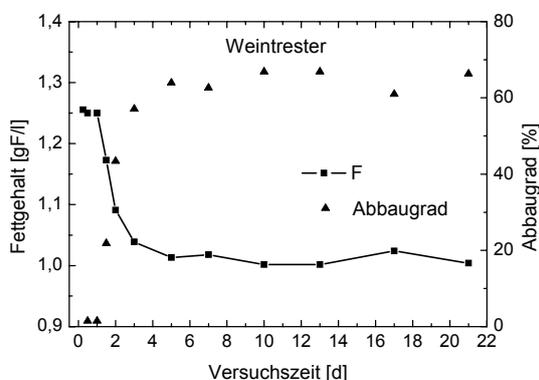


Abb. 4.25: Fettgehalt im Vergärungsversuch mit Weintrester

4.3 Abbauverlauf der organischen Trockensubstanz

In den Abb. 4.26 bis Abb. 4.31 ist der Abbau der organischen Trockensubstanz mit dem entsprechenden Abbaugrad während der einzelnen Vergärungsversuche dargestellt.

Der Abbau von Bierhefe verlief sehr schnell, sodass die oTS-Konzentration zum Ende des zweiten Tages auf zwei Drittel reduziert wurde. Zum fünften Versuchstag wurden etwa 95 % der zugegebenen oTS-Masse hydrolysiert. Ab dem fünften Tag und bis zum Ende des Versuches ist der oTS-Gehalt auf dem Niveau mit ca. 9 goTS/l geblieben.

Im dem Versuch mit dem Biertreber wurde die Anfangskonzentration innerhalb der ersten zwei Tage halbiert. Zum fünften Tag wurden 65% der eingeführten oTS-Masse hydrolysiert. Am Ende des Versuches ist der oTS-Gehalt bei einem Wert von 9,6 goTS/l angelangt, was einem oTS-Abbaugrad von 82% entspricht.

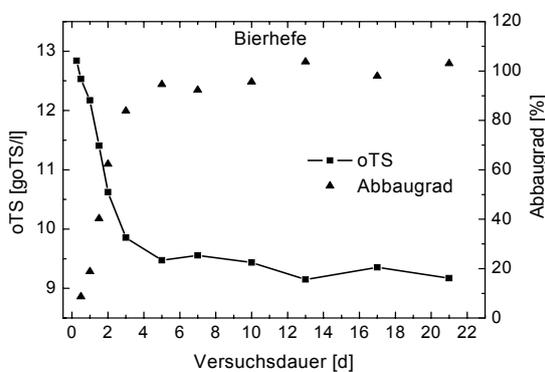


Abb. 4.26: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Bierhefe

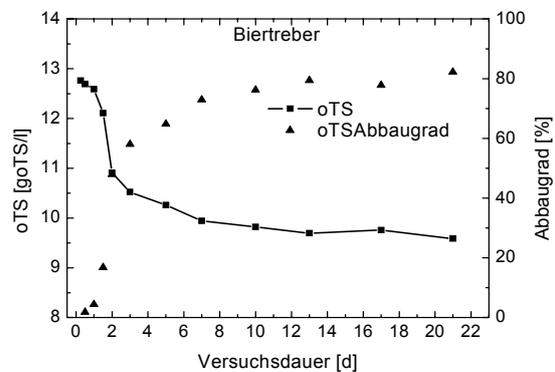


Abb. 4.27: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Biertreber

Der Versuch mit den Kantinenabfällen war durch den schnellsten Abbauverlauf gekennzeichnet, der bei den Vergärungsversuchen beobachtet wurde. Zum Ende des ersten Versuchstages wurde über ein Drittel der zugegebenen oTS-Masse hydrolysiert. Innerhalb des zweiten Versuchstages wurde noch ein Drittel der zugegebenen oTS zersetzt. Bis zum fünften Tag wurde die zugegebene oTS-Masse fast vollständig aufgelöst. Am Ende des Versuches erreichte der Abbaugrad 96 % und der oTS-Gehalt einen Wert von 9,8 goTS/l.

Bei der Untersuchung von Kartoffelschalen in dem Batch-Versuch fand der größte Abbau im Laufe des zweiten Tages statt. Dabei wurde etwa die Hälfte der beschickten oTS-Masse zersetzt. Allein während der 36. und 48. Stunde wurden 43% der oTS hydrolysiert, was durch den Abbau von Stärke verursacht wurde. Nach dem fünften Versuchstag betrug der Abbaugrad 91%. Danach blieb die oTS-Konzentration fast unverändert; am Ende des Versuches wurde ein Wert von 10,6 goTS/l gemessen.

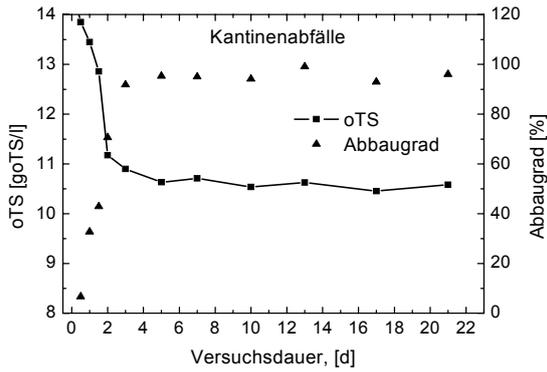


Abb. 4.28: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen

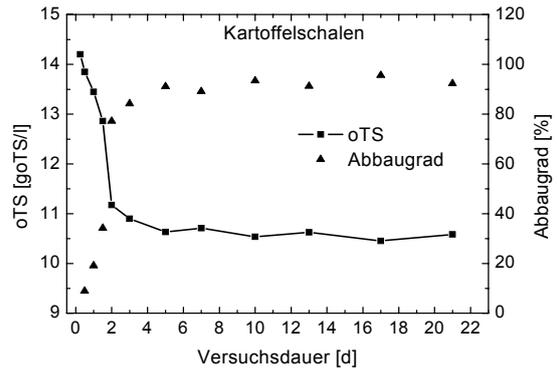


Abb. 4.29: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen

Im Batch-Versuch mit den Melasseschnitzeln sank der oTS-Gehalt nach anderthalb Tagen um die Hälfte ab. Danach verlangsamte sich der Abbau und binnen der fünf Versuchstage wurden entsprechend 87% der zugegebenen oTS-Masse hydrolysiert. Innerhalb der ersten sieben Tage wurde die beschickte oTS-Masse zu 90% hydrolysiert. Zum Ende des Versuches sank der oTS-Wert auf einen Wert von 10,5 goTS/l ab.

Der Weintrester zeigte aufgrund seines hohen Ligningehaltes den mit Abstand niedrigsten Abbaugrad. In den ersten 36 Stunden wurde ein gleichmäßiger Abbau beobachtet. Dabei wurde ein Anteil von 23,2% der zugegebenen oTS-Masse zersetzt. Danach erfolgte der Abbau deutlich langsamer. Am Ende des fünften Tages wurde ein Abbaugrad von 30 % der zugegebenen oTS-Masse gemessen. Der insgesamt erreichte Abbaugrad in diesem Versuch betrug lediglich 37 %.

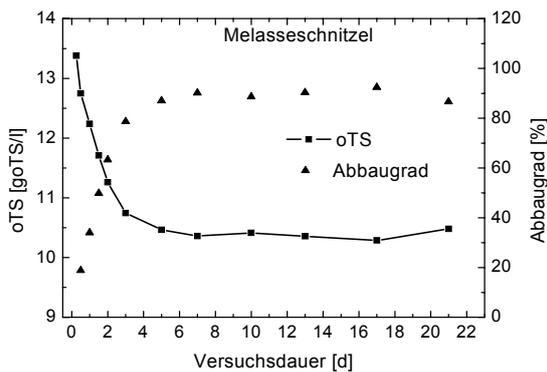


Abb. 4.30: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln

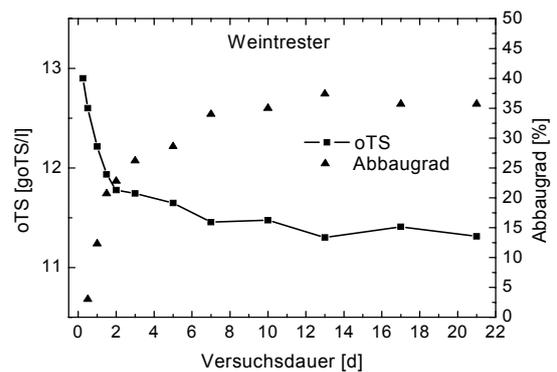


Abb. 4.31: oTS-Gehalt und oTS-Abbaugrad im Vergärungsversuch mit Weintrester

4.4 Charakterisierung des Prozesswassers (Filtrates)

Da der anaerobe Abbauprozess in wässrigem Milieu verläuft, ist es wichtig die Konzentration an gesamten organischen Säuren, gelösten Kohlenhydraten und Proteinen im Prozesswasser zu dokumentieren. Durch die veränderten löslichen Konzentrationen der gemessenen Parameter ist ein anaerober Abbauvorgang der organischen Stoffgruppen indirekt nachzuvollziehen. Der gemessene Wert am Anfang jedes Versuches gehört dem Impfschlamm.

4.4.1 Gesamte organische Säuren

In dieser Untersuchung wurde die Konzentration an gesamten organischen Säuren umgerechnet und auf das Essigsäureäquivalent bezogen. In der Abb. 4.32 bis Abb. 4.37 sind die Konzentrationen der gesamten organischen Säuren während der Batch-Versuche dargestellt. Der Gehalt der gesamten organischen Säuren beim anaeroben Abbau von Bierhefe stieg innerhalb der ersten zwei Tage nach der Beschickung um das 9-Fache auf 1,44 gHAcäq/l an. Danach sank die Konzentration innerhalb der nächsten vierundzwanzig Stunden steil ab auf 0,73 gHAcäq/l. Ab dem dritten bis zum fünften Versuchstag stieg die Konzentration wieder leicht an, sodass am fünften Tag eine Konzentration von 0,83 gHAcäq/l gemessen wurde. Die Anreicherung der organischen Säuren nach dem dritten Versuchstag wurde durch die Hemmung des anaeroben Abbauprozesses infolge des höheren Ammoniumgehaltes, das bei dem anaeroben Abbau von Proteinen gebildet wurde, hervorgerufen. Ab dem fünften Tag fiel die Konzentration allmählich ab und betrug am Ende des Versuches 0,17 gHAcäq/l.

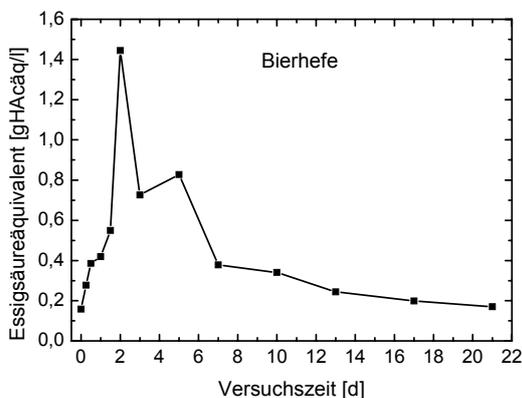


Abb. 4.32: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Bierhefe

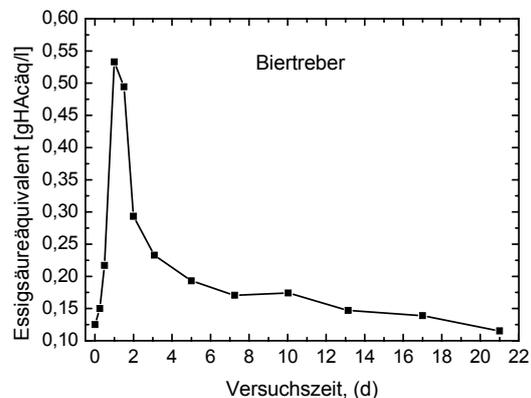


Abb. 4.33: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Biertreber

Beim anaeroben Abbau von Biertreber stieg die Konzentration an organischen Säuren innerhalb der ersten vierundzwanzig Stunden um das 4,3-Fache an. Diese Steigerung von organischen Säuren wurde durch eine Auflösung und Hydrolyse der leicht abbaubaren Kohlenhydrate und Proteine hervorgerufen, deren Anteile 11 % bzw. 28,1% der oTS ausmachten. Dabei wuchs die Konzentration von 0,125 auf das Maximum von 0,53 gHAcäq/l an. Während des zweiten Versuchstages fiel sie stark ab auf einen Wert von 0,29 gHAcäq/l.

Nach dem zweiten Tag bis zum Ende des Versuches erfolgte eine langsame Abnahme der Konzentration, die am Ende des Versuches gleich 0,12 gHAcäq/l betrug. Ein relativ langsames Absinken der organischen Säuren ist geschehen, weil die Verbindung mit Lignin-Cellulose eine längere Hydrolyse- und Versäuerungszeit benötigte.

Im Versuch mit den Kantinenabfällen ist innerhalb des ersten Versuchstages die Konzentration von organischen Säuren um das 3,85-Fache auf den maximalen Wert von 0,59 gHAcäq/l angestiegen. Danach sank die Konzentration während der nachfolgenden zwei Tage auf 0,22 gHAcäq/l ab. Ab dem dritten bis zum siebten Tag fiel die Konzentration weiter langsam ab und am siebten Tag erreichte sie einen Wert von 0,156 gHAcäq/l. Seitdem änderte sie sich kaum.

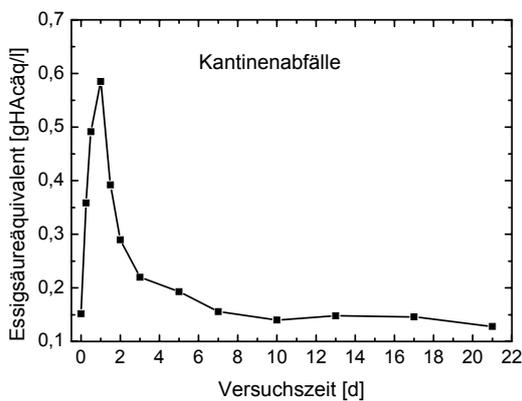


Abb. 4.34: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen

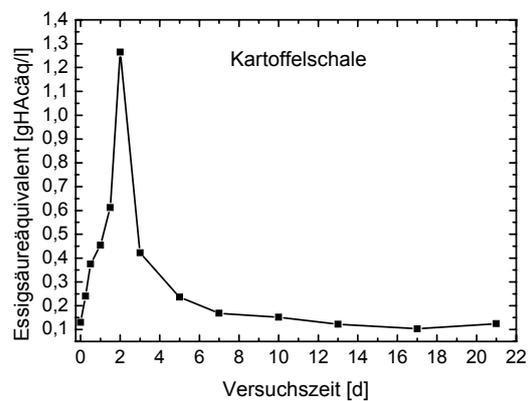


Abb. 4.35: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen

Bei dem anaeroben Versuch mit Kartoffelschalen wurde zwischen dem Versuchsbeginn und dem zweiten Tag der größte Konzentrationsanstieg vom 9,7-Fachen auf den Wert 1,26 gHAcäq/l gemessen. Wobei die Konzentration innerhalb des ersten Tages weniger als während des zweiten Tages anstieg. Diese größere Konzentrationssteigerung zwischen dem ersten und zweiten Versuchstag deutet auf eine Versäuerung der Stärke hin, deren Anteil bei 78,2% der oTS beträgt. Innerhalb des dritten Tages ging sie rasant zurück und bis zum siebten Tag sank sie langsamer ab auf den Wert 0,17 gHAcäq/l. Ab dem siebten Versuchstag bis zum Ende des Versuches änderte sie sich fast kaum.

Einer der schnellsten und gleichzeitig einer der größten Anstiege der Konzentration an organischen Säuren wurde im Versuch mit dem Substrat Melasseschnitzel gemessen. Die Konzentration stieg innerhalb der ersten zwölf Stunden nach Substratzugabe um das Achtfache an. Nach dem ersten Versuchstag erreichte die Konzentration einen maximalen Wert von 1,46 gHAcäq/l. Dabei ergab sich eine fast 11-Fache Steigerung bezüglich des anfänglichen Impfschlammwertes. Der beobachtete Anstieg ist durch die schnelle Hydrolyse und Versäuerung von Mono- und Disacchariden, die ein Drittel der oTS betragen, zu erklären. Nach diesem Anstieg sank die Konzentration im Laufe des zweiten und dritten Tages schnell auf einen Wert von 0,55 gHAcäq/l ab. Ab dem dritten bis zum dreizehnten Versuchstag ging die Konzentration langsam zurück und blieb danach unverändert.

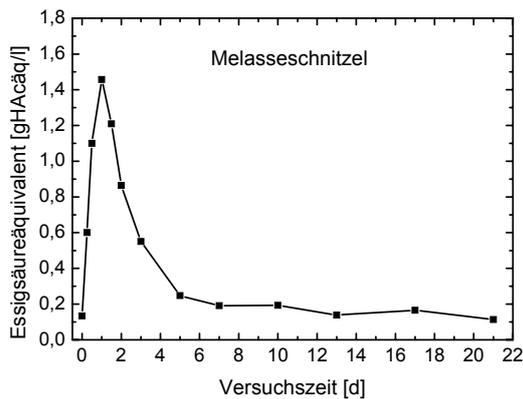


Abb. 4.36: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln

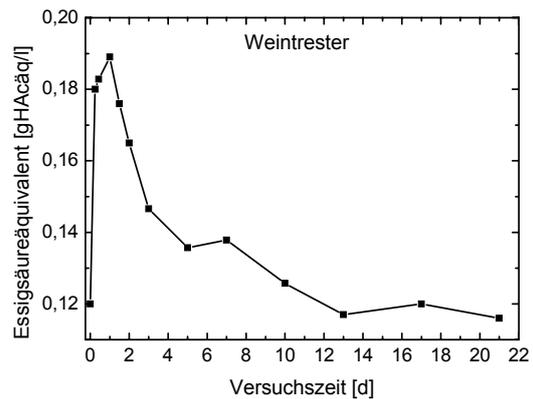


Abb. 4.37: Konzentration an gesamten organischen Säuren im Vergärungsversuch mit Weintrester

Beim Versuch mit Weintrester wurde ein Anstieg der Konzentration von organischen Säuren innerhalb der ersten 24 Stunden festgestellt. Dabei erhöhte sich die Konzentration von 0,12 gHAcäq/l auf einen maximalen Wert von 0,19 gHAcäq/l. Danach ging der Gehalt an organischen Säuren bis zum dreizehnten Tag allmählich zurück, wobei er zwischen dem fünften und siebten Versuchstag fast unverändert blieb. Ab dem dreizehnten bis zum letzten Versuchstag war die Konzentration gleich der Anfangskonzentration des eingeführten Impfschlammes.

4.4.2 Proteinkonzentration

Die gemessenen gelösten Proteingehalte im Prozesswasser in Laufe der Batch-Versuche sind in den Abb. 4.38 bis Abb. 4.43 dargestellt. Die Kurvenverläufe der Proteinkonzentrationen in allen Versuchen sehen mit Ausnahme von Bierhefe ähnlich aus. Nach der Beschickung der Substrate stieg der gelöste Proteingehalt innerhalb der ersten sechs Stunden an. Dabei wurde die maximal erreichte Proteinkonzentration schon nach den ersten sechs Stunden gemessen. Der Anstieg deutete darauf hin, dass ein Teil der Proteine unmittelbar nach der Substratzugabe aufgelöst wurde. Der kleinste Konzentrationsanstieg in Höhe von 30% auf 0,281 gPr_f/l wurde im Vergärungsversuch mit Weintrester gemessen. Dann folgte der Versuch mit dem Substrat Kartoffelschalen, bei dem sich der Proteingehalt von 0,245 gPr_f/l auf 45% erhöhte. In den Versuchen mit den anderen vier Substraten verdoppelte sich der Proteingehalt im Prozesswasser innerhalb der ersten sechs Stunden. Danach wurde mit dem Abbau der gelösten Proteine begonnen. Am schnellsten ist der gelöste Proteingehalt im Versuch mit dem Substrat Weintrester auf den Anfangswert des Impfschlammes zurückgegangen. Dieser Abbauprozess vollzog sich innerhalb der ersten zwei Tage. In den Vergärungsversuchen mit Kantinenabfällen bzw. Kartoffelschalen als Co-Substrate sind die Konzentrationen innerhalb der ersten drei Tage auf die anfänglichen Werte des eingeführten Klärschlammes gefallen. Die gelösten Proteine im Laufe der Versuche mit Biertreber und Melasseschnitzeln wurden bis zum fünften Tag versäuert. In den Versuchen mit den Co-Substraten Kantinenabfälle, Biertreber und Melasseschnitzel wurde ein kurzer Konzentrationsanstieg zwischen 36 und 48 Stunden gemessen, der auf den

Abbau von restlichen Proteinen zurückzuführen ist. Der Proteingehalt bei dem Versuch mit Bierhefe stieg von Anfang an innerhalb des ersten Versuchstages an, wo er einen Wert von 0,632 gPr_{fl}/l erreichte. Dabei stieg die Konzentration auf das 2,3-Fache an. Bis zum siebten Versuchstag fiel die Konzentration auf den Wert von 0,35 gPr_{fl}/l ab. Ab dem siebten Tag bis zum Ende des Versuches sank die Konzentration leicht auf den Wert des Impfschlammes ab.

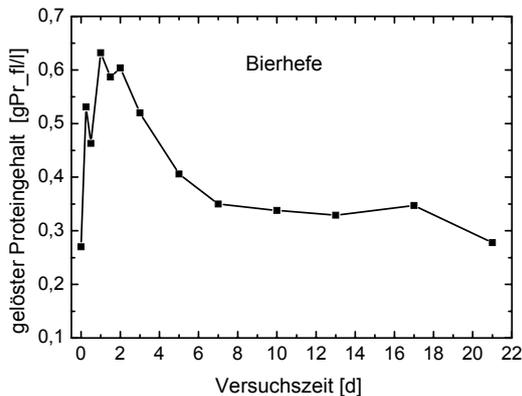


Abb. 4.38: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Bierhefe

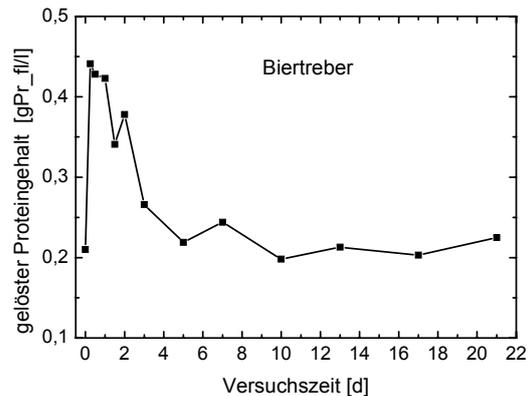


Abb. 4.39: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Biertreber

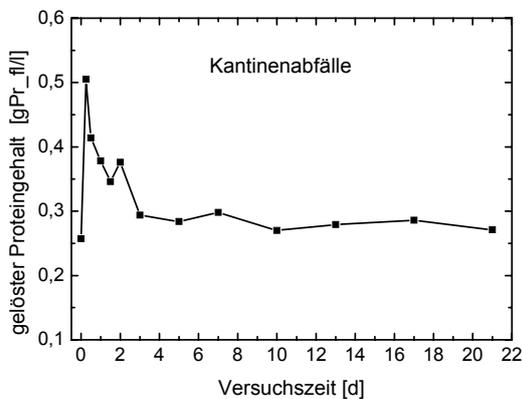


Abb. 4.40: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Kantinenabfällen

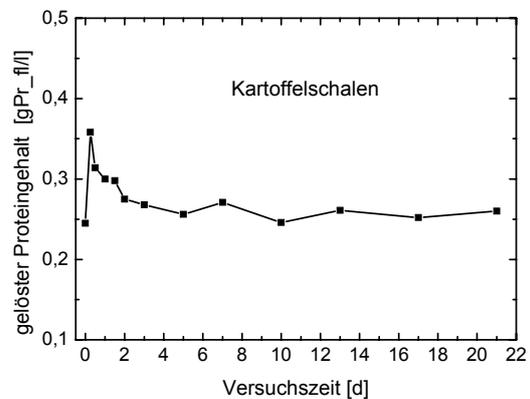


Abb. 4.41: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen

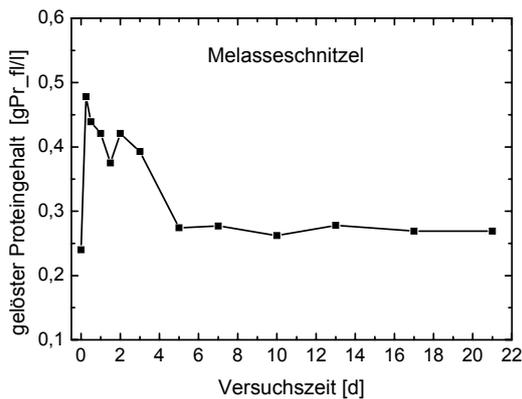


Abb. 4.42: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln

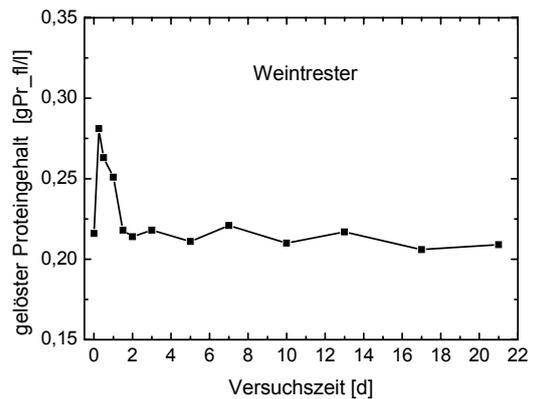


Abb. 4.43: Konzentration an gelösten Proteinen im Vergärungsversuch mit Weintrester

4.4.3 Kohlenhydratkonzentration

Die Abb. 4.44 bis Abb. 4.48 geben einen Überblick über die gelösten Kohlenhydratkonzentrationen während der Batch-Versuche. Die Werte der gelösten Kohlenhydrate in dem Versuch mit Kantinenabfällen fehlen, da das Filtrat nach der Reagenzienzugabe eine Trübung hatte, die eine photometrische Messung unmöglich machten. Im Versuch mit dem Co-Substrat Bierhefe ist die Kohlenhydratkonzentration im Laufe der ersten sechs Stunden von 0,071 gKH_{fl}/l auf 0,103 gKH_{fl}/l, also um 45% gestiegen. Innerhalb der nächsten 12 Stunden fiel sie leicht zurück. Danach stieg sie auf den Wert von 0,111 gKH_{fl}/l an. Seit dem ersten bis zum siebten Tag sank die Konzentration auf 0,076 gKH_{fl}/l ab. Vom siebten Tag an ist die Konzentration zu dem Anfangswert des Impfschlammes zurückgegangen.

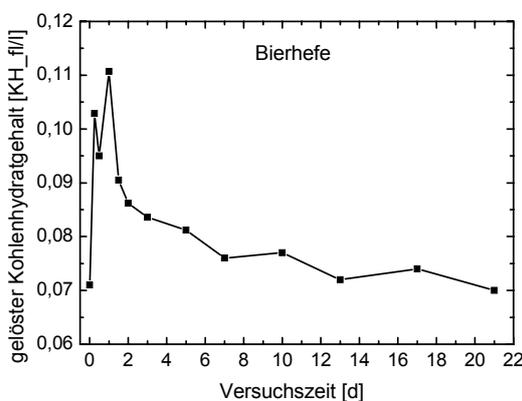


Abb. 4.44: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Bierhefe

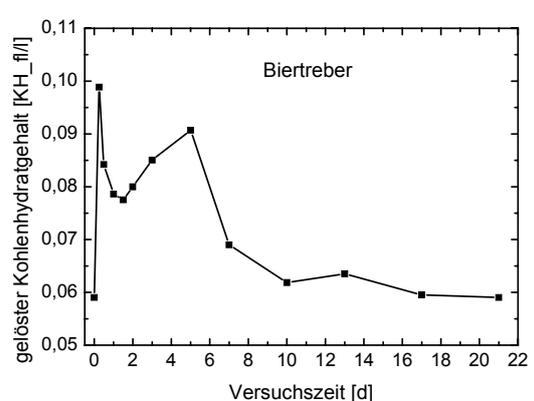


Abb. 4.45: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Biertreber

Die Kohlenhydratkonzentration im Filtrat stieg im Versuch mit Biertreber innerhalb der ersten sechs Stunden um 68% auf 0,099 gKH_f/l an. Dies erfolgte durch die Auflösung von Mono-, Disacchariden und einem Teil von strukturarmen Polysacchariden. Ab der sechsten bis zur sechsunddreißigsten Stunde ist die Konzentration auf 0,078 gKH_f/l zurückgegangen, da leicht abbaubare Saccharide hydrolysiert wurden. Eine weitere Steigerung der Kohlenhydratkonzentration zwischen dem anderthalbten und fünften Versuchstag wurde durch den Celluloseabbau hervorgerufen. Ab dem fünften bis zum zehnten Tag wurde die Konzentration bis zum Wert des Impfschlammes abgebaut. Bis zum Ende des Versuches änderte sie sich kaum. Der anfängliche Anstieg der Kohlenhydratkonzentration nach der Substratzugabe war im Versuch mit den Kartoffelschalen am größten. Die Konzentration stieg von 0,068 gKH_f/l innerhalb der ersten zwölf Stunden um das 3,3-Fache an. Dieser Anstieg vollzog sich infolge der Hydrolyse von strukturarmen Polysacchariden bzw. Stärke. Nach diesem Anstieg sank die Konzentration bis zum dritten Tag stark ab, da im Laufe dieser Zeit die gelösten Kohlenhydrate versäuert wurden. Ab dem dritten Tag bis zum Ende ging die Konzentration auf den Wert des Impfschlammes zurück.

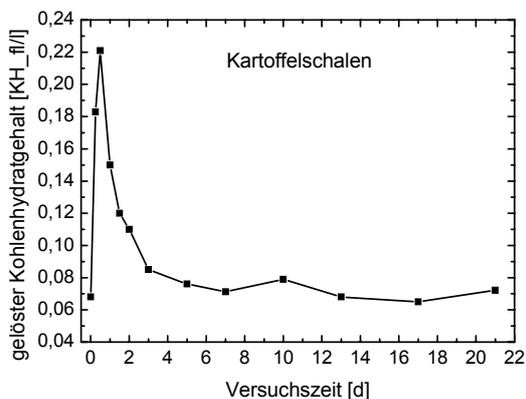


Abb. 4.46: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Kartoffelschalen

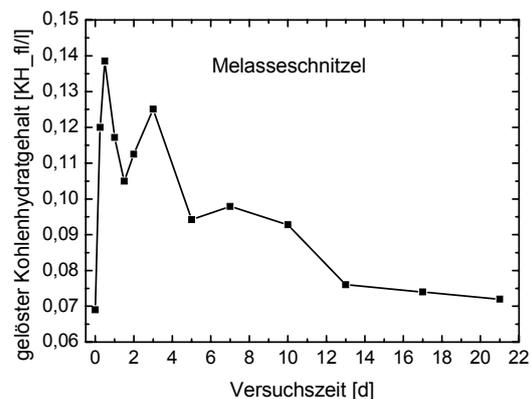


Abb. 4.47: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Melasseschnitzeln

Im anaeroben Versuch mit Melasseschnitzeln verdoppelte sich die Kohlenhydratkonzentration im Filtrat innerhalb der ersten zwölf Stunden auf den Wert von 0,068 gKH_f/l. Seit der zwölften bis zur sechsunddreißigsten Stunde fiel die Konzentration ab. Danach stieg sie wieder bis zum dritten Tag auf den Wert von 0,125 gKH_f/l an. Diese Konzentrationserhöhung wurde durch den Cellulose- und Hemicellulosenabbau hervorgerufen. Ab dem dritten bis zum dreizehnten Tag wurde die Konzentration auf den Wert von 0,076 gKH_f/l abgebaut, danach sank sie bis zum Wert des Impfschlammes ab.

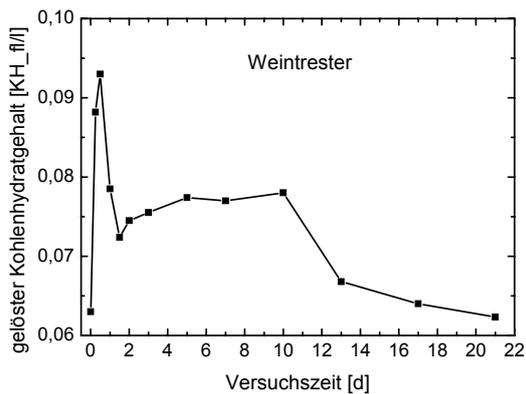


Abb. 4.48: Konzentration an gelösten Kohlenhydraten im Vergärungsversuch mit Weintrester

Im Batch-Versuch mit dem Substrat Weintrester stieg die Kohlenhydratkonzentration innerhalb der ersten zwölf Stunden um 48% auf 0,093 gKH_{fll}/l an. Der zweite Anstieg, der sich über einen längeren Zeitraum zwischen dem anderthalben und zehnten Tag erstreckte, wurde durch den Celluloseabbau verursacht. Die langsame Steigerung des Kohlenhydratgehaltes deutete auf den Abbauvorgang von der mit Lignin vernetzten Cellulose hin. Seit dem zehnten Versuchstag ging die Konzentration stets zurück und erreichte am Ende des Versuches den Anfangswert des Impfschlammes.

4.5 Biogasproduktion der untersuchten Substrate

4.5.1 Biogasproduktion

Die im Folgenden aufgeführten Abb. 4.49 bis Abb. 4.53 zeigen den Verlauf der Biogasbildung in den Batch-Versuchen. Die gemessenen Biogasvolumina wurden auf die normalen Biogasvolumina umgerechnet, die unter tatsächlichen atmosphärischen Bedingungen abzüglich der Biogasproduktion von dem eingesetzten Klärschlamm gebildet wurden.

Bei dem Abbau von Bierhefen wurde innerhalb der ersten fünf Tage eine minimale Biogasproduktion im Vergleich zu allen anderen Substraten beobachtet. So wurden am Ende des dritten und fünften Versuchstages insgesamt 6,9 bzw. 8,9 NI freigesetzt. Dies entsprach 30% bzw. 38% des gesamten im Laufe des Versuches freigesetzten Biogasvolumens. Nach dem fünften Versuchstag wurde die Biogasbildung kontinuierlich fortgesetzt. Bis zum Ende des siebten Tages wurden 14,2 NI gebildet. Ab dem dreizehnten Versuchstag bis zum Ende des Versuches wurden 2,2 NI Biogas freigesetzt. Das gesamte gemessene Biogasvolumen betrug in diesem Versuch 23,4 NI.

Beim anaeroben Abbau des Biertreibers wurde innerhalb der ersten zwei Tage ein gleichmäßiger Verlauf der Biogasproduktion beobachtet. Während des ersten und zweiten Tages wurden 5,2 und 5,7 NI des Biogases entwickelt, was jeweils 21% und 23% des gesamten Biogasvolumens ergab. Bis zum Ende des siebten Versuchstages wurden insgesamt 19,3 NI gebildet, dies betrug drei Viertel des gesamten Biogasvolumens. Die

Biogasentwicklung dauerte bis zum Ende des Versuches, wobei sich das gesamte Biogasvolumen auf 25,2 NI belief.

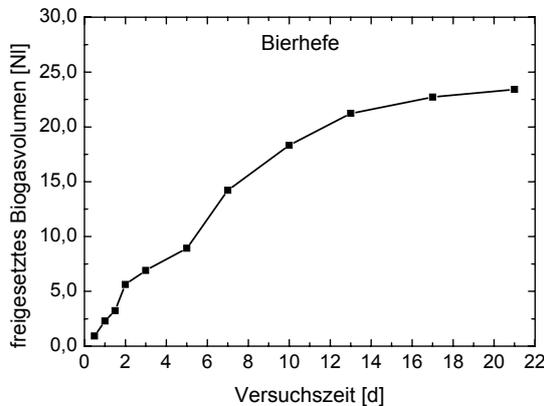


Abb. 4.49: Biogasbildung Bierhefe

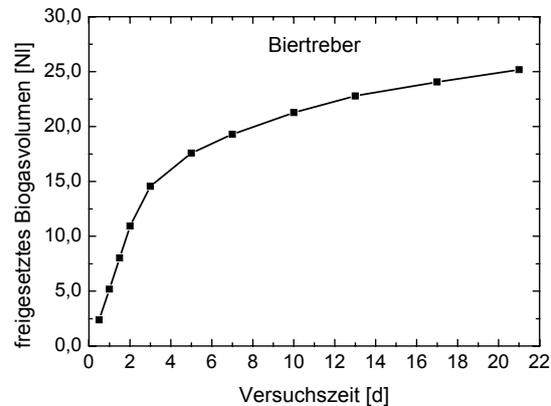


Abb. 4.50: Biogasbildung Biertreber

Die Biogasproduktion beim anaeroben Abbau von Kantinenabfällen ging am schnellsten, da bei diesem Versuch innerhalb der ersten drei Tage 83,4% des gesamten Biogasvolumens freigesetzt wurden. Dabei wurden innerhalb des ersten und zweiten Tages 8,3 und 10,3 NI gebildet; sie entsprachen 27,6% und 34% des gesamten Biogasvolumens. Bis zum Ende des siebten Tages wurden insgesamt 27,3 NI Biogas bzw. 90,4% des gesamten Biogasvolumens gebildet. Eine Biogasproduktion fand bis zum Ende des Versuches statt. Das dabei freigesetzte Biogasvolumen bezifferte sich insgesamt auf 30,2 NI.

Der Verlauf der Biogasproduktion bei Vergärung von Kartoffelschalen unterschied sich von anderen Substraten dadurch, dass die erste Biogasbildung erst zwölf Stunden nach Versuchsbeginn festgestellt wurde. Deswegen wurden bis zum Ende des ersten Tages nur 4,8% des gesamten Biogasvolumens gemessen. Innerhalb des zweiten und dritten Tages wurden 9 und 8,4 NI gebildet. Am Ende des dritten Tages wurden 55,3% des gesamten freigesetzten Biogasvolumens erreicht. Binnen der nächsten zwei Tage ist das gemessene Biogasvolumen auf 86,1% angestiegen. Eine Biogasbildung erfolgte bis zum 17. Versuchstag und belief sich insgesamt auf 34,7 NI.

Bei der Vergärung von Melasseschnitzeln wurde innerhalb der ersten anderthalb Tagen die schnellste Biogasbildung beobachtet. In dieser Zeit wurde ein Biogasvolumen in Höhe von 17,8 NI gemessen. Es ergab 46% der gesamten Biogasmenge. Nach den ersten zwölf Stunden des Versuches wurden 5,68 NI gebildet. Dieses Volumen entsprach 14,7% des insgesamt freigesetzten Biogases. Bis zum Ende des ersten Tages wurden weitere 7,0 NI gebildet. Danach verlangsamte sich die Biogasgewinnung. Im Laufe der ersten fünf Tage wurden 32,9 NI gemessen, was 85,3% des gesamten Biogasvolumens ergab. Am siebzehnten Versuchstag war die Biogasbildung beendet. Das insgesamt erzielte Biogasvolumen durch Vergärung von Melasseschnitzeln erreichte 38,5 NL.

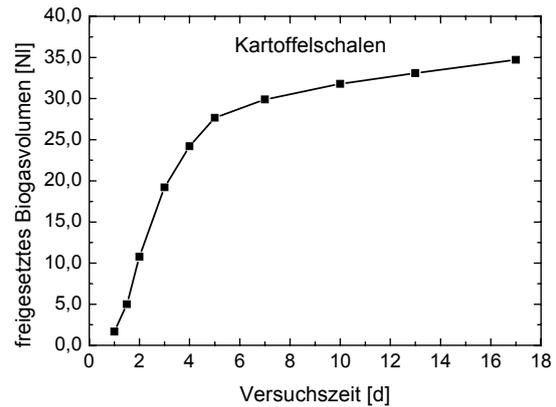
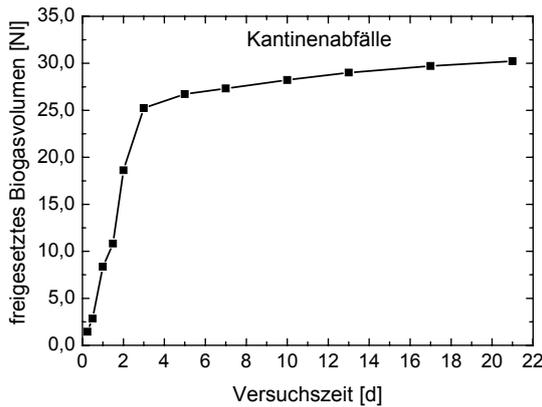


Abb. 4.51: Biogasbildung Kantinenabfälle **Abb. 4.52: Biogasbildung Kartoffelschalen**

Bei dem anaeroben Versuch mit dem Weintrester wurden 52,8% des gesamten Biogasvolumens während der ersten drei Tage gemessen. Davon wurde 25,8% und 15,5% der gesamt freigesetzten Biogasmengen innerhalb des ersten und zweiten Tages gebildet. Diese Anteile des Biogases entsprachen jeweils 2 und 1,2 NI. Bis zum Ende des siebten Tages wurden insgesamt 6,8 NI gebildet, die 71% des gesamten Volumens ergaben. Die Biogasbildung dauerte bis zum Ende des Versuches. Dabei betrug das insgesamt freigesetzte Biogasvolumen 9,6 NI.

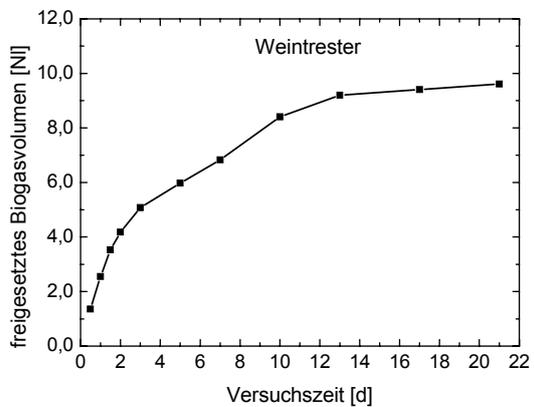
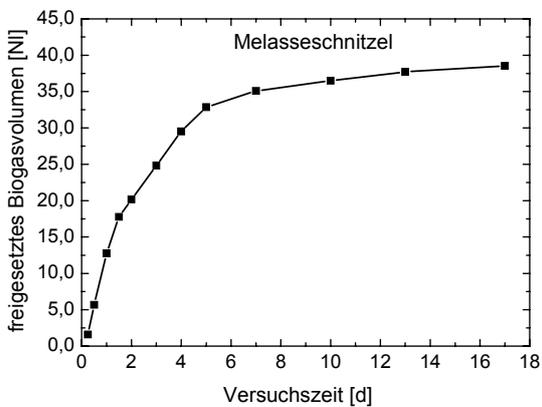


Abb. 4.53: Biogasbildung Melasseschnitzel **Abb. 4.54: Biogasbildung Weintrester**

4.5.2 Spezifische Biogasproduktion

Die folgende Abb. 4.55 zeigt die spezifischen Biogaserträge der untersuchten Substrate. Der höchste Biogasertrag 0,67 NI/goTS_{zu} wurde in dem Versuch mit den Kartoffelschalen gemessen. Ähnliche Biogaserträge von 0,63 und 0,64 NI/goTS_{zu} wurden bei der Vergärung von Kantinenabfällen und Melasseschnitzeln gemessen. Die spezifischen Biogaserträge von Bierhefe und Biertreber betragen 0,47 NI/goTS_{zu}. Der niedrigste Biogasertrag von 0,18 NI/goTS_{zu} wurde im Vergärungsversuch mit Weintrester erzielt.

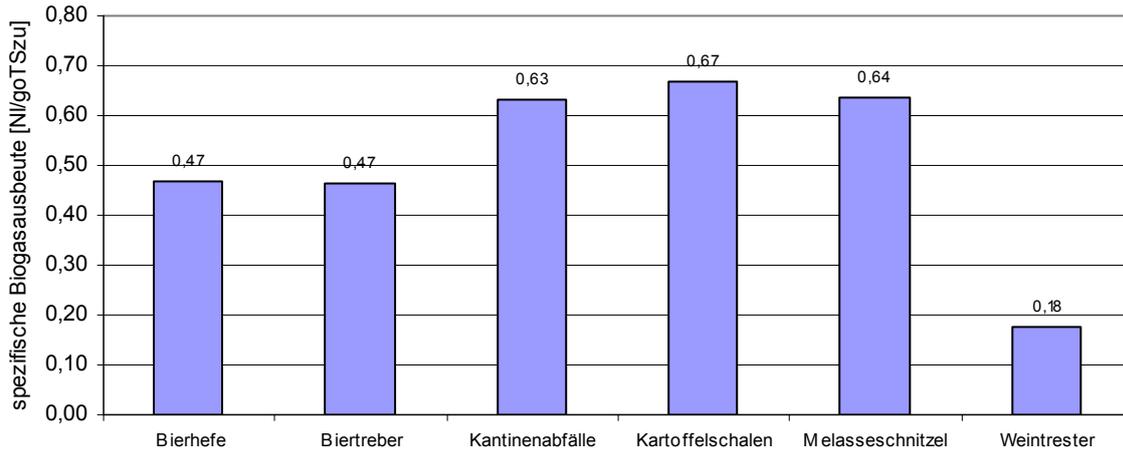


Abb. 4.55: Spezifische Biogasproduktion

4.5.3 Biogaszusammensetzung

Während des anaeroben Abbaus wurden Methan und Kohlendioxid detektiert. Die Veränderungen der Methan- und Kohlendioxidkonzentrationen im Biogas während der Batch-Versuche mit den untersuchten Substraten sind in den Abb. 4.56 bis Abb. 4.60 dargestellt. Die Gehalte an Methan und Kohlendioxid im Biogas wurden durch verschiedene Messsensoren des Biogasmessgerätes gemessen, so dass in einigen Fällen die Summe beider Gase nicht exakt hundert Prozent ergab. Da der Methangehalt den Heizwert bzw. Qualität des Biogases charakterisiert, wird im Folgenden besonders auf die Veränderung des Methangehaltes im Biogas eingegangen.

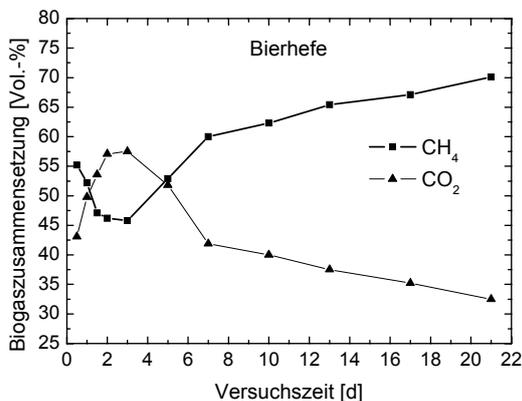


Abb. 4.56: Biogaskomponenten Bierhefe

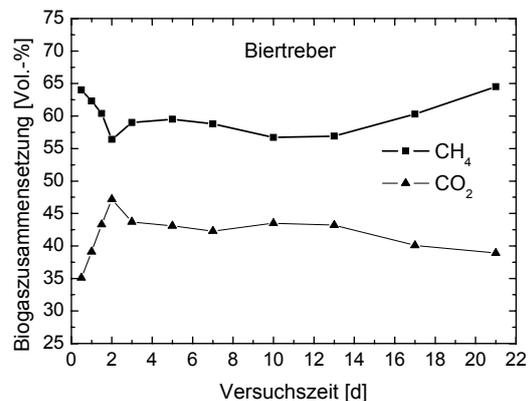


Abb. 4.57: Biogaskomponenten Biertreber

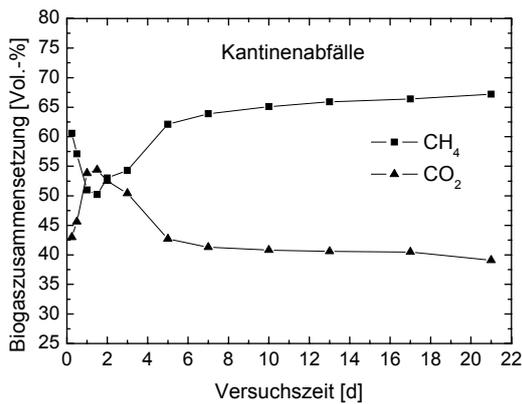


Abb. 4.58: Biogaskomponenten Kantinenabfälle

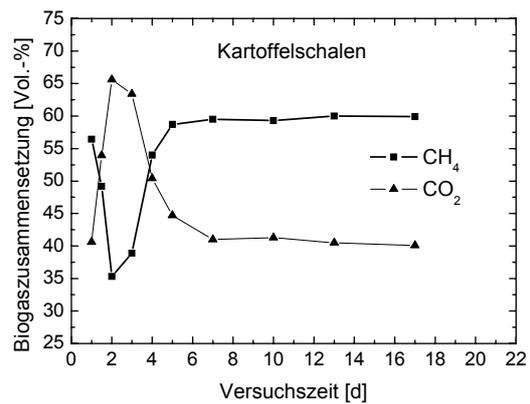


Abb. 4.59: Biogaskomponenten Kartoffelschalen

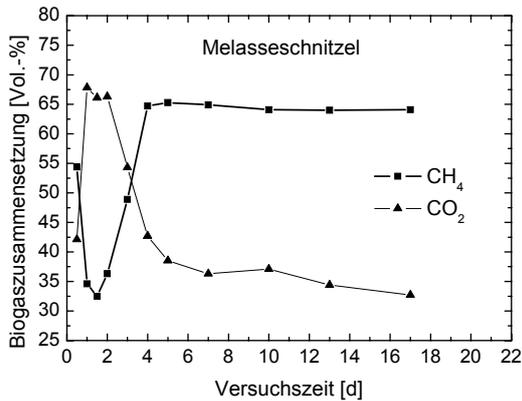


Abb. 4.60: Biogaskomponenten Melasseschnitzel

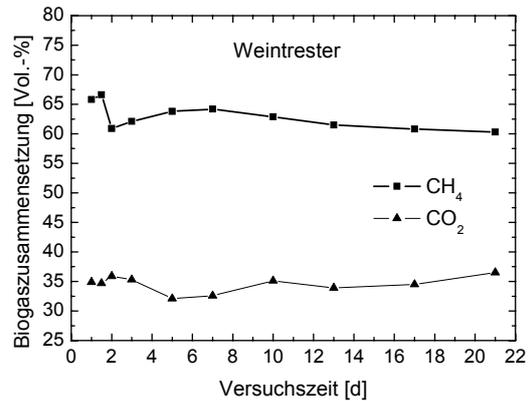


Abb. 4.61: Biogaskomponenten Weintrester

Die Kurven der Methanbildung im Laufe der Batch-Versuche von jedem einzelnen der sechs untersuchten Substrate sind durch einen ähnlichen Verlauf gekennzeichnet. Die Bildung des Methans und Kohlendioxides im Biogas verlief gegenüber einander spiegelverkehrt. Sobald die Methankonzentration stieg, nahm die Kohlendioxidkonzentration ab und umgekehrt.

Innerhalb der ersten Stunden sank der Methangehalt im Biogas bei allen Substraten allmählich ab. Dies deutete auf den Abbau der leicht abbaubaren Kohlenhydrate hin, bei denen entsprechend biochemischer Zusammensetzung ein niedriger Methangehalt freigesetzt wird. Das Sinken der Methankonzentration bei der Vergärung von Kantinenabfällen und Melasseschnitzeln verlief innerhalb der ersten 36 Stunden am schnellsten. Die Methankonzentration bei den Versuchen mit Biertreber, Weintrester und Kartoffelschalen fiel in bis zu 48 Stunden ab. Der maximal gesunkene Methangehalt im Biogas wurde innerhalb der Anfangsphase bei Melasseschnitzeln festgestellt. Die Senkung der Methankonzentration betrug 40%. Bei den Kartoffelschalen wurde ebenfalls ein großer Rückgang des Methangehaltes in Höhe von 37% beobachtet. Die Verringerung der Methankonzentration innerhalb der Anfangsphase der Vergärung von Bierhefen,

Kantinenabfällen und Biertreber lag entsprechend bei 17%, 14% und 12%. Die geringste Senkung des Methangehaltes von 8% wurde beim Weintrester gemessen.

Im Anschluß an der Anfangsphase begann nun eine Phase mit steigender Methankonzentration im Biogas. Dieser Anstieg wurde durch den Abbauanfang der Proteine und Fette hervorgerufen. Der maximale Methangehalt im Biogas wurde im Laufe der anaeroben Versuche bei der Vergärung von Bierhefe gemessen. Es wurden 70,1 Vol.-% Methan und 32,5 Vol.-% Kohlendioxid am Ende des anaeroben Abbaus gemessen. Danach folgten die Kantinenabfälle, bei denen 67,2 Vol.-% des Methangehalts am Ende des Experiments gemessen wurden. Der Kohlendioxidanteil betrug zum gleichen Zeitpunkt 38,3 Vol.-%. Die größte Methankonzentration während des Versuches mit Biertreber betrug 64,5 Vol.-%. Die Kohlendioxidkonzentration im Biogas wurde mit 38,9 Vol.-% gemessen. Dann folgte die Vergärung von Melasseschnitzeln mit 64,1 Vol.-% Methangehalt und 32,7 Vol.-% Kohlendioxidgehalt. Die an dem letzten Tag gemessenen Methangehalte in den Versuchen mit Kartoffelschalen und Weintrester waren am niedrigsten im Vergleich mit den anderen Substraten. Die Methankonzentrationen betrugen 60 Vol.-% bzw. 60,3 Vol.-% und die Kohlendioxidkonzentrationen waren entsprechend 36,2 Vol.-% bzw. 36,5 Vol.-%.

4.6 Biogasbilanzierung über den abgebauten chemischen Sauerstoffbedarf

Die Biogasbilanzierung wurde anhand der im Abschnitt 3.3.6 beschriebenen Grundlagen durchgeführt. Aus einem Gramm des abgebauten CSB entstehen laut KROISS (1985) ca. 0,35 NI Methan. Für die Bilanzierung wurde zuerst die während des Batch-Versuches abgebaute CSB-Masse ermittelt. Dabei wurden die CSB-Werte nach der Substratzugabe und am Ende des Versuches unter Berücksichtigung von dem verändernden Trockensubstanzgehalt subtrahiert. Anschließend wurde das zu bildende Methanvolumen aus dem abgebauten CSB errechnet und schließlich mit dem tatsächlich gemessenen Methanvolumen verglichen. Tab. 4.11 gibt einen Überblick über den insgesamt abgebauten CSB im Laufe des Batch-Versuches, das tatsächlich gebildete Methanvolumen und das errechnete Methanvolumen aufgrund des abgebauten CSB. Die für die Berechnung erforderlichen CSB-Werte in der festen Phase sowie die erforderlichen Trockensubstanzgehalte sind in der Tab. 8.1 im Anhang dargestellt.

Tab. 4.11: Biogasbilanzierung anhand des abgebauten CSB

Substrat	Insgesamt abgebauter CSB	Errechnetes Methanvolumen aufgrund des abgebauten CSB	Tatsächlich gebildetes Methanvolumen
	gO ₂	NI	NI
Bierhefe	38,8	13,57	13,55
Biertreber	45,4	15,88	15,04
Kantinenabfälle	52,0	18,21	16,67
Kartoffelschalen	50,0	17,51	16,84
Melasseschnitzel	48,4	16,93	19,25
Weintrester	18,1	6,32	6,14

Die graphische Darstellung der errechneten Methanvolumina aufgrund des abgebauten CSB und der tatsächlich gebildeten Methanvolumina zeigt Abb. 4.62.

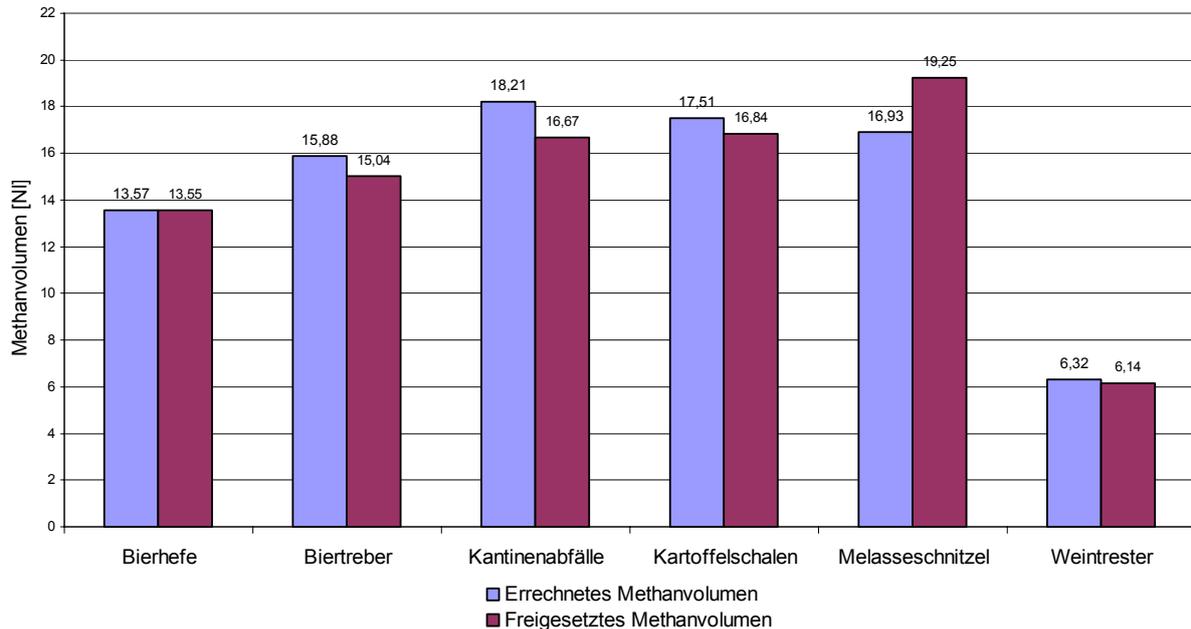


Abb. 4.62: Biogasbilanzierung anhand des abgebauten CSB

Die durchgeführte Bilanzierung hat ergeben, dass das tatsächlich gemessene Methanvolumen bis zu 10% weniger gegenüber dem errechneten war. Nur in dem Versuch mit den Melasseschnitzeln wurden 13,7% mehr Methanvolumen errechnet als tatsächlich gemessen. Dies lag daran, dass die Mono- und Disaccharide schon vor der ersten Probeentnahme aufgelöst wurden. Infolgedessen wurden sie in der Probe nach der Substratzugabe nicht mehr erfasst. Die geringste Abweichung von 0,2% zwischen den beiden Werten wurde in dem Versuch mit der Bierhefe gemessen. Der ermittelte Unterschied zwischen den tatsächlich gebildeten und errechneten Werten im Versuch mit dem Weintrester und den Kartoffelschalen entsprach 2,9% bzw. 3,8%. Die festgestellte Differenz in Versuch mit dem Birtreber und den Kantinenabfällen lag bei 5,3% bzw. 8,4%.

5 Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die im Rahmen dieser Forschungsarbeit erzielten Ergebnisse experimenteller Untersuchungen zur Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit der Substrate und Biogasproduktion diskutiert. Die Ergebnisse werden entsprechend dem Einfluss der biochemischen Substratzusammensetzung auf den Abbauverlauf, der Abbaugeschwindigkeit und dem Biogas- und Methanertrag gegliedert und analysiert.

5.1 Einfluss der biochemischen Substratzusammensetzung auf den anaeroben Abbauverlauf und -grad

Die biochemische Substratzusammensetzung hat einen starken Einfluss auf den Abbauprozess. In Abhängigkeit vom Gehalt an Stoffgruppen unterschiedlicher anaerober Abbaubarkeit waren die gemessenen anaeroben Abbauverläufe und -geschwindigkeiten der Substrate sehr unterschiedlich. Dabei waren die in den untersuchten Gärtests verwendeten Substrate hinsichtlich der einzelnen Summenparameter nur unwesentlich voneinander abgewichen. So lagen die oTS-Gehalte der Substrate im Bereich zwischen den 0,9 und 0,97 goTS/gTS. Allerdings bestand ihr organischer Anteil aus verschiedenen biochemischen Stoffgruppen, welche die anaerobe Abbaubarkeit der Substrate entscheidend beeinflusst haben. So wurden die als leicht abbaubar definierten Substrate, wie Bierhefe, Kantinenabfälle und Kartoffelschalen mit einem Anteil der leicht abbaubaren Stoffe in Höhe von 99 %, 85,9 % und 91,2 % der TS im Laufe der Gärtests effektiv schneller als mittel-leicht anaerob abbaubare Melasseschnitzel und mittelmäßig abbaubarer Biertreber, sowie schwer abbaubarer Weintrester abgebaut.

Grundsätzlich kann man einige typische Abbauverlaufsmuster identifizieren, die für den Abbau von leicht-, mittel- und schwerabbaubaren Substanzen charakteristisch sind. Beispielsweise haben Bierhefe, Kantinenabfälle und Kartoffelschalen, welche einen hohen Anteil an sehr leicht- und leichtabbaubaren Stoffen besaßen, dementsprechend einen Prozessverlauf mit schnellem Abbau gezeigt. Die fast vollständige Hydrolyse der zugeführten oTS erfolgte bei diesen Substraten innerhalb der ersten fünf Tage. Dabei wurden zu diesem Zeitpunkt im Versuch mit Bierhefe und Kantinenabfällen 95 % der zugegebenen oTS hydrolysiert. Im Versuch mit den Kartoffelschalen wurden 92 % der beschickten oTS zersetzt. Ein schneller Abbau der gesamten organischen Trockensubstanz innerhalb weniger Tage ist somit für die Substrate charakteristisch, die einen hohen Anteil an leicht abbaubaren Stoffen aufweisen.

Bei den Substraten, die neben den leicht abbaubaren Komponenten mittelmäßig und schwer abbaubare Stoffgruppen enthalten, verlangsamte sich der Abbau entsprechend, wie im Falle des Substrates Melasseschnitzel. Die Hydrolyse dieses Substrates verlief langsamer als bei den drei beschriebenen Substraten und erfolgte innerhalb der ersten sieben Versuchstage, da während dieser Zeit die in diesem Substrat vorhandene Cellulose abgebaut wurde. Bis zum siebten Versuchstag wurden 90% der zugegebenen oTS abgebaut. In den Gärtests mit mittelmäßig abbaubarem Biertreber und schwer abbaubarem Weintrester trat eine weitere Verlangsamung der Abbaugeschwindigkeit auf, da die zugegebene organische Masse dieser Substrate einen großen Anteil an schwer und nicht anaerob abbaubaren Komponenten enthielt. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Substraten bestand darin, dass der Ligningehalt des Biertreibers in Höhe von 4,8 % der oTS wesentlich kleiner im

Vergleich zu 50,3 % der oTS des Weintresters war. Dementsprechend zeigten diese Substrate einen unterschiedlichen Abbauperlauf und Abbaugrad. So hatte der Weintrester den langsamsten Abbauperlauf und den mit Abstand niedrigsten Abbaugrad von 37 %. Im Biertreber betrug der Anteil der leicht abbaubaren Stoffe 39 % der oTS im Gegensatz zu Weintrester, bei dem nur 15,5 % der oTS leicht abbaubar waren. Deswegen wies der Biertreber eine mittelmäßige anaerobe Abbaubarkeit auf und sein Abbaugrad erreichte einen Wert von 82 %.

Das Lignin hatte einen negativen Einfluss auf den Abbau von Hemicellulosen und Cellulose. Der Grund dafür ist das Einbinden der Cellulose und Hemicellulosen ins Lignin in dem sog. Kohlenhydrat-Lignin-Komplex. Die Substrate, wie Biertreber, Melasseschnitzel und Weintrester bestanden aus der fast gleichen Menge an schwer abbaubarer Cellulose von entsprechend 19,7 %, 19,1 % und 21,9 % der oTS. Jedoch wurde Cellulose in diesen Substraten zu unterschiedlichen Zeitpunkten und mit verschiedenen Abbaugraden abgebaut. In dem Versuch mit Melasseschnitzeln wurde Cellulose zu 86 % binnen sieben Versuchstagen abgebaut. Sie hatten einen kleineren Lignifizierungsgrad, da der C/L-Quotient der Melasseschnitzel 8,7 betrug. Der Celluloseabbau des Biertreibers und Weintresters dauerte während des ganzen Gärtests an. Dabei wurde die Cellulose im Biertreber zu 78 % und im Weintrester nur zu 48 % abgebaut. Der sehr hohe Lignifizierungsgrad der Cellulose bei Weintrester resultierte in einem sehr langsamen Abbauperlauf von Cellulose. Im Falle des Weintreibers ergab sich ein C/L-Quotient von 0,44. Die Hydrolyse der Hemicellulosen ging schneller als die Hydrolyse der Cellulose und wurde genauso wie der Abbau der Cellulose vom Ligningehalt beeinflusst. Der Abbau der Hemicellulosen der Melasseschnitzel erfolgte bis zum fünften Versuchstag. Der Abbaugrad erreichte 89 % der mit dem Substrat zugegebenen Hemicellulosen. In dem Versuch mit dem Biertreber, der mehr Lignin als Melasseschnitzel enthielt, wurden die Hemicellulosen innerhalb der fünf Tage um dreiviertel hydrolysiert.

Die wesentlichen Merkmale des Abbauperlaufs, wie die Abbaugeschwindigkeit, der erreichte Abbaugrad innerhalb einer bestimmten Zeit und die Veränderungen der Abbaugeschwindigkeit während des Gärtests hängen unmittelbar mit den charakteristischen Abbauperläufen der einzelnen Stoffgruppen der Substrate zusammen. Die sehr leichtabbaubaren Stoffe, wie Mono- und Disaccharide wurden bei allen Substraten innerhalb von sehr kurzer Zeit (ein Tag) abgebaut und in Biogas umgewandelt. Die gemessene Biogasbildung innerhalb der ersten sechs Stunden in Versuchen mit Melasseschnitzeln und Kantinenabfällen bestätigte den schnellen Abbau von Mono- und Disacchariden. Ihr Anteil betrug in diesen Substraten ein Drittel bzw. ein Sechstel der oTS. Bei anderen untersuchten Substraten, die einen geringen Mono- und Disaccharidgehalt aufwiesen, wurde während dieser Zeit kein Biogas freigesetzt. Die strukturarmen Polysaccharide wurden bis zum dritten Tag hydrolysiert. Die Proteine wurden zum größten Teil bis zum dritten Versuchstag hydrolysiert und binnen der nächster paar Tage zu Biogas abgebaut. Die Fette wurden hingegen langsamer hydrolysiert, innerhalb von 7 Tagen. Der Abbau der nativen Cellulose und Hemicellulosen betrug sieben bzw. fünf Tage. Die mit dem Lignin verbundene Cellulose hingegen wurde bis zum 21. Tag hydrolysiert.

Zusammenfassend beobachtet man bei der Analyse von Abbaukurven deutliche Korrelationen zwischen den Abbauperläufen der einzelnen Stoffgruppen und dem gesamten Verlauf des Summenparameters oTS. Unterschiedliche Stoffgruppen machen sich in unterschiedlichen Abschnitten der Abbaukurve bemerkbar und bieten eine gute Möglichkeit

zur Analyse des Einflusses der Substratzusammensetzung auf den Abbauverlauf und Abbaugrad. Dies gilt in erster Linie für Substrate mit niedrigem Ligningehalt (weniger als 5% oTS). In diesem Fall beeinflusst das Lignin nur unwesentlich den Abbau anderer Stoffgruppen und äußert sich nur in einem entsprechend dem Ligningehalt herabgesetzten Gesamtabbaugrad. Für Substrate mit höherem Ligningehalt führt zunehmende Lignifizierung der organischen Masse neben der Verzögerung des anaeroben Abbaus einzelner organischer Stoffgruppen zu Reduktion des gesamten oTS-Abbaugrades.

5.2 Einfluss der biochemischen Substratzusammensetzung auf die spezifische Biogasproduktion, die Biogaszusammensetzung und den Biogasproduktionsverlauf

Die spezifische Biogasproduktion steht in einem direkten Zusammenhang mit der biochemischen Zusammensetzung der eingesetzten Substrate. Da beim anaeroben Abbau von Kohlenhydraten und Fetten ein größerer Biogasertrag im Vergleich zu Proteinen freigesetzt wird, führte ein höherer Anteil dieser beiden Stoffgruppen in den Substraten zu einer größeren Biogasproduktion. Dementsprechend wurden bei den drei Substraten Kartoffelschalen, Melasseschnitzel und Kantinenabfällen die größten Biogaserträge gemessen. Der höchste Biogasertrag von 0,67 NI/goTS_{zu} wurde in dem Versuch mit Kartoffelschalen gemessen, weil der gesamte Gehalt an Kohlenhydraten und Fetten dieses Substrates (90,8% der TS) am größten war. Etwas kleinere Biogaserträge in Höhe von 0,64 und 0,63 NI/goTS_{zu} fielen in den Versuchen mit Melasseschnitzeln und Kantinenabfällen an. Der summierte Gehalt an Kohlenhydraten und Fetten betrug dabei mehr als zweidrittel der oTS und entsprach bei Melasseschnitzeln und Kantinenabfällen 79,2% bzw. 73,8% der oTS. Ein Biogasertrag in Höhe von 0,47 NI/goTS_{zu} wurde in den Versuchen mit Birtreber und Bierhefe gemessen. Der summierte Gehalt an Kohlenhydraten und Fetten in diesen beiden Substraten war kleiner als bei den anderen drei Substraten und betrug 67% bzw. 31,9% der oTS. Der niedrigste Biogasertrag von 0,18 NI/goTS_{zu} wurde im Versuch mit Weintrester erzielt, da sein Fettgehalt bei 6,3% der oTS und sein gesamter Gehalt an Mono-, Di- und strukturarmen Polysacchariden bei 4,5% der oTS lag. Die strukturreichen Kohlenhydrate, wie Cellulose und Hemicellulosen, sind in die Ligninstruktur eingebunden und standen dem anaeroben Abbau nur bedingt zur Verfügung.

Die biochemische Zusammensetzung der Substrate hatte einen entscheidenden Einfluss auf den gemessenen Methangehalt im Biogas und seine Veränderung im Laufe der Gärtests. Die Veränderungen der Biogaszusammensetzung während der Gärtests wurden durch die unterschiedlichen Abbauzeiten der vorhandenen biochemischen Stoffgruppe jedes Substrates hervorgerufen. Das rasante Abfallen des Methangehaltes innerhalb der ersten zwei Tage lässt sich durch den Abbau von den im Substrat enthaltenen leicht abbaubaren Kohlenhydraten erklären. Aus dieser Gruppe kann aufgrund der biochemischen Struktur nur ein relativ niedriger Methangehalt von ca. 50 Vol.-% gebildet werden. Besonders schnell wurden Mono- und Disaccharide abgebaut. Deshalb ist die Methankonzentration im Versuch mit Melasseschnitzeln, deren Mono- und Disaccharidgehalt ein Drittel der oTS betrug, schnell abgesunken. Dabei fiel die Methankonzentration innerhalb der ersten sechsunddreißig Stunden von 54,4 auf 32,5 Vol.-% ab. Im Versuch mit dem Substrat Kartoffelschalen wurde ebenfalls ein großer Rückgang von 37 % des Methangehaltes von 56,4 auf 35,3 Vol.-% ermittelt. Allerdings hat die Biogasproduktion erst nach vierundzwanzig

Stunden begonnen und das Absinken des Methangehaltes bis zum Ende des zweiten Tages dauerte, da die Kartoffelschalen zu mehr als dreiviertel aus strukturarmen Polysacchariden bzw. Stärke zusammengesetzt waren. Die anaerobe Abbaupzeit der strukturarmen Polysaccharide war größer als die der Mono- und Disaccharide. Die Abnahme der Methankonzentration war am kleinsten bei der Vergärung von Biertreber und Weintrester und betrug entsprechend 12 % und 7 %. Dies ist auf den geringeren Gehalt von Mono-, Di- und strukturarmen Polysacchariden in diesen Substraten zurückzuführen. Ab dem zweiten Versuchstag wurde der größte Anteil des Biogases aus Proteinen und anschließend aus Fetten gebildet, die -dank ihrer biochemischen Zusammensetzung- einen höheren Methananteil im Biogas bringen können. Demzufolge ist die Methankonzentration in allen Versuchen gestiegen und bis zum Ende der Versuche auf einen konstanten Wert eingependelt. Dabei stellte sich heraus, dass je größer der Protein- und Fettanteil in einem Substrat war, ein umso höherer Methananteil im Biogas zum Ende der Batch-Versuche erreicht wurde. Der größte Methangehalt im Biogas von 70,1 Vol.-% wurde am Ende des Versuches mit Bierhefe gemessen. Gleichzeitig hatte dieses Substrat den größten Proteinanteil, der 68 % der oTS betrug. Der summierte Gehalt von Proteinen und Fetten war in den Kantinenabfällen kleiner als bei Bierhefe und betrug 38,9% der oTS. Dementsprechend belief sich der Methangehalt im Biogas bei der Vergärung von Kantinenabfällen auf 67,2 Vol.-%. In den Versuchen mit Biertreber und Melasseschnitzeln erreichte der Methananteil im Biogas die Werte von 64,5 Vol.-% bzw. 64 Vol.-%. Ihre addierten Protein- und Fettanteile entsprachen 36,4 % bzw. 19,4 % der oTS. Die Substrate Weintrester und Kartoffelschalen hatten den geringsten Proteingehalt von 11 % und 9 % der oTS. Der Fettgehalt des Weintresters betrug 6,3% der oTS und Kartoffelschalen hatten fast keinen Fettgehalt. Demzufolge war der gemessene Methangehalt beider Substrate in Höhe von 60,3 Vol.-% und 59,9 Vol.-% am geringsten.

Die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit kann im Laufe des Gärtests nicht nur durch den gemessenen Biogasertrag, sondern auch durch die Analyse der Verläufe von Biogasbildungskurven durchgeführt werden, die in der Abb. 5.1 dargestellt sind.

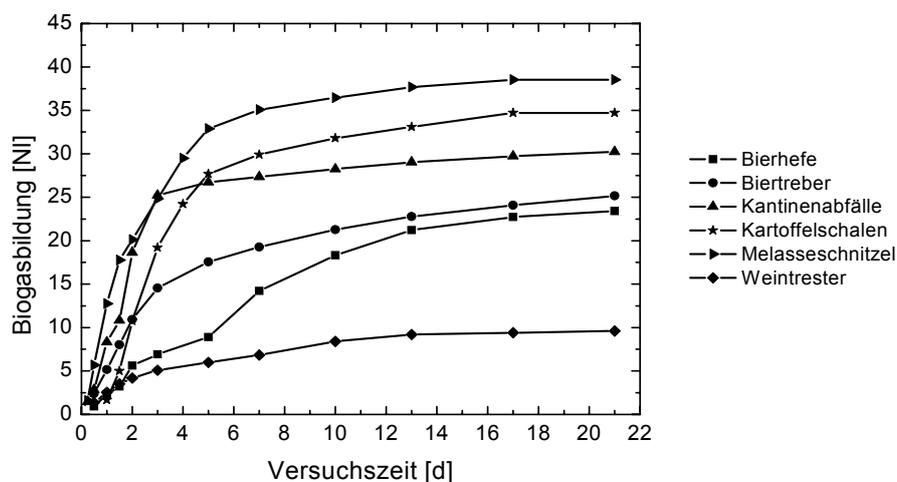


Abb. 5.1: Biogasproduktion der Substrate im Verlauf der Gärtests

Aus der Analyse der im Laufe der Batch-Versuche aufgezeichneten Biogasproduktionskurven nach VDI RICHTLINIE 4630 (2006) geht hervor, dass die Biogasbildungskurven der

Versuche mit Kantinenabfällen, Kartoffelschalen und Melasseschnitzeln einen normalen Verlauf zeigen. Ihre Biogasbildungskurven sind durch den raschen Anstieg des Biogases gekennzeichnet und deuten darauf hin, dass diese Substrate vorwiegend aus leicht und schnell abbaubaren Stoffen bestehen. Die gemessenen Biogasbildungskurven in den Versuchen mit Biertreber und Weintrester sind ähnlich dem Kurven-Verlauf der Substrate mit einem verzögerten Abbau. Ein solcher Verlauf deutet darauf hin, dass diese Substrate aus mittelmäßig und schwer abbaubaren Stoffen bestehen. Die Gasbildungskurve im Versuch mit Bierhefe zeigt eine zweiphasige Umsetzung dieses Substrates. Dies deutet auf eine eingetretene Hemmung infolge der erhöhten Ammoniumkonzentration bei diesem Versuch hin. Somit ist eine gute Korrelation zwischen der anaeroben Abbaubarkeit der Substrate und dem entsprechenden Biogasproduktionsverlauf feststellbar.

5.3 Vergleich der berechneten und gemessenen Werte der spezifischen Biogasproduktion und des Methangehaltes

Auf der Basis der durchgeführten Gärversuche und entsprechender Analysen der experimentellen Ergebnisse kann man unterschiedliche Methoden zur Berechnung des spezifischen Biogasertrages und der Biogaszusammensetzung auf ihre Eignung zur Vorhersage der anaeroben Abbaubarkeit der Substrate vergleichen. Die entsprechenden theoretischen und experimentellen Daten sind in Abb. 5.2 bis Abb. 5.7 graphisch gegenübergestellt. Die im Abschnitt 2.4.3 beschriebene Methode zur Bestimmung des theoretischen Biogaspotentials auf Basis der Oxidationszahl des Kohlenstoffes (Abb. 5.2 und Abb. 5.3) erweist sich dabei als wenig zweckmäßig, da sie praktisch keinen Zusammenhang zwischen den theoretisch berechneten und experimentell gemessenen Daten ergibt. Die Ergebnisse der theoretischen Berechnung des Biogasertrages und der Biogaszusammensetzung nach dieser Methode sind im Abschnitt 4.1.5 beschrieben.

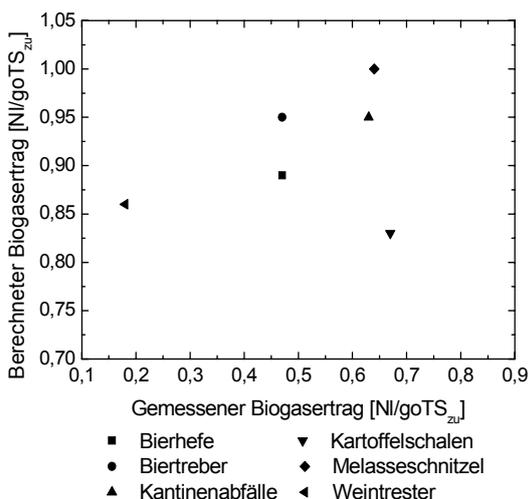


Abb. 5.2: Gemessener und anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes berechneter Biogasertrag

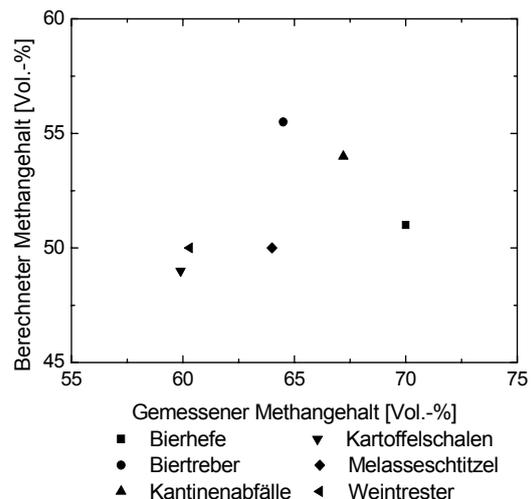


Abb. 5.3: Gemessener und anhand der Oxidationszahl des Kohlenstoffes theoretisch berechneter Methangehalt

Eine deutlich bessere Übereinstimmung der experimentellen Messwerte und theoretisch berechneten Daten für die in dieser Arbeit untersuchten Substrate wird auf der Basis von biochemischer Stoffzusammensetzung der Versuchssubstrate erzielt. Diese Methode wurde im Abschnitt 2.4.2 beschrieben. Dabei werden Biogasmenge und Methangehalt mit Hilfe der Daten aus Futterwerttabellen berechnet.

Der Vergleich der gemessenen und theoretisch berechneten Biogaserträge und Methangehalte ist in den Abb. 5.4 und Abb. 5.5 dargestellt.

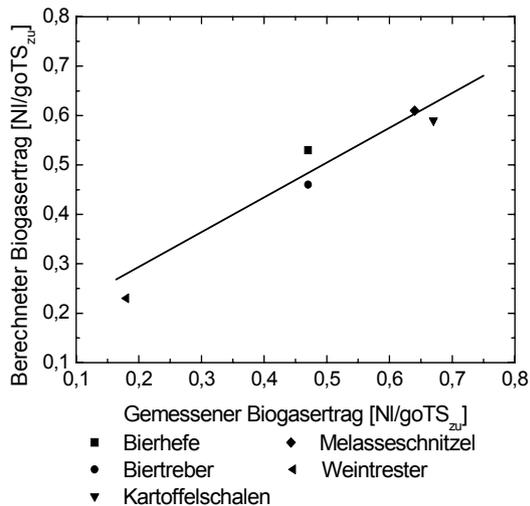


Abb. 5.4: Gemessener und anhand der biochemischen Stoffzusammensetzung theoretisch berechneter Biogasertrag

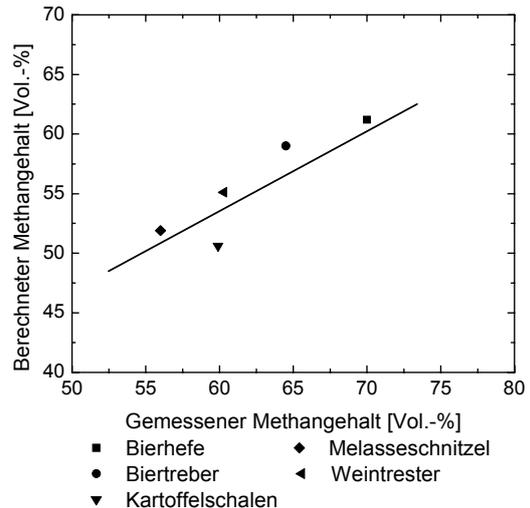


Abb. 5.5: Gemessener und anhand der biochemischen Stoffzusammensetzung theoretisch berechneter Methangehalt

Weiterhin kann man die gemessenen Ergebnisse mit den berechneten Werten überprüfen, die anhand der tatsächlich abgebauten Mengen der im Substrat vorhandenen biochemischen Stoffe ermittelt wurden. Der Vergleich ist in den Abb. 5.6 und Abb. 5.7 dargestellt.

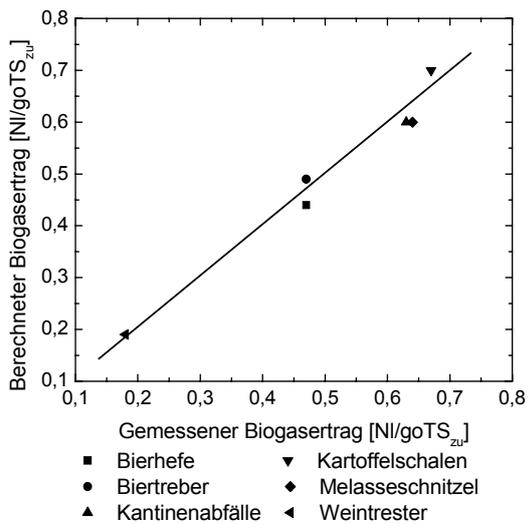


Abb. 5.6: Gemessener und anhand der spezifischen Abbaugrade der Stoffgruppen berechneter Biogasertrag

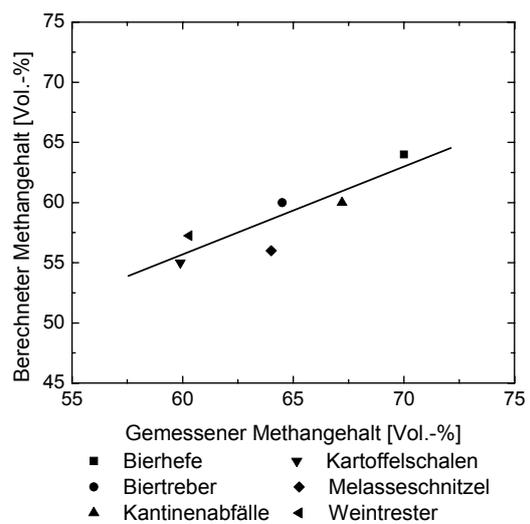


Abb. 5.7: Gemessener und anhand der spezifischen Abbaugrade der Stoffgruppen berechneter Methangehalt

Dabei wird die entscheidende Rolle der biochemischen Zusammensetzung des Substrates für die Biogausausbeute und Biogasqualität sowie für die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit bestätigt. Gleichzeitig macht dieser Vergleich deutlich, dass die theoretische Berechnung des gebildeten Biogases sowie des Methangehaltes aufgrund der biochemischen Stoffzusammensetzung des Substrates noch vor der Beschickung möglich ist.

6 Zusammenfassung

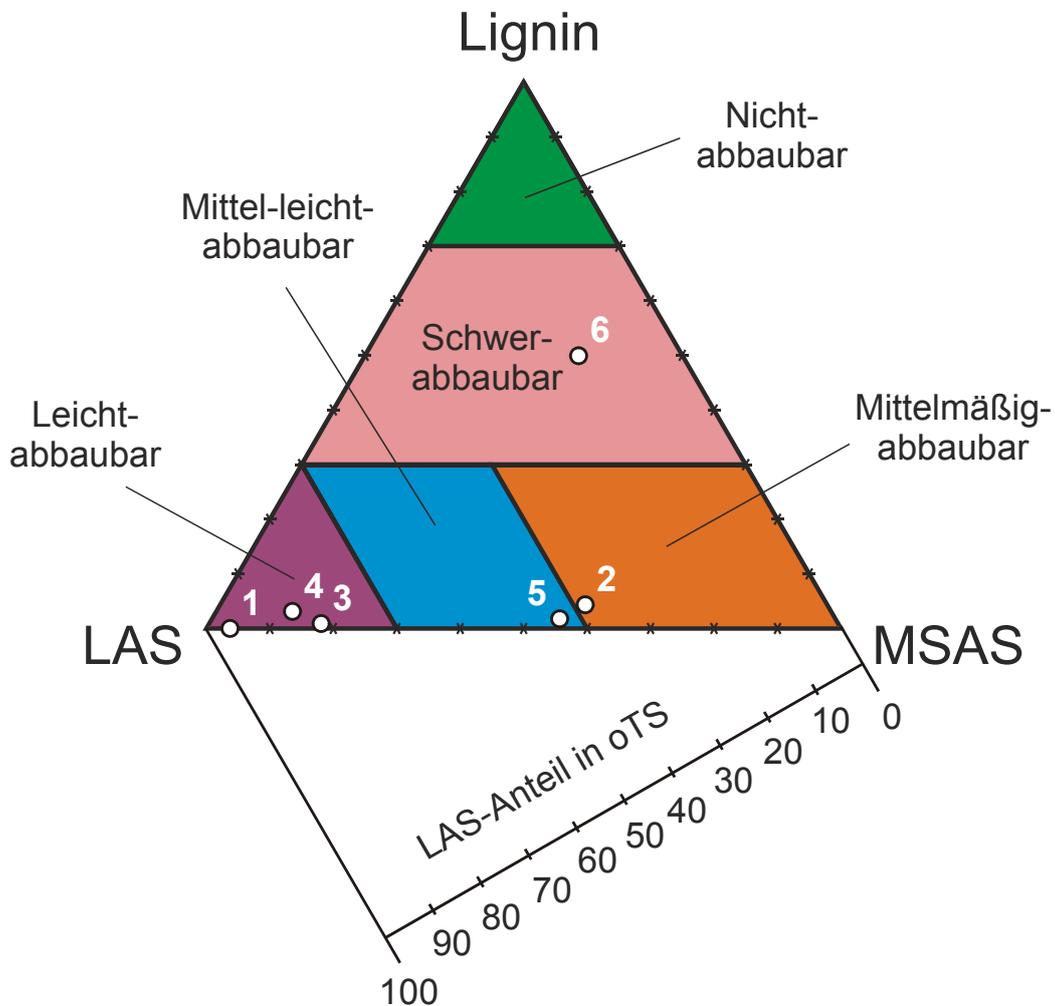
In Rahmen dieser Forschungsarbeit wurde die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit bzw. Vergärbarkeit von organischen Substraten mittels der quantitativen Bestimmung biochemischer Stoffzusammensetzung durchgeführt. Es wurden Gehalte der in der Natur vorkommenden biochemischen Stoffe quantitativ ermittelt, da die Bestimmung der Summenparameter der Substrate nicht ausreichend ist. Es wurden diese organischen Stoffe nach ihrer anaeroben Abbaubarkeit in unterschiedliche Gruppen aufgeteilt.

Die Mono- und Disaccharide stellen sehr leicht abbaubare Stoffe dar. Diese Stoffe werden innerhalb weniger Stunden abgebaut. Die strukturarmen Polysaccharide und Proteine bilden die leicht anaerob abbaubare Stoffgruppe, die binnen weniger Tage abgebaut wird. Diese beiden oben genannten Stoffgruppen zusammen werden bei der Charakterisierung der Abbaubarkeit als leicht anaerob abbaubare Stoffgruppe (LAS) bezeichnet. Die nativen Hemicellulosen, Fette und Cellulose stellen die mittelmäßig bzw. schwer anaerob abbaubare Stoffgruppe (MSAS) dar. Das Lignin gehört zu den nicht anaerob abbaubaren Stoffen. Enthält ein Substrat Lignin, Hemicellulosen und Cellulose, wird zur Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit der Lignifizierungsgrad der Cellulose und Hemicellulosen, herangezogen. Der Lignifizierungsgrad der Cellulose und Hemicellulosen wird durch den C/L- und HC/L-Quotient definiert. Je niedriger der C/L- und HC/L-Quotient ist, desto langsamer verläuft der Abbau und desto niedriger ist der erreichte Abbaugrad beider Stoffe. Die stoffliche Zusammensetzung dieser Substrate unter quantitativer Berücksichtigung biochemischer Gehalte bestimmt im Wesentlichen die anaerobe Abbaubarkeit eines Materials. Auf der Grundlage von erzielten experimentellen Ergebnissen und theoretischer Analyse der anaeroben Abbaubarkeit der Basisstoffgruppen lässt sich die anaerobe Abbaubarkeit eines organischen Materials nach den in der Tab. 6.1 aufgeführten Kriterien bestimmen:

Tab. 6.1: Kriterien für die Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit

Anaerobe Abbaubarkeit	Gehalt der leicht abbaubaren Stoffgruppe (LAS)	Gehalt des Lignins	Gehalt des Cellulose-Hemicellulosen-Fett (MSAS)
leicht anaerob abbaubare Substanz	LAS > 70 % der oTS	L < 30 % der oTS	MSAS < 30 % der oTS
mittel-leicht anaerob abbaubare Substanz	40 < LAS ≤ 70 % der oTS	L < 30 % der oTS	MSAS < 60 % der oTS
mittelmäßig anaerob abbaubare Substanz	LAS ≤ 40 % der oTS	L < 30 % der oTS	MSAS ≥ 30% der oTS
schwer anaerob abbaubare Substanz	LAS < 70 % der oTS	L ≥ 30 % der oTS	MSAS < 70 % der oTS
anaerob nicht abbaubare Substanz	LAS < 30 % der oTS	L ≥ 70 % der oTS	MSAS < 30 % der oTS

Dabei werden unterschiedliche Basisstoffgruppen in drei Hauptgruppen: Lignin, LAS und MSAS unterteilt und in einem ternären Diagramm dargestellt Abb. 6.1. Dieses Diagramm fasst die Klassifizierungskriterien der Tab. 6.1 grafisch zusammen und gibt die Möglichkeit die anaerobe Abbaubarkeit unterschiedlicher Substrate aufgrund ihrer Stoffzusammensetzung zu bestimmen.



- | | |
|---------------------|----------------------|
| 1 – Bierhefe | 4 – Kartoffelschalen |
| 2 – Biertreber | 5 – Melasseschnitzel |
| 3 – Kantinenabfälle | 6 – Weintrester |

Abb. 6.1: Klassifikation der Abbaubarkeit von organischen Substraten nach ihrer Stoffzusammensetzung.

Mit diesem Diagramm lassen sich unterschiedlichen Substrate mit bekannter Stoffzusammensetzung bezüglich ihrer anaeroben Abbaubarkeit leicht zuordnen. Wenn die Konzentration von leicht abbaubaren Stoffen (LAS) mehr als 70 % der oTS beträgt ist das betrachtete organische Material leicht anaerob abbaubar. Enthält das Substrat mehr als 30 % bzw. 70 % Lignin in der oTS, so ist es als entsprechend schwer bzw. nicht anaerob abbaubar anzustufen. Die mittelmäßig anaerob abbaubaren organischen Materialien werden durch die Bedingungen $LAS \leq 40\%$ der oTS von leicht abbaubaren Stoffen und $L \leq 30\%$ der

oTS von den schwer abbaubaren Stoffen abgegrenzt. Die mittel-leicht anaerob abbaubaren Substrate wurden zusätzlich zu den leicht, mittel und schwer abbaubaren Gruppen eingeführt, um feine Unterschiede in der Abbaubarkeit von Materialien mit unterschiedlichen LAS- und MSAS-Konzentrationen besser zu erfassen. Als Kriterium dienen in diesem Fall die Geraden LAS = 40 % und 70 % der oTS, die in dem ternären Diagramm in Abb. 6.1 entsprechend die leicht-mittel von den leicht und mittelmäßig anaerob abbaubaren Substraten trennen.

Entsprechend den eingeführten Kriterien zur Charakterisierung der Vergärbarkeit können organische Stoffe, die als Co-Substrate verwendet werden, bezüglich ihrer anaeroben Abbaubarkeit und spezifischen Biogasproduktion charakterisiert bzw. definiert werden. Die zu erwartende Abbaubarkeit und Biogasproduktion für unterschiedliche organische Substrate sind in der Tab. 6.2 zusammengefasst. Dafür wird die für die Bestimmung der anaeroben Abbaubarkeit notwendige stoffliche Zusammensetzung der Substrate aus der Tab. 8.3 des Anhangs entnommen. Die theoretische Berechnung des Biogaspotentials erfolgte aufgrund der Rohnährstoffgehalte aus den Futterwerttabellen. Diese Methode wurde im Abschnitt 2.4.2 beschrieben und die dafür notwendigen Rohnährstoffgehalte sind in Tab. 8.2 des Anhangs zusammengestellt. In der Tab. 6.2 sind auch die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 6.2: Zu erwartende Abbaubarkeit und Biogasproduktion einiger organischen Substrate

Substrat	TS	oTS	Biogasertrag	Methan-Gehalt	Abbaubarkeit
	$\left[\frac{gTS}{kgSub} \right]$	$\left[\frac{goTS}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{NI}{goTS_{zu}} \right]$	[Vol. - %]	
Baumwollsaatkuchen, Expeller	943,6	895	0,57	61,2	Mittelmäßig
Bierhefe ¹	160	940	0,47	70,1	Leicht
Biertreber ¹	220	950	0,47	64,5	Mittelmäßig
Erbse, Samen	866,3	896,5	0,70	54,8	Leicht
Fischmehl	931,5	789,7	0,69	70,4	Leicht
Futterrübe	182,5	874,5	0,69	51,2	Leicht
Gerste (Winter), Körner	857,3	929,1	0,68	52,8	Leicht
Gerste, vollkörner, Silage	394	968,5	0,51	52,4	Mittelmäßig
Gras, künstlich getrocknet	865,1	888	0,55	53,1	Mittelmäßig
Grassilage	349,6	840,9	0,47	53,9	Mittelmäßig
Grünschnitt	196,6	919,2	0,60	55,4	Mittelmäßig
Kantinenabfälle ¹	210	960	0,63	67,2	Leicht
Kartoffelschalen ¹	280	970	0,67	60,0	Leicht
Kartoffelschnitzel	982,5	731	0,67	50,7	Leicht

Substrat	TS	oTS	Biogasertrag	Methan- Gehalt	Abbaubarkeit
	$\left[\frac{gTS}{kgSub} \right]$	$\left[\frac{goTS}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{NI}{goTS_{zu}} \right]$	[Vol.-%]	
Kohlrübe, Rübe (sauber)	104,5	821,9	0,70	51,9	Leicht
Luzerne, Heu	865,1	690,8	0,42	54,4	Mittelmäßig
Magermilchpulver	911,8	747,6	0,74	58,0	Leicht
Mais, Körner und Maisflocken	873,1	976,4	0,71	52,4	Leicht
Maiskleberfutter	885,1	858,5	0,66	55,3	Mittel-leicht
Maissilage	251,6	847,5	0,54	52,1	Mittelmäßig
Malzkeime	914,8	926,5	0,47	58,0	Mittel-leicht
Melasse (Zuckerrohr)	737,2	716,5	0,73	50,8	Leicht
Melasse (Zuckerrübe)	763,2	767,8	0,71	52,3	Leicht
Melasseschnitzel ¹	230	930	0,64	64,1	Mittel-leicht
Sojabohnen, Samen	898,1	843,1	0,73	63,6	Mittel-leicht
Triticale, Körner	863,5	839,6	0,68	52,7	Leicht
Weintrester ¹	290	900	0,18	60,3	Schwer
Weizenfuttermehl	889,7	948,2	0,68	55,0	Leicht-mittel
Weizen (Winter), Körner	856,6	971,1	0,98	58,0	Leicht
Weizenkleie	891,7	936,2	0,49	55,1	Mittel-leicht
Weizennachmehl	877,6	914,2	0,70	55,1	Mittel-leicht

¹ – nach eigenen Untersuchungen

Aufgrund der Kenntnisse über die biochemische Zusammensetzung der Substrate können entsprechende Maßnahmen zur Verbesserung der Prozessführung und Betriebsparameter der Vergärungsanlagen getroffen werden, die für Substrate mit unterschiedlicher anaerober Abbaubarkeit charakteristisch sind. Zum Beispiel bestehen mittelmäßig und schwer anaerob abbaubare Substrate oftmals zu einem großen Anteil aus ins Lignin eingebundenen Cellulose oder Hemicellulosen. Deswegen werden diese Stoffe zuerst einer mechanisch-physikalischen, chemischen, thermischen oder enzymatischen Vorbehandlung für das schnellere Herauslösen der Polysaccharide aus dem Lignocellulosekomplex unterzogen. Ansonsten verläuft in der Regel ihre Hydrolyse abbaulimitierend. Die Hydrolyse der mittelmäßig abbaubaren Stoffe dauert in der Regel bis zum zehnten Versuchstag. Je weniger Cellulose, Hemicellulosen und Lignin ein Substrat enthält, desto schneller erfolgt seine Hydrolyse bzw. ein schneller Abbau. Die schwer abbaubaren Stoffe werden mehr als 10 Tage hydrolysiert.

Die leicht abbaubaren Substrate sind besonders für die Vergärung geeignet und sind als Co-Substrate zu empfehlen. Die Hydrolyse verläuft in der Regel in weniger als 5 Tagen.

Allerdings müssen bei der Vergärung leicht abbaubarer Substrate folgende Momente berücksichtigt werden. Wenn ein Substrat vorwiegend aus leicht abbaubaren Kohlenhydraten, die leicht hydrolysier- und versäuerbar sind, besteht, kann es zur Versäuerung des Abbauprozesses führen. Durch verschiedene Maßnahmen lässt sich das verhindern. Zum Beispiel können durch Anpassung der Prozessparameter, wie pH-Wert-, Temperaturregulierung, Betriebsparameter (Vergrößerung der hydraulischen Verweilzeit, Verkleinerung der Raumbelastung) oder verfahrenstechnische Lösungen (z.B. zweistufige Prozessführung) Prozessstörungen vermieden und eine Verbesserung der Biogasqualität bzw. Erhöhung des Methangehaltes erreicht werden. Die mittel-leicht anaerob abbaubaren Stoffe haben eine ausgeglichene Zusammensetzung zwischen den LAS und MSAS, deswegen ist die Versäuerungsgefahr des Abbauprozesses kleiner als die von leicht abbaubaren Materialien. Die Hydrolyse dieser Stoffe verläuft in der Regel in weniger als 7 Tagen.

Die hier dargestellte Klassifizierung organischer Materialien bezüglich der anaeroben Abbaubarkeit ermöglicht eine einfache und schnelle Charakterisierung unterschiedlicher Substrate und kann bei der Auswahl der nachwachsenden Rohstoffe, die eine besonders wichtige Rolle im novellierten Gesetz für erneuerbaren Energien spielen, angewendet werden. Die Genauigkeit der Methode kann außerdem erweitert werden, in dem man den Abbauprozess der mit Lignin verbundenen Cellulose und Hemicellulosen genauer untersucht und entsprechende Untergruppen in den mittel-leicht und mittelmäßig abbaubaren Stoffen aufgrund des erreichten Abbaugrades, der Abbaudauer und –geschwindigkeit definiert und charakterisiert.

Zusammenfassend stellt die vorgestellte Klassifizierung eine Möglichkeit dar, eine eingehende Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit eines Substrates durchzuführen. Die Bestimmung der biochemischen Zusammensetzung erfolgt deutlich schneller als die Durchführung eines Gärtests in Anlehnung an DIN 38414-S8 (1985). Außerdem kann sie dadurch beschleunigt werden, dass die Zusammensetzung einiger organischer Stoffe zur Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit aus den DLG Futterwerttabellen (1997) und Futterwerttabellen von GIVENS (1990) entnommen werden kann.

7 Literaturverzeichnis

- ABDEL-HADI M.,
BECK J.,
JUNGBLUTH T. (2002): Methanerträge bei der Kofermentation flüssig silierter
Gehaltsrüben, Landtechnik, 57. Jg. H.2, S 96-97
- AbfAbIV (2001): Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von
Siedlungsabfällen und über biologische Abfallbehandlungs-
anlagen (Abfallablagerungsverordnung -AbfAbIV).
- AMIN P.,
LEPOM P. (1995): Stoffgruppenanalyse zur Charakterisierung des biologisch
abbaubaren Anteils der organischen Substanz in
Müllproben, in: Müll und Abfall, 4, S. 242-250.
- AMON T. (2002): Biogas, Strom aus Gülle und Biomasse in: Magazin top
agrar, Landwirtschaftsverlag, Münster.
- AMON T. (2003): Optimierung der Biogaserzeugung aus den Energiepflanzen
Mais und Klee gras. Endbericht Juli 2003. Institut für Land-,
Umwelt- und Energietechnik, Universität für Bodenkultur,
Wien, 2003.
- ANONYMUS (2006): http://www.ika.net/ika/product_art/manual/ika_fexika_vc.pdf
vom 30.05.2006. Betriebsanleitung für den Serienextraktor
fexIKA vario control der Firma JANKE & KUNKEL.
- ANONYMUS (1) (2005): http://www.hach-lange.de/shop/action_q/documents_list/no_docs/TRUE/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/Y9K1PmxfEBPiWzD5Xu-5XUErBdM/M/gpbFdQ
vom 17.10.2005. Arbeits-
vorschrift LCK 014 CSB, Küvettentest der Firma Dr. Lange.
- ANONYMUS (2) (2005): http://www.hach-lange.de/shop/action_q/documents_list/no_docs/TRUE/lkz/DE/spkz/de/TOKEN/Y9K1PmxfEBPiWzDHXu-5XUErBdM/M/gpbFdQ
vom 20.10.2005. Arbeitsvorschrift LCK 365 Organische
Säuren, Küvettentest der Firma Dr. Lange.
- ATV ARBEITSBERICHT
(1993): Anaerobe Verfahren zur Behandlung von Industrie-
abwässern, in: Korrespondenz Abwasser, 40. Jahrgang,
Band 2, S. 217-223.
- ATV ARBEITSBERICHT
(1994): Geschwindigkeitsbestimmende Schritte beim anaeroben
Abbau von organischen Verbindungen in Abwässern,
3. Arbeitsbericht, in: Korrespondenz Abwasser, Band 1, S.
101-107.
- BAUMANN U. (1994): Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit organischer
Stoffe mit einfachen Mitteln, Bewährte Verfahren zur
Untersuchung der Mineralisation und Biogasbildung, in:
Chemie in unserer Zeit, 28 Band, Nr. 5, S. 253-258.
- BECKER G.,
KÖTTER A.,
GALLENKEMPER B. (1996): Bewertungskriterien für das Rottestadium von
Bioabfallkompost, in: Neue Techniken der Kompostierung,
Hrsg. Stegmann, R., Economica Verlag.
- BÖHNKE B. (1993): Anaerobtechnik: Handbuch der anaeroben Behandlung von

- Abwasser und Schlamm, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- BRAUN R. (1982): Biogas, Methangärung organischer Abfallstoffe, Grundlagen und Anwendungsbeispiele, Springer Verlag, Wien.
- BUCHHOLZ K.,
ARNTZ H.J.,
PELLEGRINI A.,
STOPPOK E. (1986): Untersuchungen zur Biogasgewinnung aus Rübenpressschnitzeln, in: Zuckerindustrie 111, S. 837-845.
- BUSWELL A. M.,
MUELLER H.F. (1952): Mechanism of methane fermentation, in: Industrial and Engineering Chemistry Research 3/44, SA. 550-552.
- BUTLER G.W.,
BAILEY R. W. (1973): Chemistry and biochemistry of herbage, Academic Press, London and New York.
- BUXTON D. R.;
RUSSELL J. R. (1988): Lignin constituents and cell wall digestibility of grass and legume stems, Crop science, 28, p. 553-558.
- CAVIEZEL R.,
BAUER M.,
PENDL R.,
SCHUTHESE P. (1998): Determination of total fat in foods and feeds by the Caviezel method, based on a Gas Chromatographic technique, Association of Official Analytical Chemists (AOAC International) Vol. 81, No. 4.
- DECKWER W.D. (1999): Römpp-Lexikon, Biotechnologie und Gentechnik 2. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart.
- DEHORITY B. A.,
JOHNSON R.R. (1961): Effect of particle size upon the in vitro cellulose digestibility of forages by rumen bacteria, J. Dairy Sci., 44, p. 2242 – 2249.
- DEY P.M.,
DIXON R.A. (1985): Biochemistry of storage carbohydrates in green plants, Academic Press, London.
- DIN 38414 S2 (1985): Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2). Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 38414 S3 (1985): Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 38414 S8 (1985): Bestimmung des Faulverhaltens (S 8). Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Beuth Verlag, Berlin.
- DIN 38414 S9 (1986): Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB), (S9). Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 13342 (2000): Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl, Charakterisierung von Schlämmen. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Beuth Verlag, Berlin.
- DIN EN ISO 5983 (2005): Futtermittel - Bestimmung des Stickstoffgehaltes und Berechnung des Rohproteingehaltes. Deutsches Institut für

- Normung e.V. (Hrsg.), Beuth Verlag, Berlin.
- DLG-Futterwerttabelle für Wiederkäuer Universität Hohenheim (Hrsg.), 7. Auflage, DLG-Verlag, Frankfurt am Main.
- EEE (2000): Gesetz für den Vorrang Erneuerbarer-Energien. Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) vom 29.03.2000
- EEE-Novelle (2004): Novelle des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) vom 02.04.2004
- EHRING H.J.,
HÖRING K.,
HELPER A. (1998): Anforderungen an und Bewertung von biologischen Vorbehandlungen für die Ablagerung. Abschlußbericht zum Teilvorhaben 3/4 des BMBF-Verbundvorhabens „Mechanisch-biologische Behandlung von zu deponierenden Abfällen“, Fachgebiet Abfall- und Siedlungswasserwirtschaft, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal.
- ELCHAZLY M.,
THOMAS B. (1976): A simple biochemical method for the determination of "dietary fibre" in plant foods, Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 162(4), S. 329-340.
- EN ISO 10634 (1995): Wasserbeschaffenheit - Anleitung für die Vorbereitung und Behandlung von in Wasser schwer löslichen organischen Verbindungen für die nachfolgende Bestimmung ihrer biologischen Abbaubarkeit in einem wässrigen Medium. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Beuth Verlag, Berlin.
- EN ISO 11734 (1998): Bestimmung der „vollständigen“ anaeroben biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen im Faulschlamm, Verfahren durch Messung der Biogasproduktion. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Beuth Verlag, Berlin.
- GIVENS D. I. (1990): UK tables of nutritive value and chemical composition of feedingstuffs, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Standing Committee on Tables of Feed Composition.
- GOERING, H.K. ,
VAN SOEST P.J. (1972): Forage Fiber Analysis (Apparatus, Reagents, Procedures, and some Applications), Agriculture Handbooks 379, U.S. Department of Agriculture, U.S. Printing Office, Washington, p. 55 – 58.
- GRIEHL C.,
BIELER S.,
PLATZ A.,
JUNGHANNSS U.,
VOLLMER R. (2003): Untersuchungen zur Vergärbarkeit proteinreicher Substrate aus: Chemie Ingenieur Technik, Band 75, Heft 3, S. 309-313.
- GRUBER W. (2003): Biogasanlagen in der Landwirtschaft, Aid-Infodienst Verbraucherschutz, Ernährung, Landwirtschaft e.V. (Hrsg.) 1. Auflage, Aid Verlag, Bonn.
- GRUBER, W.; Gaserträge aus der Sicht der Praxis. In: Die Landwirtschaft

- LINKE, B.;
SCHELLE, H.;
REINHOLD, G.,
KEYMER, U. (2004): als Energieerzeuger. Wo liegen die Chancen für Biogas, Biokraftstoff, Biobrennstoff und Fotovoltaik. [Hrsg. Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (KTBL)], KTBL-Tagung vom 30. bis 31. März in Osnabrück, KTBL-Schrift 420. Osnabrück. S. 62-69.
- Handreichung
Biogasgewinnung und -
nutzung (2004): Institut für Energetik und Umwelt GmbH,
Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft. Kuratorium für
Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft e.V. Gülzow.
Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe.
- HEIERMANN M.,
SCHELLE H.,
PLÖCHL M.,
LINKE B. (2002): Biogaspotenziale pflanzlicher Kosubstrate, in: Tagungsband
Biogas und Energielandwirtschaft – Potenzial, Nutzung,
Grünes Gas, Ökologie und Ökonomie, 18.-19. November
2002 in Potsdam, Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft
32, 2. Auflage, S.19-26.
- HELFFRICH D.,
ÖCHSNER H. (2003): Hohenheimer Biogasertragstest, Vergleich verschiedener
Laborverfahren zur Vergärung von Biomasse, in:
Agrartechnische Forschung 9, Heft 3, S. 27-30.
- HOLLER S.,
SCHÄFERS C.,
SONNENBERG J. (1996): Umweltanalytik und Ökotoxikologie, Holler S., Schäfers C.,
Sonnenberg J., Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- LIYAMA.,
WALLIS A. F. A. (1988): An improved acetyl bromide procedure for determining lignin
in woods and wood pulps. Wood Science and Technology,
22, p. 271-280.
- JEROCH H.,
FLACHOWSKY G.,
WIESSBACH F. (1993): Futtermittelkunde, Jeroch (Hrsg.), Fischer Verlag, Stuttgart
Jena.
- JÖRG R. (2000): Anaerobe Abbaubarkeit von Kunststoffen in aquatischen
Screening-Tests mit dem Methanomat, Stuttgarter Berichte
zur Abfallwirtschaft, Erich Schmidt Verlag, Band 76.
- KÄMPFER P. (2001): Biologische Behandlung organischer Abfälle, Kämpfer
(Hrsg.) Springer Verlag, Berlin Heidelberg.
- KAPARAJU P.,
LUOSTARINEN S.,
KALMARI E.,
RINTALA J. (2001): Co-digestion of energy crops and industrial confectionery
by-products with cow manure, Batch scale and farm scale
evaluation, Proceedings of 9th World Congress Anaerobic
Digestion, Antwerpen, 2-6 September, S. 363 – 368.
- KIRCHGESSNER M. (1992): Tierernährung: Leitfaden für Studium, Beratung und Praxis,
8. Auflage, DLG-Verlag, Frankfurt (Main).
- KÖGEL I.,
BOCHTER R. (1985): Characterization of lignin in forest humus layers by high-
performance liquid chromatography of cupric oxide oxidation
products, in: Soil Biology and Biochemistry, 17, S. 637-640.
- KÖRDEL W.,
HUND, K.,
HENNECKE D. (1999): Langzeitverhalten von mechanisch-biologisch
vorbehandeltem Restmüll auf der Deponie; Entwicklung
eines Parametersatzes und Risikoanalyse, Abschlußbericht
zum Forschungsvorhaben Nr. 1490973

- KROISS H. (1985): Anaerobe Abwasserreinigung, Wiener Mitteilungen, Institut für Wassergüte u. Landschaftswasserbau, Band 62.
- KUNST S. (1982): Untersuchungen zum anaeroben Abbau polymerer Kohlenhydrate zur Optimierung der Versäuerungsstufe bei anaeroben Abwasserreinigungsanlagen. Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Universität Hannover, Heft 54.
- LANGHANS G. (1999): Welche Vorteile bringt die Vergärung mit getrennter Hydrolyse? In: Entsorgungspraxis, Band 17, Heft 10, S. 26-31.
- LENGERKEN J.,
ZIMMERMANN K. (1991): Handbuch Futtermittelprüfung, 1. Auflage, Dt. Landwirtschaftsverlag.
- LOLL U. (2002): ATV-Handbuch „Mechanische und biologische Verfahren der Abfallbehandlung“, Ernst & Sohn Verlag, Berlin.
- LOWRY O.H.,
ROSEBROUGH N.J.,
FARR A.L.,
RANSALL R.J. (1951): Protein measurement with the folin phenol reagent, Journal of Biological Chemistry, 193, S. 265-275.
- MAIER H.G. (1990): Lebensmittel- und Umweltanalytik, Methoden und Anwendungen, Steinkopff Verlag Darmstadt.
- MANGAN J.L. (1988): Nutritional effects of tannins in animal feeds, Nutr. Res. Rev. 1, p.209-231.
- MAURER M.,
WINKLER J. P. (1982): Biogas, theoretische Grundlagen, Bau und Betrieb von Anlagen, 2. Auflage, Müller Verlag, Karlsruhe.
- McCREADY, R.M.,
GUGGOLZ, J.,
SILVIERA, V.,
OWENS, H.S. (1950): Determination of starch and amylose in vegetables, application to peas, Analytical Chemistry, 22, S. 1156-1158.
- McINERNEY M.J. (1988): Anaerobic hydrolysis and fermentation of fats and protein. In: Biology of anaerobic microorganisms, Zehnder (ed.) Wiley Series in Ecological and Applied Microbiology. Wiley&Sons New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- MEAK P. (2002): Biochemische Charakterisierung von Pflanzen unterschiedlicher Nutzungsintensität zur Ableitung von Parametern für die Ermittlung des energetischen Futterwertes, Dissertation, Humboldt-Universität, Berlin.
- MINSON D.J. (1990): Forage in ruminant nutrition, Academic Press, San Diego, California.
- MORRIS D.L. (1948): Quantitative determination of carbohydrates with Dreywoods Anthrone reagent, Science, 107, S. 254-255.

- MORTIMER, C.E. (2001): Chemie: das Basiswissen der Chemie, 7. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart New York.
- MUDRACK K.,
KUNST S. (1994): Biologie der Abwasserreinigung, 4. Auflage, G. Fischer Verlag, Stuttgart Jena New York.
- NELSON N. (1944), Colorimetric analysis for reducing sugars, Journal of Biological Chemistry, 153, S. 175.
- NULTSCH W. (1996): Allgemeine Botanik, 10. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart.
- OCHS A. (2005): Entwicklung eines Schnelltests zur Beschreibung des anaeroben Abbauverhaltens nativ organischer Stoffgemische, der Mikrowellendruckaufschluss in einem neuartigen Einsatzbereich, Forum Siedlungswasserwirtschaft und Abfallwirtschaft, Universität Essen, Shaker Verlag, Aachen.
- OTTOW J. (1997): Umweltbiotechnologie, Springer Verlag, Stuttgart, Jena, Lübeck, Ulm.
- PAGGA U.,
BEIMBORN D.B. (1993): Anaerobic biodegradation test for organic compounds, in: Chemosphere, 27 (1993) Nr. 8, S. 1499-1509.
- POUECH P.,
FRUTEAU H.,
BEWA H. (1998): Agricultural Crops for Biogas Production on Anaerobic Digestion Plants, in: Biomass for Energy and Industry, C.A.R.E.N., Proceeding of the International Conference Würzburg, 8-11 June, S. 163-165.
- PÜSCHNER A. (1988): Grundlagen der Tierernährung, 4. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart.
- RATHJE C. (1996): Vergleich und Evaluierung verschiedener Methoden zur Stoffgruppenanalyse bzw. zum biologisch abbaubaren Potential in Abfällen, Diplomarbeit am Fachbereich Bio-Ingenieurwesen, Produktionstechnik und Verfahrenstechnik, Fachhochschule Hamburg, unveröffentlicht.
- RITTNER U.,
REED J. D. (1992): Phenolics and in vitro degradability of protein and fibre in West African browse, J. Sci. Food Agric. 58, p. 21-28.
- ROEDIGER H.,
ROEDIGER M., (1990): Anaerobe alkalische Schlammpfäulung 4. Auflage, Oldenbourg Verlag, München.
- SCHERER P.A.,
KIRCHMANN, B.,
KÜBLER H. (1992): Optimierung der Hydrolysestufe einer mehrstufigen Vergärungsanlage für organische Siedlungsabfälle durch Bilanzierung biochemischer Stoffgrößen und Quantifizierung spezifischer Bakteriengruppen. In: Getrennte Wertstofffassung und Biokompostierung (Thomé-Kozmiensky K. J., Scherer P. A., Hrsg.), EF Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH, Berlin.
- SCHERER P.,
THEILEN, I.,
OTZEN D.,
ECKERS M., Mikrobiologisch-biochemische Charakterisierung von Prozeßvarianten zur erschöpfenden Vergärung von Restmüll, Abschlußbericht zum Teilvorhaben 2/10 des BMBF-Verbundvorhabens „Mechanisch-biologische

- MARTENSEN S.,
FAKHOURI T. (1999):
Behandlung“, Fachbereich naturwissenschaftliche Technik,
Fachhochschule Hamburg.
- SCHEUERMANN A. (2003):
Monitoring zur Wirkung der Biomasseverordnung auf Basis
der Erneuerbare-Energien-Gesetzes, Endbericht;
Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 201 41 132, Institut
für Energetik und Umwelt, Leipzig.
- SCHLEGEL H.G. (1992):
Allgemeine Mikrobiologie, 7. Auflage, Thieme Verlag,
Stuttgart.
- SIEGRIST H. (1995):
Erzeugung von organischen Substraten durch
Frischschlammversäuerung auf Abwasser-
behandlungsanlagen, Institut für Wasserversorgung,
Abwasserbeseitigung und Raumplanung der TU Darmstadt,
Darmstädter Seminar Abwassertechnik, Band 43.
- SOYEZ K.,
KOLLER M.,
TRAEN D.,
SCHORR T., (2000):
Verbundvorhaben mechanisch-biologische Behandlung von
zu deponierenden Abfällen, Gesamtdarstellung der
wissenschaftlichen Ergebnisse, Hrsg. Umweltbundesamt,
Berlin.
- SOUTHGATE D. A.T.
(1969):
Determination of carbohydrate in Foods, 1. Available
carbohydrate Journal of the Science of Food and
Agriculture, 20, S. 326-330.
- SPIES P. (1986):
Anaerobe Behandlung fetthaltigen Abwassers am Beispiel
einer Wollwäscherei, Veröffentlichungen des Institutes für
Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität
Hannover, Heft 65.
- SPIES P. (1986,2):
Zur Interpretation von CSB-, TOC-Abbau und
Faulgasentwicklung, in: gwf-wasser/abwasser 127, Heft 5,
S. 230-233.
- SPÖRRI K. (1977):
Die Cellulosebestimmung, eine überarbeitete
Untersuchungsmethode zur Beurteilung von
Kompostproben, in: Müll u. Abfall (5) 77, S. 149-152.
- STROTMANN U.J.
EISMANN F.,
HAUTH B.,
BIAS W.R. (1993):
An integrated test strategy for the assessment of anaerobic
biodegradability of wastewaters, in: Chemosphere, 26
(1993) Nr.8, S. 2241-2254.
- TIDDEN F. (2003):
Leistungsmerkmale und Grenzen der mehrphasigen
anaeroben Behandlung kommunaler Bioabfälle, Berichte
aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische
Universität München, Band176.
- UPDEGRAFF D.M. (1969):
Semimicro determination of cellulose in biological materials,
in: Journal of Analytical Chemistry, 32, S. 420-424.
- VAN SOEST P.J. (1963):
Use of detergents in the analysis of fibrous feeds, a rapid
method for the determination of fiber and lignin, in: Journal
of the Association of Official Analytical Chemists (A.O.A.C.),
46, Nr. 5, S. 829-835.

- VAN SOEST P.J. (1967) Development of a comprehensive system of feed analysis and its application to forages, in: Journal of Animal Science, 26, S.119-128.
- VAN SOEST P.J.,
WINE R.H. (1967): Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell-wall constituents, in: Journal of the Association of Official Analytical Chemists (A.O.A.C.), 50, S. 50-55.
- VAN SOEST P.J. (1983): Nutritional ecology of the Ruminant, Cornell University, O & B BOOKS, Inc. United States of America, 86-89, p.118-138.
- VDI RICHTLINIE 4630
(2006): Vergärung organischer Stoffe - Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche
VDI-Gesellschaft Energietechnik (Hrsg.), Beuth Verlag Berlin.
- VDLUFA-Schriftenreihe
(1983): Bestimmung von Rohfett in Futtermitteln, Band III, VDLUFA Verlag, Darmstadt.
- Verordnung (EG)
Nr. 1251 (1999): Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates von 26.06.1999 zur Einführung einer Stützungsregelung für Erzeuger bestimmter landwirtschaftlicher Kulturpflanzen. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, Brüssel.
- Verordnung (EG)
Nr. 2461 (1999): Verordnung des Europäischen Parlaments und des von 19.11.1999 zur Nutzung stillgelegter Flächen für die Erzeugung von Ausgangserzeugnissen, die in der Gemeinschaft zur Herstellung von nicht unmittelbar zu Lebens- oder Futtermittelzwecken bestimmten Erzeugnissen dienen. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, Brüssel.
- Verordnung (EG)
Nr. 1774 (2002): Verordnung des Europäischen Parlaments und des Rates vom 3. Oktober 2002 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, Brüssel.
- WESER G. (1983): CHN-Elementaranalyse in Halbmikromastab, in: Fachzeitschrift Labor Technik, Heraeus-Sonderdruck.
- WEILAND P. (2001): In: Biogas als regenerative Energie, Stand und Perspektiven, Tagung 19. und 20. Juni in Hannover, Bericht 1620, VDI-Verlag, Düsseldorf .
- WHISTLER R.L.,
WOLFROM M.L. (1962): Methods in carbohydrate chemistry, Academic Press, New York.
- WINTERBERG R.,
SAHM H. (1992): Untersuchungen zum anaeroben Proteinabbau bei der zweistufigen anaeroben Abwasserreinigung, DECHEMA-Arbeitsausschuß Umwelt-Biotechnologie.

8 Anhang

Tab. 8.1: CSB-Werte der festen Phase während der Batch-Versuche

Zeit (d)	CSB _{fest}					
	$\left[\frac{gCSB_{fest}}{l} \right]$					
	Bierhefe	Biertreber	Kantinenabfälle	Kartoffelschalen	Melasseschnitzel	Weintrester
0	27,0	11,0	26,9	16,0	15,9	11,5
0,25	32,5	17,3	32,9	20,8	21,1	18,0
0,5	32,2	17,0	32,5	20,7	20,2	20,6
1	31,9	16,9	32,4	20,5	19,2	19,5
1,5	31,8	16,4	32,1	20,1	17,3	19,0
2	31,5	16,7	30,0	18,1	17,5	18,0
3	31,2	15,9	29,0	17,8	17,2	17,2
5	30,6	14,4	29,1	17,0	17,5	17,1
7	30,8	14,6	29,3	16,9	17,2	16,6
10	29,6	14,5	28,5	17,4	17,3	17,5
13	29,7	14,0	28,2	16,9	16,8	16,4
17	29,8	13,5	28,4	17,2	17,0	16,9
21	29,2	14,0	28,4	16,8	17,0	16,6

Tab. 8.2: Rohrnährstoffgehalte und Verdauungsquotienten einiger Substrate [DLG Futterwerttabellen, 1997]

Substrat	TS	oTS	RP	RF	RFS	NFE	Verdaulichkeit				
	$\left[\frac{gTS}{kgSub} \right]$	$\left[\frac{goTS}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gRP}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gRFT}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gRFS}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gNfE}{kgTS} \right]$	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Baumwoll-saatkuchen Expeller	350	881,5	142,5	32	276,5	428	59,5	61	51,5	61	60
Biertreber	240	955	253	82	178	442	66	82	91	46	59
Erbse, Samen	190	901,5	211	45	216,5	429	77,5	78	51,5	76,5	79,5
Fischmehl	900	914	129	29	284	472	70	64	56	69	72
Futtermübe	860	905	157	15	410	323	55	70	24	44	62
Gerste (Winter), Körner	375	933	96	22,5	255,5	559	65	58	62,5	53,5	71
Gerste, vollkörner,	880	955	124	27	57	765	85	74	77		92

Anhang

Substrat	TS	oTS	RP	RF	RFS	NFE	Verdaulichkeit					
	$\left[\frac{gTS}{kgSub} \right]$	$\left[\frac{goTS}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gRP}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gRFT}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gRFS}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gNfE}{kgTS} \right]$	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	
Silage												
Gras, künstlich getrocknet	135	908	83	8	66,5	751	89	63		65	94,5	
Grassilage	900	934	220	39	85	590	82	79	81	72	88	
Grünschnitt	880	985,5	101	38,5	22,5	824	88,5	65,5	81,5	49	92,5	
Kartoffelschnitzel	770	895	136	2		757	89	72			95	
Kohlrübe, Rübe (sauber)	740	882	47	5	5	825	89	72			95	
Luzerne, Heu	880	942	92	3	28	819	86	31		58	92	
Magermilchpulver	910	919	126	8	157	628	89	66		85	95	
Mais, Körner und Maisflocken	110	926	111	8	101	706	89	74		77	95	
Maiskleberfutter	880	978	145	18	28	787	89	71	65		93	
Maissilage	275	936,5	66	31,5	231,5	574	70	58	74	66,5	73	
Malzkeime	880	935	160	43	134	598	67	76	59		73	
Melasse (Zuckerrohr)	880	981	638	20	29	794	89	78	78	41	93	
Melasse (Zuckerrübe)	910	931	400	68	174	289	73	77	92	65	65	
Melasseschnitzel	960	918	320	64		534	96	94	72		98	
Sojabohnen, Samen	910	823	695	102	8	18	88	91	96			
Triticale, Körner	920	931	297	11	145	478	70	78	45		72	
Weizenfuttermehl	880	966	251	15	67	633	90	82	62	78	95	
Weizen (Winter), Körner	880	946	398	203	62	283	86	90	91	69	80	
Weizenkleie	880	957	192	53	52	660	85	79	84	39	90	
Weizennachmehl	880	963	192	51	33	687	87	83	92	44	90	

Tab. 8.3: Gehalte der biochemischen Stoffgruppen einiger Substrate [GIVENS, 1990]

Substrat	TS	oTS	Pr	F	KHp	HCel	Cel	L	KHmd
	$\left[\frac{gTS}{kgSub} \right]$	$\left[\frac{goTS}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gPr}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gF}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gSt}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gHCel}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gCel}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gL}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gKH_{md}}{kgTS} \right]$
Baumwollsaat- kuchen Expeller	943,6	895	378,8	63,7	16,5	138,9	167,5	61,7	67,9
Biertreber	249,9	967,9	218	61,5	38,4	354,4	196,5	86,4	12,7
Erbse, Samen	866,3	896,5	254,3	14,1	440,4	40,1	64,9	7,7	75
Fischmehl	931,5	789,7	700,7	89					
Futterrübe	182,5	874,5	62,9	2,6	0,8	64,3	63	21	659,9
Gerste (Winter), Körner	857,3	929,1	130,2	18,2	585,2	117,7	47,4	16,3	14,1
Gerste, vollkörner, Silage	394	968,5	90,3	19,8	234,2	300,7	184,5	106	33
Gras, künstlich getrocknet	865,1	888	107,4	16,8	1,5	290,2	304,8	59,7	107,6
Grassilage	349,6	840,9	158,7	31	3,9	247,4	290,1	67,3	42,5
Grünschnitt	196,6	919,2	156,1	21,7	2,5	281,4	243,8	53,9	159,8
Kartoffelschnitzel	982,5	731	91	22	452		29	5	132
Kohlrübe, Rübe (sauber)	104,5	821,9	90,5	3,8		15	111,6	13,8	587,2
Luzerne, Heu	865,1	690,8	183	12,8	4,6	118,6	264,8	107	
Magermilchpulver	911,8	747,6	356,5	38,1					353
Mais, Körner und Maisflocken	873,1	976,4	101,6	39,1	699,6	89	23,1	6,3	17,7
Maiskleberfutter	885,1	858,5	219,5	44,1	185,8	268,8	95,2	20,8	24,3
Maissilage	251,6	847,5	100,8	28,9	206	202,9	270,7	33,4	4,8
Malzkeime	914,8	926,5	282,8	14,3	63,3	300,4	147,8	10,7	107,2
Melasse (Zuckerrohr)	737,2	716,5	55,3	4,3					656,9
Melasse (Zuckerrübe)	763,2	767,8	136,1						631,7
Melasseschnitzel	876	773,3	110,3	4,4	65,2	142,8	146,5	23	281,1
Sojabohnen, Samen	898,1	843,1	415,3	221,5	14,7	40	60,2	7,9	83,5

Anhang

Substrat	TS	oTS	Pr	F	KHp	HCel	Cel	L	KHmd
	$\left[\frac{gTS}{kgSub} \right]$	$\left[\frac{goTS}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{g Pr}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gF}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gSt}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gHCel}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gCel}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gL}{kgTS} \right]$	$\left[\frac{gKH_{md}}{kgTS} \right]$
Triticale, Körner	863,5	839,6	137,7	15,5	516,5	82,6	24,5	11,4	51,4
Weizenfuttermehl	889,7	948,2	179,2	43,4	276,7	252,5	77,6	34,5	84,3
Weizen (Winter), Körner	856,6	971,1	126,8	17	675,5	92,7	21,4	11,1	26,6
Weizenkleie	891,7	936,2	174	39,4	195,8	337,3	86,4	39,7	63,6
Weizennachmehl	877,6	914,2	184,6	46,9	329,1	250,1	67,1	36,4	

Schriftenreihe SWW - Karlsruhe

Bisher aus der Arbeit am Institut erschienen

- [1] KARPE, H.-J.: Zur Wirtschaftlichkeit bei der Planung von Fernwasserversorgungen. Karlsruhe 1969 (Eigenverlag des Verfassers).
- [2] PÖPEL, J.: Schwankungen von Kläranlagenabläufen und ihre Folgen für Grenzwerte und Gewässerschutz. GWF, Schriftenreihe Wasser - Abwasser, 16. Oldenbourg Verlag, München 1971.
- [3] MEIER, P.M.: Möglichkeiten zur technischen und wirtschaftlichen Optimierung von Zweckverbänden. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 4. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1972.
- [4] ABENDT, R.; AHRENS, W.; CEMBROWICZ, R.G.; HAHN, H.H.; KNOBLAUCH, A.; ORTH, H.: Operations Research und seine Anwendung in der Siedlungswasserwirtschaft I. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 5. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1972.
- [5] NOLL, K.: Untersuchungen zur Grundwasserentnahme aus den pleistozänen Sedimenten des Rheintalgrabens im Rhein-Neckar-Raum. Karlsruhe 1972 (Eigenverlag des Verfassers).
- [6] NEIS, U.: Experimentelle Bestimmung der Stabilität anorganischer Schwebstoffe in natürlichen Gewässern. Karlsruhe 1974 (Eigenverlag des Verfassers).
- [7] AHRENS, W.: Optimierungsverfahren zur Lösung nichtlinearer Investitionsprobleme - angewandt auf das Problem der Planung regionaler Abwasserentsorgungssysteme. Quantitative Methoden der Unternehmensplanung, Bd. 4. Verlag Meisenheim/Glahn 1975.
- [8] ORTH, H.: Verfahren zur Planung kostenminimaler regionaler Abwasserentsorgungssysteme. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 9. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1975.
- [9] MOSEBACH, K.G.: Phosphatrücklösung bei der Ausfällung von Simultanschlämmen. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 11. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1975.
- [10] AHRENS, W.; CEMBROWICZ, R.G.; DEHNERT, G.; HEISS, H.-J.; HAHN, H.H.; HENSELEIT, H.J.; ORTH, H.; SENG, H.J.: Operations Research und seine Anwendung in der Siedlungswasserwirtschaft II. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 12. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [11] DEHNERT, G.: Regionale Planung der Standorte für Abwasserbehandlungsanlagen mit Hilfe graphentheoretischer Algorithmen. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 1. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [12] HAHN, H.H. (Hrsg.): Umweltschutz im Bereich des Wasserbaus. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Bd. 14. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1976.
- [13] JÖRGENSEN, S.E.: Reinigung häuslicher Abwässer durch Kombination eines chemischen Fällungs- und Ionenaustauschverfahrens. Karlsruhe 1976 (Eigenverlags des Verfassers).
- [14] RUF, J.: Gewässergütesimulation unter Berücksichtigung meteorologischer Einflüsse. Prognostisches Modell Neckar, Bericht 16. Dornier System. Friedrichshafen 1977.
- [15] AHRENS, W.; DEHNERT, G.; DURST, F.; GERBER, J.; HAHN, H.H.; PAESSENS, H.; WEUTHEN, H.K.: Tourenplanung bei der Abfallbeseitigung. Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Bd. 3. Erich Schmidt Verlag, Bielefeld 1977.
- [16] KLUTE, R.: Adsorption von Polymeren an Silikaoberflächen bei unterschiedlichen Strömungsbedingungen. Karlsruhe 1977 (Eigenverlag des Verfassers).

- [17] KNOBLAUCH, A.: Mathematische Simulation des Phosphorkreislaufs in einem gestauten Gewässer. GWF, Schriftenreihe Wasser- Abwasser, Bd. 17. Oldenbourg Verlag, München 1978.
- [18] ABENDT, R.: Aussagefähigkeit von Sauerstoffhaushaltsrechnungen. Hochschulsammlung Ingenieurwissenschaft, Wasserwirtschaft, Bd. 1. Hochschulverlag, Stuttgart 1978.
- [19] SENG, H.J.: Systematische Beurteilung der Umweltverträglichkeit bei Abfalldeponiestandorten. Hochschulsammlung Ingenieurwissenschaft, Abfallwirtschaft, Bd. 2. Hochschulverlag, Stuttgart 1979.
- [20] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT: Fortschritte bei der Anwendung von Flockungsverfahren in der Abwassertechnologie. 2. Verfahrenstechnisches Seminar. Karlsruhe 1979 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [21] HAHN, H.H. (Hrsg.): Von der Abfallbeseitigung zur Abfallwirtschaft, Fachkolloquium zu Ehren von Prof. Dr.-Ing. Hans Straub, Karlsruhe 1980 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [22] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT: Planung und Organisation von Einzelkläranlagen und Gruppenkläranlagen, 6. Planungstechnisches Seminar. Karlsruhe 1980 (Eigenverlag des Instituts).
- [23] KÄSER, F.: Transport suspendierter Feststoffe in Fließgewässern. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [24] EPPLER, B.: Aggregation von Mikroorganismen. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [25] INSTITUT FÜR SIEDLUNGSWASSERWIRTSCHAFT: Fortschritte bei der Anwendung des Flotationsverfahrens in der kommunalen Abwasserreinigung, 3. Verfahrenstechnisches Seminar. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts).
- [26] PAESSENS, H.: Tourenplanung bei der regionalen Hausmüllentsorgung. Karlsruhe 1981 (Eigenverlag des Instituts).
- [27] KIEFHABER, K.P.: Versuchsanlagen zur Entspannungsflotation von Abwasser - Vergleich von Versuchsergebnissen. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [28] HAHN, H.H.; SENG, H.J. (Hrsg.): Wirtschaftlichkeit in der Abfallwirtschaft. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [29] HAHN, H.H.; PAESSENS, H. (Hrsg.): Tourenplanung in der Abfallwirtschaft II. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [30] DICKGIESSER, G.: Betriebssichere und wirtschaftliche Klärschlamm Entsorgung. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [31] HAHN, H.H. (Hrsg.): Wasserversorgung und Abwasserbehandlung in Entwicklungsländern. Karlsruhe 1982 (Eigenverlag des Instituts).
- [32] HAHN, H.H. (Hrsg.): Schlämme aus der Abwasserfällung/-flockung. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [33] v. FALKENHAUSEN, K.: Planung eines Entsorgungssystems für die Klärschlammbehandlung. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [34] HEISS, H.-J.: Stabilität kostenminimaler Lösungen bei der Planung von Abwasserentsorgungssystemen. Karlsruhe 1983 (Eigenverlag des Instituts).
- [35] HAHN, H.H. (Hrsg.): Planung im Gewässerschutz unter besonderer Berücksichtigung von Flussgebietsmodellen. Karlsruhe 1984 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [36] BANTZ, I.: Ein Rechenverfahren zur Darstellung der Auswirkungen von Stoßbelastungen auf die Qualität von Fließgewässern. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).

- [37] LÖHR, J.: Einfluss der Tiefendurchmischung auf die Entwicklung von Phytoplankton - dargestellt am Beispiel des Maines. Karlsruhe 1984 (Eigenverlag des Instituts).
- [38] TROUBOUNIS, G.: Strukturorientierte Simulation des Kohlenstoff, Stickstoff-, Phosphor- und Sauerstoffhaushaltes flacher Gewässer. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [39] DITTRICH, A.: Transport und Sedimentation organischer Stoffe in Abwasserteichen. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [40] GROHMANN, A.; HAHN, H.H.; KLUTE, R. (Hrsg.): Chemical Water and Wastewater Treatment. Practical Experience and New Concepts. Proceedings from the 1st Gothenburg Symposium, 1984. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York, 1985 (vergriffen).
- [41] HAHN, H.H.; NEIS, U. (Hrsg.): Belastungsschwankungen auf Kläranlagen: Auswirkungen und Möglichkeiten zur Reduktion, insbesondere durch Chemikalieneinsatz. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts).
- [42] SCHMITT, T.G.: Der instationäre Kanalabfluss in der Schmutzfrachtmodellierung. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [43] IOSSIFIDIS, V.: Die Rolle der Ablagerungen bei der Schmutzfrachtberechnung in Kanalisationsnetzen. Karlsruhe 1985 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [44] SCHMITT, T.G.; HAHN, H.H. (Hrsg.): Schmutzfrachtberechnung für Kanalisationsnetze. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [45] DÖLL, B.: Die Kompensation der Oberflächenladung kolloidaler Silika-Suspensionen durch die Adsorption kationischer Polymere in turbulent durchströmten Rohrreaktoren. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts).
- [46] MERTSCH, V.: Sedimentation, Eindickung und Entwässerung von Fällungs-/Flockungsschlamm. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [47] KORDES, B.: Berechnung der Energiebilanz von Kläranlagen unter Berücksichtigung zeitlicher Schwankungen. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [48] GEPPERT, B.: Tourenplanung bei der innenstädtischen Hausmüllentsorgung. Karlsruhe 1987 (Eigenverlag des Instituts).
- [49] GUTEKUNST, B.: Sielhautuntersuchungen zur Einkreisung schwermetallhaltiger Einleitungen. Karlsruhe 1988 (Eigenverlag des Instituts).
- [50] HAHN, H.H.; KLUTE, R.; BALMER, P. (Hrsg.): Recycling in Chemical Water and Wastewater Treatment. Proceedings from the 2nd international Gothenburg Symposium. Karlsruhe 1986 (Eigenverlag des Instituts).
- [51] HAHN, H.H.; PFEIFER, R.; (Hrsg.): Abwasserreinigung in Entwicklungsländern mit besonderer Berücksichtigung der Industrie. Karlsruhe 1987 (Eigenverlags des Instituts).
- [52] HOFFMANN, E.: Strömungsstrukturen in Flockungsreaktoren. (in Vorbereitung).
- [53] HAHN, H.H.; PFEIFER, R. (Hrsg.): Fällung/Flockung - Erfahrungen aus Labor und Praxis. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [54] KRÜGER, E.M.: Stabilität mineralischer Basisabdichtungen von Hausmülldeponien bezüglich des Ausbreitungsverhaltens anorganischer Schadstoffe. Karlsruhe 1989 (Eigenverlag des Instituts).
- [55] SISKOS, D.: Kläranlagenauslegung für stehende Vorfluter. Karlsruhe 1989 (Eigenverlag des Instituts).
- [56] HOU, R.: Kontrollstrategien für Fällung und Flockung auf Kläranlagen mit einem Vorhersagemodell der Zu- und Ablauffracht. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [57] XANTHOPOULOS, C.: Methode für die Entwicklung von Modellregenspektren für die Schmutzfrachtberechnung. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).

- [58] HAHN, H.H.; XANTHOPOULOS, C. (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluss aus städtischen Gebieten - Präsentation eines BMFT - Verbundprojektes. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [59] LEE, C.-M.: Tone zur physikalisch-chemischen Abwasserreinigung. Karlsruhe 1990 (Eigenverlag des Instituts).
- [60] HARTMANN, K.-H.: Anaerobe Behandlung von Sickerwässern aus Hausmülldeponien. Karlsruhe 1991 (Eigenverlag des Instituts).
- [61] HAHN, H.H.; PFEIFER, R. (Hrsg.): Vor-, Simultan- oder Nachfällung? – Entscheidungskriterien für Planung, Entwurf und Betrieb. Karlsruhe 1991 (Eigenverlag des Instituts).
- [62] LEONHARD, D.: Eindickung und Entwässerung als Konsolidierungsvorgang. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts).
- [63] WEISSER, M.: Untersuchungen zur Belastung kommunaler Klärschlämme durch organische Schadstoffe - Abschlußbericht zum BMFT-Forschungsvorhaben 02 WS 464/8. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [64] HAHN, H.H.; XANTHOPOULOS, C. (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluss II. Präsentation des BMFT-Verbundprojektes. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts, 2. Auflage).
- [65] HAHN, H.H.; PFEIFER, R. (Hrsg.): Sanierung von Kläranlagen. Karlsruhe 1992 (Eigenverlag des Instituts).
- [66] DÜRETH-JONECK, S.: Entwicklung eines naturnahen, praxisorientierten. Mobilitätstests für Schwermetalle und Arsen in kontaminierten Böden. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts).
- [67] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Fällungs-/Flockungchemikalien. Anforderungen, Angebot, Auswahl und Qualität. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts, vergriffen).
- [68] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Wechselwirkungen der biologischen und chemischen Phosphorelimination. Karlsruhe 1993 (Eigenverlag des Instituts).
- [69] LANGER, S.J.: Struktur und Entwässerungsverhalten polymergeflockter Klärschlämme. Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [70] MÜLLER, N.: Gewässergütemodellierung von Fließgewässern unter Berücksichtigung qualitativer, quantitativer, flächenhafter und sozioökonomischer Informationen. Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [71] HAHN; H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Klärschlamm - Ressource oder kostenintensiver Abfall? Karlsruhe 1994 (Eigenverlag des Instituts).
- [72] MIHOPULOS, J.: Wechselwirkung Flockenbildung - Flockenabtrennung unter Berücksichtigung der Durchströmungsmuster in Sedimentations- und Flotationsbecken. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [73] XANTHOPOULOS, C.; HAHN, H.H. (Hrsg.): Schadstoffe im Regenabfluss III. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [74] HAHN, H.H.; TRAUTH, R. (Hrsg.): Wirtschaftlichkeitsfragen in der Abwasserreinigung. München 1995 (Oldenbourg Verlag).
- [75] SCHMID, K.: Tensidunterstützte und biologische Sanierung der Feinkornfraktion aus der Bodenwäsche bei kohlenwasserstoffhaltigen Altlasten. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [76] HÖLZER, D.: EDV-gestützte Planung von Belebtschlammanlagen unter Berücksichtigung betrieblicher Aspekte. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [77] HARITOPOULOU, T.: Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle in urbanen Entwässerungssystemen - Aufkommen, Transport und Verbleib. München 1996 (Oldenbourg Verlag).

- [78] HAHN, H.H.; TRAUTH, R.: Wechselwirkung zwischen Einzugsgebiet und Kläranlage. München 1996 (Oldenbourg Verlag).
- [79] FUCHS, S.: Wasserwirtschaftliche Konzepte und ihre Bedeutung für die Ökologie kleiner Fließgewässer - Aufgezeigt am Beispiel der Mischwasserbehandlung. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [80] BEUDERT, G.: Gewässerbelastung und Stoffaustrag von befestigten Flächen in einem kleinen ländlichen Einzugsgebiet. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [81] WITT, P.CH.: Untersuchungen und Modellierungen der biologischen Phosphatelimination in Kläranlagen. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [82] PSCHERA, S.: Abwasserbehandlung mit Ozon: Klassifizierung von Abwasser zur optimierten Verfahrensgestaltung in der Kreislaufwirtschaft. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [83] TRAUTH, R.: Lokalisierung von Grundwasserschadstoffquellen in urbanen Räumen. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [84] JAKOBS, J.: Quantifizierung der Wirkung von Kanalnetzbewirtschaftungsmaßnahmen mit Hilfe des detailliert hydrodynamischen Schmutzfrachtmodells HAuSS. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [85] XANTHOPOULOS, C.: Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 1 – Oberfläche. München 1998 (Oldenbourg-Verlag).
- [86] SCHMITT, T.G.: Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 2 - Kanalisaton. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [87] SEYFRIED, C.F.: Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 3 – Kläranlage. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [88] HAHN, H.H.; SCHÄFER, M. (Hrsg.): Stoffströme in der Urbanhydrologie Teil 4 - Emission/Immission. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [89] HAHN, H.H.; WILHELMI, M.: Abwasserreinigung - Reststoffproblem oder Sekundärrohstoffquelle. München 1997 (Oldenbourg Verlag).
- [90] SCHULZ, ST.: Der Kanal als Reaktor: Neubildung von AOX durch Wirkstoffe in Reinigungsmitteln. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [91] WOLTER, CH.: Steuer- und Regelkonzepte der Vorklärung unter Einbeziehung der Vorfällung/Flockung und Schlammhydrolyse. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [92] PFEIFER, R.: Schmutzstoffrückhalt durch chemisch/physikalische Regenwasserbehandlung im Trennsystem. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [93] LIN, L.Q.: Entstabilisierung und Aggregation von Silika und Huminsäure mit Aluminiumsalzen in turbulenten Rohrströmungen. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [94] HAHN, H.H.; WILHELMI, M. (Hrsg.): Abwasserfällung- und Flockung. München 1998 (Oldenbourg Verlag).
- [95] HUPPERT, N.: Elimination von Ibuprofen und NBBS in kommunalen Kläranlagen analysiert mittels Festphasenmikroextraktion. München 1999 (Oldenbourg Verlag).
- [96] FUCHS, S.; HAHN, H.H. (Hrsg.): Schadstoffstoffe im Regenabfluss IV. Abschlusspräsentation des BMBF-Verbundprojektes NIEDERSCHLAG. München 1999 (Oldenbourg Verlag).
- [97] SCHÄFER, M.: Regionalisierte Stoffstrombilanzen in städtischen Einzugsgebieten - Möglichkeiten, Probleme und Schlussfolgerungen.
- [98] HAHN, H.H.; KRAUS, J. (Hrsg.): Technologische Aspekte der Wasser-, Abwasser- und Schlammbehandlung. Karlsruhe 1999 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).

- [99] KISHI, R.T.: Einzugsgebietseigenschaften und Fließgewässergüte (Modellierung stofflicher Parameter mit Hilfe raumbezogener Daten). Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [100] NAUDASCHER, I.: Kompostierung menschlicher Ausscheidungen durch Verwendung biologischer Trockentoiletten - mit besonderer Berücksichtigung des Kleingartenbereichs. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [101] ANDERS, G.: Der Einsatz von Scheibentauchkörpern zur Güllebehandlung mit dem Ziel der weitergehenden Nährstoffreduktion. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [102] WITTLAND, C.: Angepasste Verfahren zur Industrieabwasserreinigung - Modell zur Verfahrensauswahl. Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [103] HAHN, H.H.; KRAUS, J. (Hrsg.): Projektmanagement, Maschinenteknik und gesetzliche Vorgaben. Karlsruhe 2000 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [104] SCHMID-SCHMIEDER, V.: Vergleich der Leistungsfähigkeit von Biofilmverfahren bei Sanierungen bzw. Erweiterungen von kommunalen Kläranlagen. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [105] HAHN, H.H.; KRAUS, J.: Geruchsemissionen. Karlsruhe 2001 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [106] ANTUSCH, E.: Lokalisierung organischer Schadstoffemissionen durch Sichelhautuntersuchungen. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [107] OBERACKER, F.E.: Verwendung und Entsorgung arsenhaltiger Wasserwerkschlämme. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [108] HAHN, H.H.; KRAUS, J.: Bläh- und Schwimmschlamm. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [109] HITZLER, A.: Beurteilung und Optimierung von Sandwaschanlagen auf Kläranlagen. Karlsruhe 2002 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [110] KLINGEL, M.: Prozess-Simulation in der Abwasser- und Abfallbehandlung. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [111] SONG, Y.: Precipitation Chemistry of Calcium Phosphate for Phosphorous Recovery. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [112] KRAUS, J.: Herstellung von Leichtzuschlagstoffen aus Klärschlamm. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [113] ZHANG, P.: Herstellung und Charakterisierung und Wirksamkeit polymerer anorganischer Flockungsmittel. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [114] HAHN, H.H.; KRAUS, J.: Wertschöpfung durch Betriebsoptimierung. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [115] LUCAS, S.: Auftreten, Ursachen und Auswirkungen hoher Fremdwasserabflüsse – eine zeitliche und räumliche Analyse. Karlsruhe 2003 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [116] SCHWARZ, M.: Mikrobielle Kolmation von abwasserdurchsickerten Bodenkörpern: Nucleinsäuren zum Nachweis von Biomasse und Bioaktivität. Karlsruhe 2004 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).

- [117] HOLZ, A.: Immissionsorientierte Bilanzierung punktueller und diffuser Schwermetallfrachten. Karlsruhe 2004 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [118] HAHN, H.H.; KEGEBEIN, J.: Auf dem Weg zur Kläranlage von morgen. Karlsruhe 2004 (Universität Karlsruhe - Institutsverlag Siedlungswasserwirtschaft).
- [119] BUTZ, J.: Stoffstrombilanzen für Phosphor und sechs Schwermetalle am Beispiel des oberen Kraichbachs. Karlsruhe 2005 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [120] MAHMUTSPAHC, Z.: Projektfinanzierung – ein PPP Modell für internationale siedlungswasserwirtschaftliche Projekte. Karlsruhe 2005 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [121] HAHN, H.H.; FRIEDRICH, K.: Chemikalien in der Abwasserbehandlung – was haben wir dazugelernt? Karlsruhe 2005 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [122] KEGEBEIN, J.: Die Verwendung von Küchenabfallzerkleinerern (KAZ) aus abwasser- und abfallwirtschaftlicher Sicht. Karlsruhe 2006 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [123] HAHN, H.H.; HOFFMANN, E.; BLANK, A.: Abwasserproblemstoffe – Erfahrungen mit neuen Produkten und Technologien. Karlsruhe 2006 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [124] KPONGBEGNA, K.: Wasserver- und Entsorgung in der Stadt Lomé/Togo: Analysen, Beiträge und Konzepte. Karlsruhe 2006 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).
- [125] BEKKER, M.: Charakterisierung der anaeroben Abbaubarkeit von spezifischen organischen Stoffen. Karlsruhe 2007 (Verlag Siedlungswasserwirtschaft Karlsruhe).

Bestellanschrift:

Universität Karlsruhe (TH)
Institut für Wasser- und Gewässerentwicklung
Bereich Siedlungswasserwirtschaft
Forschungszentrum Umwelt
BIBLIOTHEK
D-76128 Karlsruhe
Tel. 0721/608 2457
Fax 0721/607 151