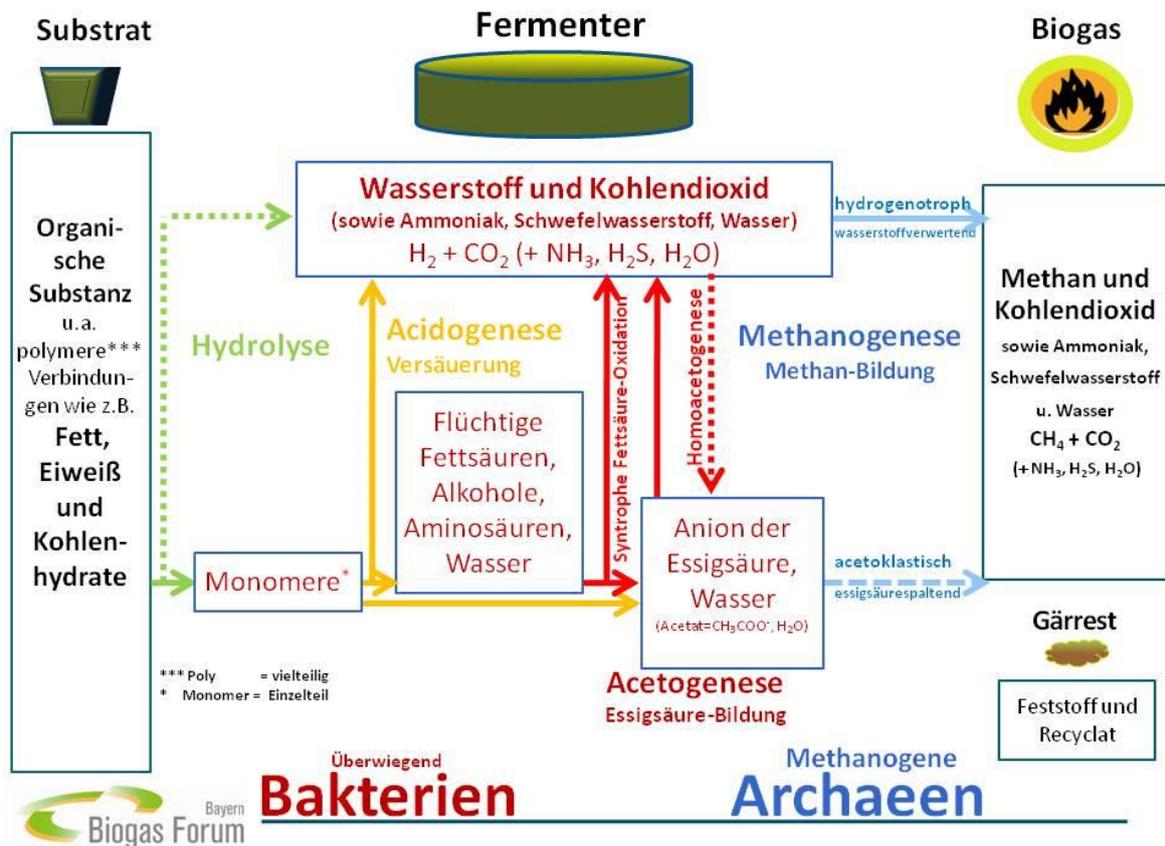


Prozessmodell Biogas



Nr. III – 3/2010

Zusammengestellt für die Arbeitsgruppe III (Prozessbiologie, -bewertung und Analytik) im „Biogas Forum Bayern“ von:



Dr. Doris Schieder

Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie



Dr. Andreas Gronauer, Dr. Michael Lebuhn, Kerstin Bayer

Institut für Landtechnik und Tierhaltung



Dr. Jürgen Beck, Georg Hiepp

Forschungszentrum für Erneuerbare Energien



Stefan Binder

Conpower Energie GmbH

INHALTSVERZEICHNIS

1	GRUNDLAGEN	6
1.1	Einsatzstoffe	6
1.2	Biogas-Prozess	8
1.2.1	Hydrolyse	9
1.2.2	Acidogenese	9
1.2.3	Acetogenese	9
1.2.4	Methanogenese	10
2	MIKROBIOLOGIE	11
2.1	Hydrolytisch-acidogene Mikroorganismen – Wer zuerst kommt malt zuerst	12
2.2	Syntrophe Bakterien – Substratumsetzungen unter Schwierigkeiten	12
2.3	Methanogene Archaeen – Spezialisten aus einer anderen Welt	15
3	SPEZIELLER ABBAU EINZELNER STOFFGRUPPEN	18
3.1	Kohlenhydratabbau (z.B. Zuckerrüben, Kartoffeln, CCM) - die schnelle Energielieferung	18
3.2	Proteinabbau (z.B. Klee gras, Grassilage, Roggen-GPS) - Energielieferanten mit Hindernissen	21
3.3	Fettabbau (z.B. Sonnenblumen) - methanreicheres Biogas, aber mit Vorsicht	24
3.4	Lignocelluloseabbau (z.B. Landschaftspflegematerial) - schwere Kost	26
4	MINERALSTOFFVERSORGUNG DER MIKROORGANISMEN	30
4.1	Mengenelemente	31
4.2	Spurenelemente	32
5	BIOGAS UND GÄRREST	33
6	LITERATUR	35
7	GLOSSAR	38

Zusammenfassung:

Der Biogas-Prozess ist in erster Linie ein **biologischer Prozess**, bei dem organische Substanz, d.h. Substrat in Abwesenheit von Sauerstoff, also **anaerob**, abgebaut wird.

Anaerobe Mikroorganismen kommen in der Natur überall dort vor, wo kein Sauerstoff zum Abbau von organischem Material vorhanden ist: Etwa am Grund von Gewässern oder in Sümpfen (Irrlichter sind entzündetes Biogas), im Pansen von Wiederkäuern und im Biogas-Prozess.

Beim Biogas-Prozess wird **Biogas** und **Gärrest** erzeugt. Das Biogas besteht hauptsächlich aus dem energiereichen **Methan** und aus **Kohlendioxid** sowie aus **Restgasen wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf**. Der Gärrest wird als organischer Dünger im Normalfall im natürlichen Stoffkreislauf eingesetzt.

Der **Abbau** des Substrates bzw. der organischen Substanz erfolgt durch verschiedene Mikroorganismen (**Bakterien und Archaeen**) in **Abhängigkeit voneinander**. Die Mineralisierung zu Methan erfolgt sehr effizient, da die Organismen anaerob relativ wenig Energie gewinnen können. Dementsprechend erfolgt der Abbau langsamer als in einer Kompostierung, die von vergleichsweise wenigen Organismen schneller durchgeführt wird. Bei der Kompostierung wird aber energiereiches Methan nicht in nutzbarem Maß gebildet, es wird dort also kein Primärenergieträger produziert.

Der Abbau des Substrats durch die Mikroorganismen im Biogas-Prozess wird in den Teilschritten **Hydrolyse, Versäuerung (Acidogenese), Essigsäurebildung (Acetogenese) und Methanbildung (Methanogenese)** vollzogen.

Die Mikroorganismen werden entsprechend ihrer Leistung in den einzelnen Abbauschritten als **hydrolytische-acidogene, acetogene, und methanogene Mikroorganismen** (Bakterien bzw. Archaeen) bezeichnet. Die Vielfalt der Mikroorganismen, das Wachstum und ihre Aktivität werden besonders durch die Gärtemperatur, den pH-Wert, das Nährstoffangebot, die Verweilzeit sowie durch weitere Faktoren beeinflusst.

In der verfahrenstechnischen Praxis wird der Biogas-Prozess, bei dem die Mikroorganismen die Vergärung durchführen in drei Temperaturbereiche eingeteilt. Den **thermophilen** Temperaturbereich, bei Temperaturen etwa zwischen 45 und 55°C, den **mesophilen** Temperaturbereich, bei Temperaturen etwa zwischen 30 und 44°C und den **psychrophilen** Temperaturbereich, der bei Temperaturen kleiner als 30°C abläuft.

Der Abbau des Gärsubstrats und die Produktion von Biogas erfolgt normalerweise bei **höheren Temperatur schneller**, weswegen die **Verweilzeit** des Substrats im Fermenter entsprechend **verringert** werden kann. Jedoch ist die **Vielfalt** der Organismen im thermophilen Temperaturbereich relativ gering, was den thermophilen Prozess, sensibler gegenüber Temperaturschwankungen macht. Im **mesophilen Temperaturbereich** herrscht eine **größere Vielfalt** von Mikroorganismen vor, weswegen der Prozess **stabiler** ist.

Der **pH-Wert** liegt im Optimum für **hydrolytisch-acidogene Bakterien** im Bereich von etwa **4,7 – 7,0**, für die **methanbildenden Archaeen** liegt das Optimum im Bereich von etwa **6,8 - 7,8**.

Der Abbau bzw. Umbau des organischen Materials erfolgt durch die Zusammenarbeit der verschiedenen Bakteriengruppen und Archaeen. Dabei werden große organische Moleküle zu immer kleineren, einfacheren Molekülen bis hin zu Methan und Kohlendioxid abgebaut.

In der ersten Stufe, der **Hydrolyse**, werden die großen organischen Moleküle aus den Gruppen der Kohlenhydrate, der Proteine, der Fette oder der Lignocellulosen mit Hilfe von Enzymen, die durch die Mikroorganismen erzeugt werden, in kleinere Bruchstücke wie Oligozucker (Kohlenhydrate), Oligopeptide (Proteine), Triglyzeride oder Lignin und Zucker zerlegt. Teilweise entstehen auch noch kleinere Bruchstücke wie Monozucker (z.B. Glucose), Aminosäuren (z.B. Alanin), Fettsäuren oder Glycerin.

Bei manchen Reaktionen wird bereits Wasserstoff und Kohlendioxid abgespalten bzw. gebildet. Wenn die Ausgangsprodukte viel Schwefel oder Stickstoff enthalten, (z.B. Proteine, in Gülle, Klee oder Gras) können bereits hier Schwefelwasserstoff oder Ammoniak gebildet werden. Lignin wird unter den anaeroben Bedingungen bereits in diesem Stadium nicht mehr wesentlich abgebaut. Es können lediglich die Monozucker aus der Lignocellulose weiter als Nahrung dienen.

Im nächsten Schritt, der **Versäuerung (Acidogenese)**, werden dann die einzelnen Zucker (Monozucker), Aminosäuren oder Fettsäuren durch hydrolytisch-acidogene Bakterien zu leichter flüchtigen Fettsäuren, wie Valeriansäure (C5) Buttersäure (C4), Propionsäure (C3), Milchsäure (C3), Essigsäure (C2) sowie zu Alkoholen und Wasser ab- bzw. umgebaut. Hydrolyse und Acidogenese werden zumeist durch einen Mikroorganismus direkt hintereinander durchgeführt. Verfahrenstechnisch lassen sich diese Schritte deswegen nicht trennen. Vor allem beim Schritt der Acidogenese werden wiederum Wasserstoff und Kohlendioxid sowie u.U. Schwefelwasserstoff und Ammoniak abgespalten bzw. erzeugt.

Im nächsten Schritt der **Essigsäurebildung (Acetogenese)** können die Bakterien die Reaktionsprodukte wie die Propion- oder Buttersäure nur noch mit wenig Energiegewinn für ihren eigenen Stoffwechsel in Essigsäure umwandeln. Die Fettsäuren aus der **Acidogenese** und der **Acetogenese** Stück für Stück abzubauen (syntrophe Fettsäureoxidation), ist jedoch sehr energiezehrend und es entstehen hierbei auch Wasserstoff und Essigsäure, die das System belasten.

Diesem Wasserstoff und der Essigsäure kommt eine Schlüsselrolle zu, denn nur wenn sehr wenig Wasserstoff und Essigsäure in der Lebensumgebung der Bakterien (geringer Wasserstoff- und Essigsäurepartialdruck bzw. Endproduktehemmung) vorhanden ist, können die Bakterien weiter die Fettsäuren um- bzw. abbauen.

Dass der Wasserstoff und die Essigsäure aus der Lebensumgebung der Bakterien entfernt werden, dafür sorgen die hydrogenotrophen (Wasserstoff verwertenden) und die acetoklastischen (essigsäurespaltenden), methanogenen Archaeen mit der **Methanbildung (Methanogenese)**.

Wasserstoff und Essigsäure dienen jeweils als **Nahrungsmittel für die methanogenen Archaeen**. Beim hydrogenotrophen, dem Wasserstoff verwertenden, Weg wird aus Wasserstoff und Kohlendioxid, Methan und Wasserdampf gebildet.

Beim acetoklastischen, essigsäurespaltenden, Weg wird aus Essigsäure und Wasserstoff Methan und Kohlendioxid gebildet.

Beim hydrogenotrophen Weg wird besonders viel Energie frei. Diese Energie brauchen die Bakterien in der Fettsäurespaltung wiederum, da diese Reaktion, wie dargestellt, energiezehrend ist. Da die methanogenen Archaeen diese Energie mit den Bakterien teilen und diese Verhaltensweise nahezu symbiotisch ist, nennt man die Fettsäure abbauenden Bakterien auch **syntroph (gemeinsam ernährend)**.

Durch das entstehende CO_2 bzw. das Carbonatpuffersystem ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) entsteht ein leicht alkalisches Milieu (**pH 6,8 - 7,8**). In dieser optimalen Lebensumgebung für die methanogenen Archaeen läuft die Methanogenese optimal ab.

Da die **syntrophen Bakterien** und die methanogenen Archaeen sich gemeinsam ernähren, findet man die beiden Partner auch meist in gemeinsamen Kolonien. Aufgrund dessen sollte man zu intensives Rühren im Fermenter vermeiden, da dies die zusammen arbeitenden Spezies trennen würde.

Alle erwähnten **Prozesse laufen** in einer Biogasanlage **gleichzeitig ab**, jedoch **nicht mit gleicher Geschwindigkeit**. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Biogasbildung kann je nach Bedingung und Zustand sehr verschieden sein. Speziell Cellulose und Hemicellulose aus der Lignocellulose, die in pflanzlichen Bestandteilen immer vorkommen, werden durch die Bakterien nur langsam hydrolysiert. Wenn große Mengen an leicht abbaubaren Verbindungen zugeführt werden, kann die Methanbildung zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden.

Aus den verschiedenen Bestandteilen der Substrate, wie Kohlenhydrate, Proteine, Fette und Lignocellulose kann von den Mikroorganismen **unterschiedlich viel Methan pro Masseinheit erzeugt** werden. Kohlenhydrate liefern Biogase mit einem Methananteil von 50 %, wohingegen reine Fette und Proteine einen höheren Methananteil und damit ein energiereicheres Biogas liefern. Eine Abschätzung der Biogaserträge aus den verschiedenen Einsatzstoffen kann mit Hilfe des [Biogasrechners](#) der LfL vorgenommen werden.

Insgesamt sollte man darauf achten, dass **der Fermenter nicht überfüttert** wird, da sonst die hydrolytisch-acidogenen Bakterien zu schnell **zu viel Säuren** produzieren, was den pH-Wert auf einen für die methanbildenden Archaeen zu tiefen Wert absenkt und den Prozess nach dem Erschöpfen des Puffervermögens völlig zum Erliegen bringen kann. (Der Fermenter ist dann „umgekippt“).

Bestimmte Stoffe wie Schwefelwasserstoff oder Ammoniak aus den protein- und fettreichen Substraten sind, wenn sie nicht zur Neubildung mikrobieller Substanz verwertet werden können, in höheren Konzentrationen für die am Abbau beteiligten Mikroorganismen **toxisch**. An hohe Ammonium/Ammoniak-Konzentrationen können die Mikroorganismen sich nur langsam gewöhnen. Zu beachten ist auch, dass es bei der thermophilen Vergärung

stickstoffreicher Substrate eher zur Bildung von toxischem Ammoniak (NH_3) kommt, als bei der mesophilen Vergärung, was den Prozess bereits bei geringen Raumbelastungen hemmen kann.

Desinfektionsmittel und gewisse Antibiotika z. B. in Gülle können ebenfalls zu **Wachstumsbeeinträchtigungen** führen. Im Falle von Wachstumsstörungen muss normalerweise die **Fütterung vorübergehend ausgesetzt** werden.

Aber nicht nur **Hemmstoffe** können den Biogas-Prozess negativ beeinflussen. Die im Biogas-Prozess beteiligten Mikroorganismen benötigen neben den **Makro- oder Hauptnährstoffen**, aus den Kohlenhydraten, Proteinen und Fetten, auch **Spurennährstoffe** wie Mineralstoffe und Vitamine.

Zu den **Makronährstoffen** zählen Kohlenstoff (C), Stickstoff (N), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Phosphor (P), Natrium (Na), Kalium (K), Chlor (Cl) und Schwefel (S). Phosphat ist hier zum Beispiel essentiell für das Transfersystem NADP und ATP. Die Makronährstoffe sind vor allem für den **Aufbau von Zellsubstanz** verantwortlich.

Bestimmte Mikronährstoffe sind für die Mikroorganismen **lebensnotwendig**. Essentielle Spurenelemente sind Nickel (Ni), Cobalt (Co), Molybdän (Mo), Eisen (Fe) und Selen (Se). Für eine Reihe von Bakterien ist zusätzlich z.B. Zink (Zn), Kupfer (Cu) und Mangan (Mn) von Bedeutung. Die Mikronährstoffe sind, als **Bausteine von Enzymen oder Coenzymen** notwendig, um die Stoffwechselprozesse durchzuführen.

Der **Gärrest** besteht üblicherweise, wenn die Prozesskette insgesamt effizient als Mineralisierung funktioniert, aus relativ **schwer abbaubarem organischem Material** (z.B. schwer abbaubare Lignocellulosefraktionen) und **anorganischen Rückständen** (v.a. Düngesalzen). Wegen der **höheren Anteile an Stickstoff, Phosphat und Kalium nach der Gärung** ist er **gut als landwirtschaftlicher Dünger** geeignet und vermag auf Grund seiner nun hohen Anteile mineralisierter und damit leicht verfügbarer Pflanzennährstoffe im Vergleich zu nicht anaerob behandelten Wirtschaftsdüngern wesentlich besser Mineraldünger zu ersetzen.

Prozessmodell Biogas

1 Grundlagen

Der Biogas-Prozess ist ein gesteuerter mikrobieller Abbau von organischer Substanz aus nachwachsenden Rohstoffen, Gülle, Festmist und Bioabfällen. Er dient zur Produktion von Methan, das als Primärenergieträger in Motoren verbrannt werden kann, um dabei Strom- und Wärme zu erzeugen. Der Prozess läuft in seiner ersten Phase unter aeroben, danach aber unter anaeroben Bedingungen ab. Den anaeroben Abbau, also den Abbau unter Luft- bzw. Sauerstoffabschluss, nennt man Vergärung.

1.1 Einsatzstoffe

In den rund 1.400 Biogasanlagen in Bayern werden überwiegend nachwachsende Rohstoffe (NawaRo) und Wirtschaftsdünger eingesetzt. Der Anteil der Anlagen, die Gülle und Festmist einsetzen, ist mit der zweiten Novelle des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG, 2009) gestiegen. Etwa 10 % der Biogasanlagen setzen Bioabfälle als Kofermentate ein, lediglich 1 % der Anlagen werden nur mit Einsatzstoffen im Sinne der Bioabfallverordnung betrieben (Röhling, 2008).

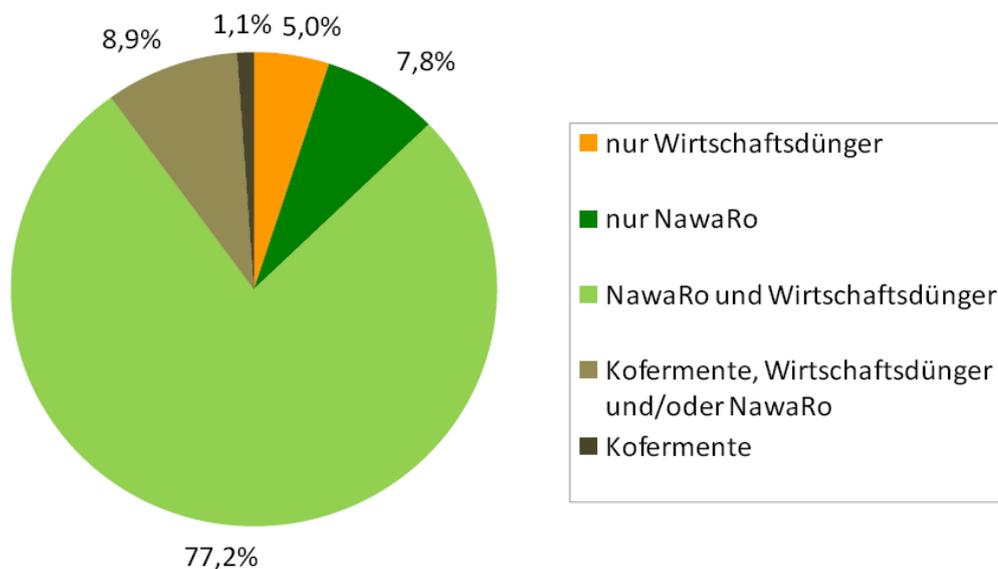


Abb. 1: Substrateinsatz in den Biogasanlagen (Röhling, 2008)

Im Jahr 2007 wurden in Bayern nachwachsenden Rohstoffe für die Biogasproduktion auf einer Fläche von 102.000 ha angebaut, was in etwa 3,2 % der gesamten landwirtschaftlichen Nutzfläche Bayerns entspricht. Das dafür genutzte Ackerland band 4,2 % der gesamten Ackerfläche Bayerns.

Die in 2007 eingesetzten NawaRo bestanden zu 60 % aus Mais in Form von Maissilage. Darüber hinaus wurden Getreide, Grassilage, Ganzpflanzensilage (GPS), Sonnenblumen, Sudangras, Hirse und andere NawaRos verwendet (Abb. 2).

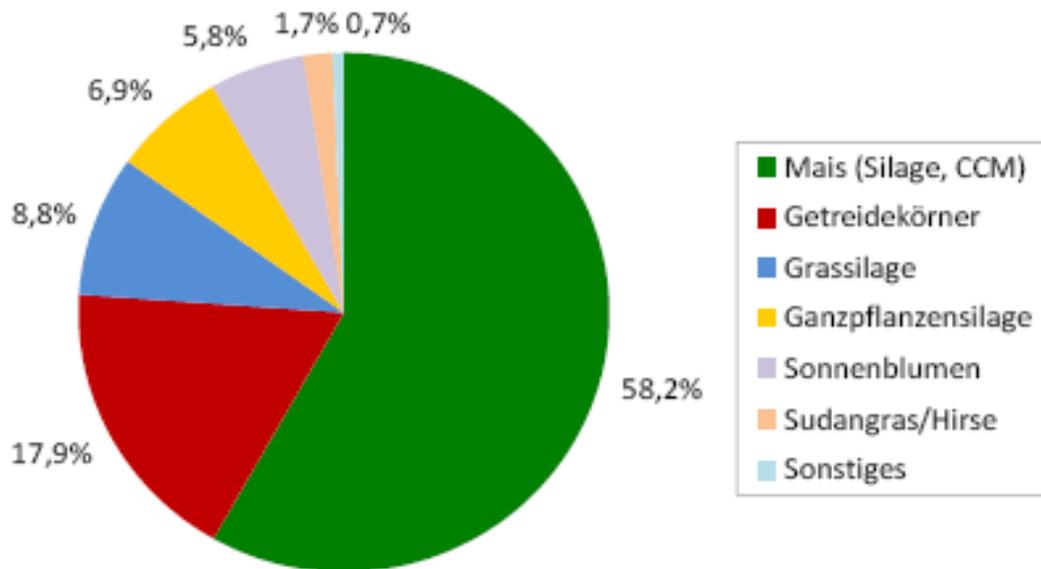


Abb. 2: Einsatzhäufigkeit der nachwachsenden Rohstoffe (2007) (Röhling, 2008)

Als Wirtschaftsdünger wurde 2007 überwiegend Rindergülle mit 76 % gegenüber allen eingesetzten Wirtschaftsdüngern verwendet. Dies entsprach 2007 5,4 % des gesamten Wirtschaftsdüngeranfalls von Rindern in Bayern. Die anderen eingesetzten Wirtschaftsdünger stammen beispielsweise von Schweinen und Geflügel.

Bei den einzelnen Einsatzstoffen kann man durch eine Weender Analyse bereits feststellen, dass sich die Substrate in ihren Anteilen an Fett, Protein und Kohlenhydraten unterscheiden (Tab. 1). Diese Anteile sind neben dem Gehalt an Lignocellulose und der Artenzusammensetzung, der im Biogas-Prozess vorhandenen Mikroorganismen besonders relevant für die erfolgreiche Vergärung im Biogas-Prozess.

Tab. 1: Fett, Protein und Kohlenhydrate (% in Trockenmasse) der am häufigsten, eingesetzten Substrate

Futterart	TM [%]	Energie MJ ME/ 1kg TM	Rohfett [%]	Rohprotein [%]	Kohlenhydrate [%]	Rohfaser [%]	Quelle
Maissilage Teigreife	30,0	10,67	2,8	8,4	28,0	20,5	Gruber Futterwerttabelle Nr.2205
CCM	60,0	12,78	4,3	10,0	63,1	5,3	Gruber Futterwerttabelle Nr.5225
Grassilage	35,0	9,82	4,0	18,0	2,5	22,4	Gruber Futterwerttabelle Nr. 2014
GPS (Roggen)	25,0	10,62	4,5	15,0	0,2	26,0	Gruber Futterwerttabelle Nr. 2164
Sonnenblumen Hauptfrucht	25,3	4,30	6,3	13,8	<0,1	33,0	Sticksei (2010)
Sudangras/Hirse	35,0	8,91	3,2	10,0	1,0	29,4	Gruber Futterwerttabelle Nr. 1885

1.2 Biogas-Prozess

Die Vergärung organischer Substanz zu Biogas verläuft stufenweise anaerob (ohne Zutritt von Luft-Sauerstoff) in mehreren Fermentationsschritten. Dabei bauen viele verschiedene Bakterien und Archaeen in Abhängigkeit voneinander die organische Substanz ab. Die anaeroben Bedingungen ermöglichen ihnen, nur etwa ein siebtel der Energie zu gewinnen, die aerob (mit Sauerstoff, Atmung) zur Verfügung steht. Im anaeroben Bereich müssen daher die Bakterien und Archaeen mit wenig Energie auskommen. Im Vergleich zur aeroben Umsetzung ist dieser Umsetzungsprozess extrem energieeffizient (Schink, 1997; 2006).

Dagegen erfolgt der aerobe Abbau organischer Substanz (Atmung, z.B. belüftete Partien bei der Kompostierung) im Wesentlichen durch Pilze, Protozoen (kleinste Tiere) und Bakterien. Aerob arbeiten wesentlich weniger Organismen in der Abbaukette zusammen, und sie sind auch nicht so strikt wie die anaeroben aufeinander angewiesen. Der einzelne Organismus kann sehr viel mehr Energie gewinnen und der Abbau verläuft wesentlich schneller. Es entsteht dabei aber kein nutzbarer Energieträger, wie etwa Methan im Biogas. Die nicht in Biomasse umgesetzte Energie geht als Wärme und CO_2 (Kohlendioxid) sowie über Wasserdampf verloren.

Vor einer genaueren Betrachtung des Biogas-Prozesses wird zunächst ein einfaches, übersichtliches Modell vorgestellt (Abb. 3). Der Biogas-Prozess wird in vier Reaktionsabschnitte unterteilt, die Hydrolyse (Zerlegung der organischen Substanz in kleinere Bestandteile unter Einsatz von Wasser), die Acidogenese (Versäuerung bzw. Säurebildung), die Acetogenese (Essigsäure-Bildung) und die Methanogenese (Methan-Bildung). In einer im Durchfluss betriebenen Biogasanlage laufen diese vier Abschnitte gleichzeitig ab.

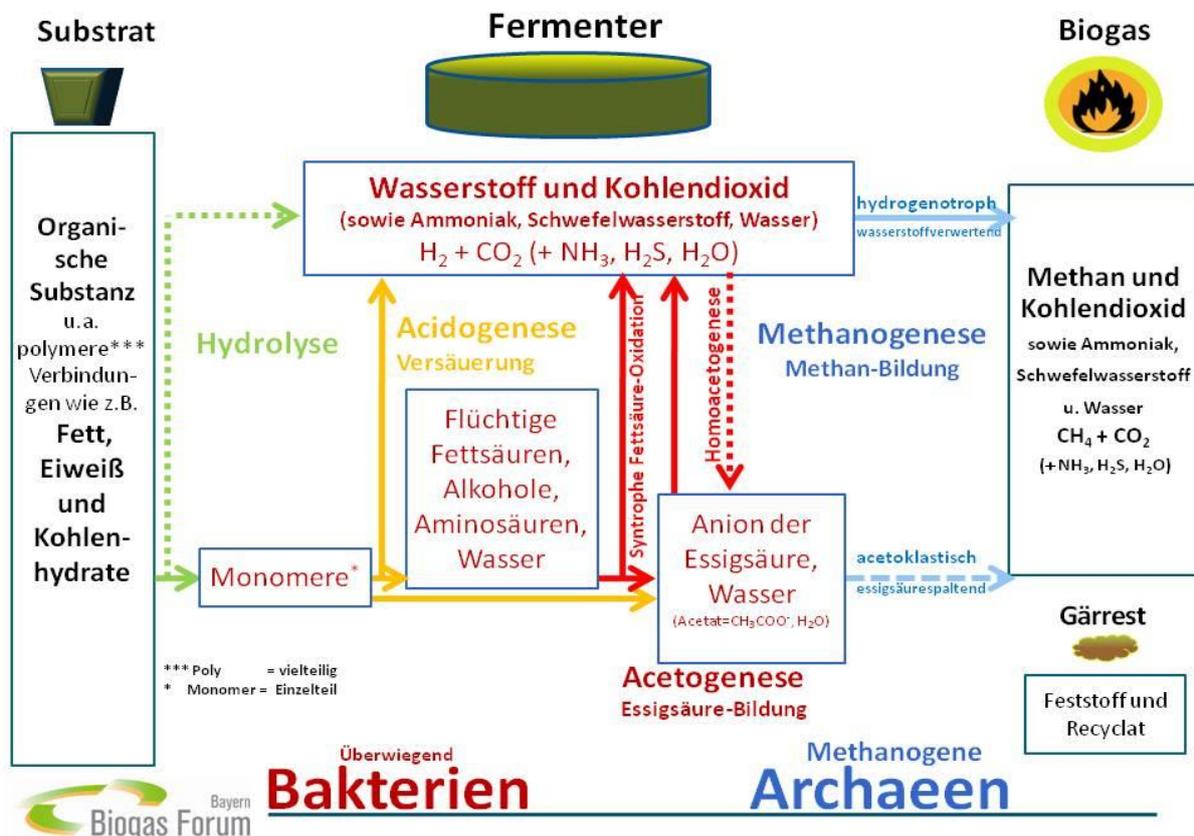


Abb. 3: Flussschema des Biogas-Prozesses

1.2.1 Hydrolyse

Im ersten Schritt, der sogenannten Hydrolyse (chemisch: Spaltung von Molekülen unter Reaktion mit Wasser), zerlegen vor allem Bakterien komplexe Makromoleküle aus Kohlenhydraten (z.B. Stärke), Fetten und Proteinen mit Hilfe von Enzymen. Dabei entstehen vor allem kürzere Spaltprodukte (Oligomere, Monomere) wie Zucker, Aminosäuren und Fettsäuren.

Es ist zu beachten, dass die strenge chemische Definition der Hydrolyse sich nicht mit dem verfahrenstechnischen Begriff einer Hydrolyse als Prozessschritt im Anlagenbetrieb deckt. Bei der biochemischen, hydrolytischen Umsetzung werden praktisch keine Säuren und kein Gas gebildet. Bei der „Hydrolysephase“ von Biogasanlagen entsteht das sogenannte Hydrolysegas aus Wasserstoff (H_2) und Kohlendioxid (CO_2) sowie der wesentliche Teil der organischen Säuren und Alkohole. Diese „Hydrolysephase“ beinhaltet damit den größten Teil der Acidogenese.

1.2.2 Acidogenese

In der Versäuerungsphase (Acidogenese) entstehen aus den Hydrolyseprodukten (vor allem aus den Zuckern, Fetten und Proteinen) Wasserstoff, Kohlendioxid, Alkohole und Fettsäuren.

Beim Einsatz von veresterten Ölen/Fetten (z.B. Rapsöl) und proteinreichen Substraten (z.B. Kleegras) ist zu beachten, dass aus den darin enthaltenen Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff (H_2S) und aus Stickstoffverbindungen Ammoniak (NH_3) entstehen, die für Mensch, Umwelt und den Prozess toxisch werden können.

Ein verstärktes Auftreten von Propionsäure (C3-Verbindung), Isobuttersäure (C4-Verbindung), Isovaleriansäure (C5-Verbindung), Capronsäure (C6-Verbindung) und Oenanthsäure (C7-Verbindung) ist ein Indikator für einen instabilen Prozess, in dem die folgenden Schritte der Acetogenese und der Methanogenese nicht effizient ablaufen.

1.2.3 Acetogenese

Bei der Essigsäurebildung (Acetogenese) werden die Produkte der Acidogenese weiter in kleinere Moleküle umgesetzt. Es entstehen vor allem Essigsäure (Acetat = Anion der Essigsäure), Wasserstoff und Kohlendioxid. Acetogene bzw. syntrophe Bakterien (s. 2. Mikrobiologie) bauen die Fettsäuren, z.B. durch Oxidation oder komplexere Reaktionen, weiter ab.

Die Umsetzung der Fettsäuren ist allerdings problematisch, da sie einen Einsatz von Energie erfordert. Nur wenn die Endprodukte durch weitere Umsetzung durch die „Nachfolger“ (die methanogenen Archaeen, s. unten), aus dem Reaktionsgleichgewicht gebracht werden, werden die sonst in umgekehrter Richtung verlaufenden Reaktionen möglich. Fettsäureabbauende sowie acetogene Bakterien und methanogene Archaeen sind also notwendigerweise aufeinander angewiesen. Diese strikte, an Symbiose grenzende Abhängigkeit wird „Syntrophie“ genannt.

Bei höherer Temperatur und geringerem Druck wird der „Energieberg“ auch niedriger, die Umsetzungen werden also im thermophilen Temperaturbereich (s. 2. Mikrobiologie) effizienter.

2 Mikrobiologie

Beim Biogas-Prozess handelt es sich in erster Linie um mikrobiologische Umsetzungen, wengleich auch mechanische und chemische Prozesse ablaufen. Den Prozess vollziehen unterschiedliche Arten von Mikroorganismen, vor allem Bakterien und Archaeen leisten den Substratabbau und die Umsetzung der organischen Stoffe.

Die Mikroorganismen werden entsprechend ihrer Leistung in den einzelnen Abbauschritten als hydrolytische, acidogene, acetogene und methanogene Mikroorganismen (Bakterien bzw. Archaeen) bezeichnet.

Die Vielfalt der Mikroorganismen, deren Wachstum und Aktivität werden insbesondere durch die Gärtemperatur, den pH-Wert und das Nährstoffangebot sowie weitere Faktoren beeinflusst.

Hinsichtlich der Gärtemperatur werden drei Thermiestufen mit überlappenden Bereichen unterschieden:

- Thermophile Thermiestufe (Temperaturen etwa 45-55°C).
- Mesophile Thermiestufe (Temperaturen etwa 30-45°C) und
- Psychrophile Thermiestufe (Temperaturen kleiner ca. 25°C)

Typischerweise erfolgen der Abbau des Gärsubstrats sowie die Produktion von Biogas bei einer höheren Temperatur schneller, weswegen die Verweilzeit des Substrats im Fermenter entsprechend verringert werden kann. Zu beachten ist aber, dass es bei der thermophilen Vergärung stickstoffreicherer Substrate eher zur Bildung von toxischem Ammoniak (NH_3) kommt, das den Prozess hemmen kann.

Gleichzeitig reagieren thermophile Gärprozesse sehr sensibel auf Temperaturschwankungen und andere Änderungen der Umweltbedingungen. In thermophilen Reaktoren herrscht normalerweise eine geringere Vielfalt an Mikroorganismen (geringere mikrobielle Diversität) vor, wobei bei den methanogenen Archaeen (siehe 2.3) Vertreter der Ordnung *Methanobacteriales* (hydrogenotroph) dominieren.

Der mesophile Prozess erlaubt einer größeren Vielfalt an Mikroorganismen aktiv zu werden, was den Prozess stabiler macht. Wenn einzelne Mikroorganismen, z. B. auf Grund einer Änderung ihrer Lebensbedingungen ausfallen, können andere mit gleicher Leistung die Aufgabe leichter übernehmen. Im mesophilen Prozess sind Vertreter der methanogenen Ordnungen *Methanosarcinales* (acetoklastisch und hydrogenotroph) *Methanomicrobiales* und *Methanobacteriales* (beide hydrogenotroph) zahlenmäßig ausgewogener zu finden.

Der psychrophile Prozess wird aufgrund der langsamen Umsetzung in der Praxis nicht angestrebt.

Der pH-Wert liegt im Optimum für die im Folgenden näher beschriebenen hydrolytischen und acidogenen Bakterien im Bereich von etwa 4,7 – 7,0. Für die methanbildenden Archaeen liegt das Optimum im Bereich von etwa 6,8 - 7,8.

2.1 Hydrolytisch-acidogene Mikroorganismen – Wer zuerst kommt malt zuerst

Es gibt viele verschiedene Mikroorganismen, die die zum Substratabbau erforderlichen hydrolytischen bzw. acidogenen Prozesse durchführen können. Vorwiegend sind es Bakterien.

Hydrolytisch-acidogene Mikroorganismen zersetzen unter Einsatz von Wasser Fette, Zuckerverbindungen oder Proteine mit Hilfe von Enzymen, wie Lipasen, Amylasen oder Proteasen. Typischerweise wachsen sie deutlich schneller als syntrophe Bakterien und methanogene Archaeen.

Für die Biogasproduktion aus NawaRo sind die cellulolytischen (Cellulose spaltenden) Bakterien, die die ersten Schritte des Abbaus der Lignocellulose-Komplexe in der pflanzlichen Biomasse durchführen, von besonderem Interesse. Hier sind offenbar manche Arten der Clostridien (Abb. 4) besonders effizient (Lynd et al., 2002).

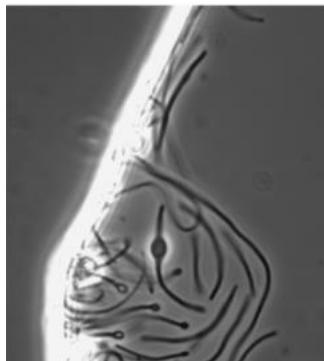


Abb. 4: *Clostridium thermocellum* Zellen an Cellulose-Faser

(Foto: W. Schwarz, Lehrstuhl für Mikrobiologie, TUM)

Hydrolyse und Acidogenese sind meist nicht klar zu trennen, da sie typischerweise gemeinsam im Stoffwechsel der „Hydrolysierer“ ablaufen - das heißt, dass sich bereits organische Säuren in den Hydrolyseprodukten finden.

Die Acidogenese kann bei den Bakterien über unterschiedliche Stoffwechselwege ablaufen. Das Spektrum der gebildeten Säuren hängt dabei stark vom pH-Wert, den aktuellen Gehalten an längerkettigen Kohlenstoffverbindungen (insbesondere Fettsäuren) und anderen Faktoren ab.

Eine detailliertere Ausführung zu den Mikroorganismen, die die Prozesse durchführen, findet sich in der LfL-[Schriftenreihe](#) 12/2009 (Bauer et al., 2009).

2.2 Syntrophe Bakterien – Substratumsetzungen unter Schwierigkeiten

Syntrophe Bakterien sind strikt anaerob, schwer kultivierbar und daher kaum erforscht. Ihren Namen haben sie daher, weil sie nur in Gesellschaft mit anderen Mikroorganismen wachsen können, auf deren Stoffwechselleistungen sie angewiesen sind. Die Reaktionen, die sie durchführen, erfordern den Einsatz von Energie, der aus der nachfolgenden Reaktion, hier der Methanogenese, gespendet wird. Sie leben damit an der Grenze thermodynamisch

möglicher Energiegewinnung und wachsen daher typischerweise nur langsam. Beispielsweise ist der energiezehrende Fettsäureabbau bei der Acetogenese durch die syntrophen Fettsäure-Oxidierer ohne Abbau der Produkte durch die methanogenen Archaeen nicht möglich:

Methanogene Archaeen können im Wesentlichen nur Kohlenstoffverbindungen mit einem C-Atom (C_1 -Verbindungen, z.B. CO_2 , Ameisensäure) und Wasserstoff oder Acetat (C_2 -Verbindung) verwerten. Produkte der vorhergehenden Prozesse mit mehr als 2 C-Atomen müssen für die Methanogenen oxidiert und „mundgerecht“ zerkleinert werden. Diese energiezehrenden Reaktionen übernehmen die syntrophen Bakterien.

Nun fallen bei der Oxidation von Fettsäuren zu Essigsäure und C_1 -Verbindungen durch syntrophe Bakterien Elektronen an („Reduktionsäquivalente“), die entsorgt werden müssen. Wegen des Mangels an geeigneteren Elektronenakzeptoren als H^+ in landwirtschaftlichen Biogasreaktoren ist dies praktisch nur über die Bildung von energiereichem Wasserstoff möglich. Ein alternativer, längerfristiger Zusatz von Sulfat oder Nitrat (als Elektronenakzeptor) würde die Methanogenese unterdrücken und ist deshalb normalerweise nicht anzuraten.

Da Wasserstoff in Wasser kaum löslich ist, würde sich ohne dessen Weiterverwertung in unmittelbarer Nähe der Syntrophen schnell eine hohe H_2 -Konzentration ausbilden, die die Reaktion thermodynamisch unmöglich macht (Endproduktthemmung). Bei einem Entweichen von H_2 aus dem System wäre die Energie für die Mikroorganismengemeinschaft im Fermenter verloren. Die energiezehrende Fettsäureoxidation wird aber möglich, wenn H_2 (gleiches gilt auch für Acetat) aus dem Gleichgewicht entzogen, also weiter umgesetzt wird. Diese Funktion erfüllen die hydrogenotrophen (bzw. die acetoklastischen) methanogenen Archaeen unter Energiegewinn (Tab. 2), den sie mit den syntrophen Bakterien „teilen“.

Syntrophe Bakterien und hydrogenotrophe methanogene Archaeen wachsen daher typischerweise sehr eng zusammen (Abb. 5). Man spricht hier von „Inter-Species-Elektronentransfer“, da die Elektronen (hier in Form des Wasserstoffs; Schink, 1997) zwischen diesen sehr unterschiedlichen Mikroorganismen übertragen werden. Syntrophe und hydrogenotrophe Methanogene leben dabei nicht weiter als wenige Mikrometer (ca. eine Bakterienlänge) von einander entfernt (Abb. 5). Um diese Nahrungskette nicht zu stören, sollten keine hohen Scherkräfte ausgeübt werden, wie sie z.B. bei intensivem Rühren auftreten. Ob der Elektronentransfer auch anders erfolgen kann, ist noch umstritten.

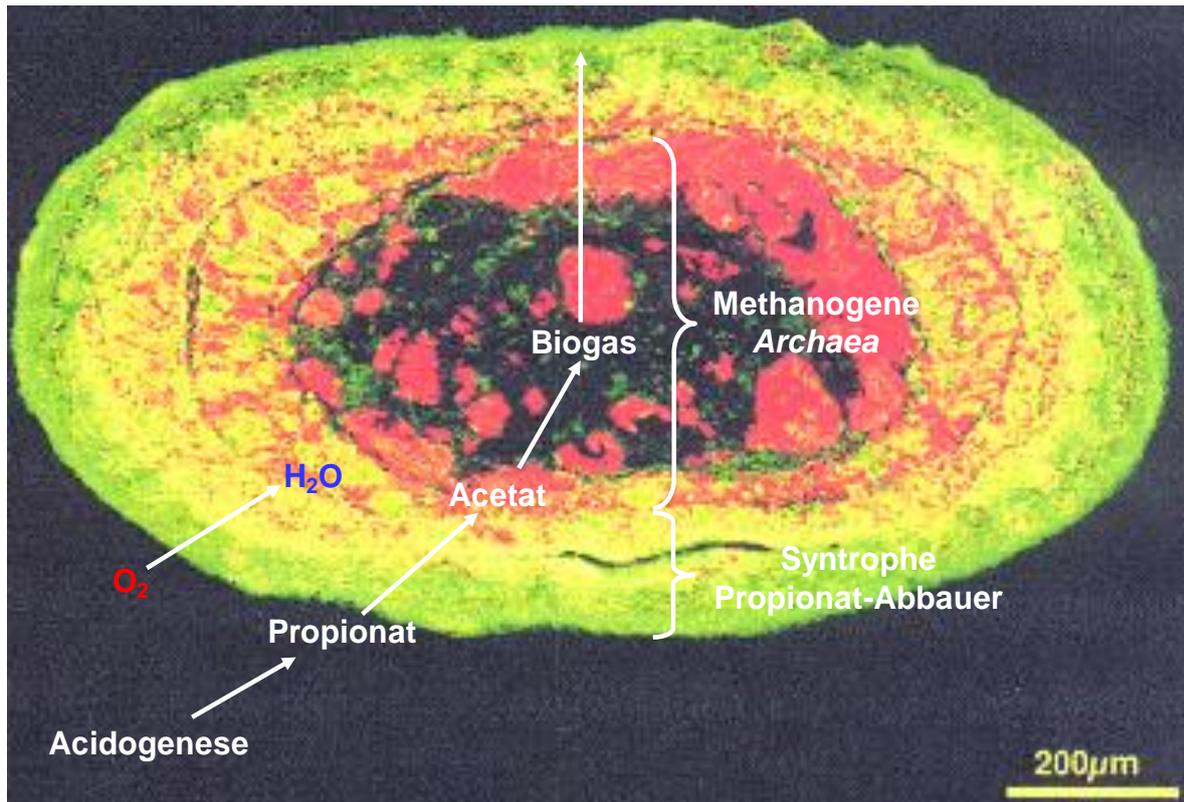


Abb. 5: Schnitt durch ein Belebtschlamm-Granulum: Eng aneinander lebende Bakterien (grün-gelb) und Archaeen (rot-orange) (verändert nach Sekiguchi et al., 1999)

Bei höherer Raumbelastung und höherer Temperatur domiert in Biogasanlagen der hydrogenotrophe (Wasserstoff verwertende) Weg der Methanbildung (Bauer et al., 2008; Krause et al., 2008; Leubhn et al., 2009). Eine Trennung dieser syntrophen Lebensgemeinschaft z.B. durch zu schnelles und häufiges Rühren kann wegen der erforderlichen Nähe der syntrophen und hydrogenotrophen Methanogenen schädlich für den Biogas-Prozess werden.

Allerdings müssen auch neue Angriffsflächen für den anfänglichen Substratabbau durch die Bakterien geschaffen werden. Daher sollten Rührwerke in Biogasreaktoren im Normalbetrieb langsam laufen und Geschwindigkeit und Rührintervall an das Substrat angepasst sein. Das Substrat sollte so zerkleinert werden, dass eine möglichst große Angriffsfläche für die Bakterien geboten wird. Es sollte aber nicht so schnell gerührt werden, dass die aufeinander angewiesene Lebensgemeinschaft auseinander gerissen wird.

Syntrophe Bakterien sind (ähnlich wie methanogene Archaeen) praktisch überall zu finden. Sie sind typischerweise zur Bildung resistenter Überdauerungsformen (z.B. Sporen) fähig, können aber nur im anaeroben Milieu aktiv werden. Fettsäure-oxidierende Bakterien können aus sehr verschiedenen Verwandtschaften kommen. Als Beispiele seien Vertreter der Gattungen *Syntrophomonas*, *Syntrophobacter*, *Syntrophospora*, *Syntrophus*, *Propionibacter*, *Sporotomaculum*, *Pelotomaculum*, *Thermoanaerobium*, *Pelobacter* und *Smithella* genannt, aber auch in der Gattung *Clostridium* und bei den δ -*Proteobacteria* finden sich Syntrophe.

2.3 Methanogene Archaeen – Spezialisten aus einer anderen Welt

Zu einer nennenswerten Bildung von Methan sind nur bestimmte Archaeen fähig, sie sind damit einzigartig in der Natur. Methanogene Archaeen können im Wesentlichen nur Kohlenstoffverbindungen mit einem C-Atom (C_1 -Verbindungen, z.B. CO_2 , Ameisensäure) und Wasserstoff oder Acetat (C_2 -Verbindung) verwerten. Entsprechend ihrer Nahrung bzw. Ernährungsweise werden sie als hydrogenotroph (Wasserstoff verwertend) oder acetoklastisch (Essigsäure spaltend) bezeichnet.

Archaeen sind einzellige Anaerobier, die früher wegen ihres Aussehens den Bakterien zugeordnet wurden. Heutzutage sind sie aber neben den *Eukaryota* (Organismen mit typischen Zellkernen: Tiere, Pflanzen, Pilze) und *Bacteria* (den eigentlichen Bakterien) als die eigenständige Domäne „*Archaea*“ des Lebens anerkannt.

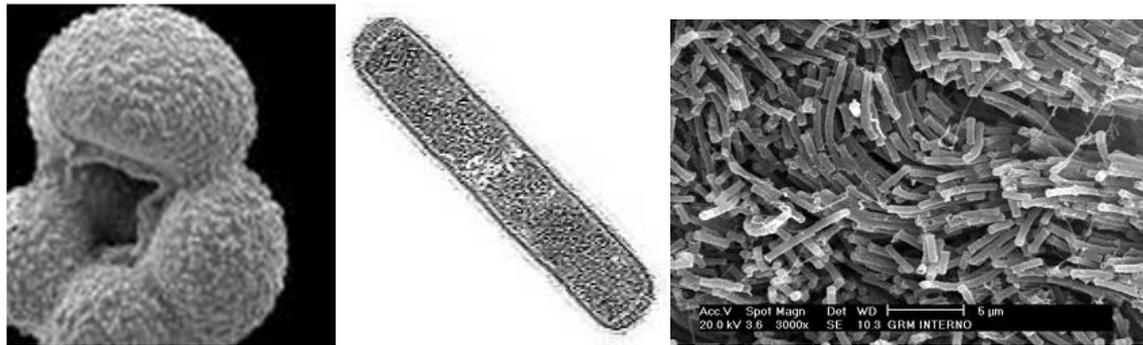
Archaeen wurden zunächst bei der Untersuchung extremer Lebensräume gefunden, daher stammt auch der Name "Extremophile". Sie wurden in stark sauren (acidophile Archaeen) sowie basischen (alkaliphile Archaeen) Umgebungen nachgewiesen, in stark salzhaltigen Gebieten (halophile Archaeen) sowie in Regionen mit Dauerfrost und Umgebungen, die über $100^\circ C$ heiß sind. Gemäß neueren Untersuchungen kommen sie praktisch überall (ubiquitär) vor und können im anaeroben Milieu Aktivität entfalten. Meeressedimente und Böden, ozeanische und terrestrische vulkanische Gebiete, Salzseen, Sümpfe, Tundren, Moore, Reisfelder, Verdauungstrakte von Mensch und Tier (z.B. Wiederkäuer-Pansen) sowie Biogasanlagen sind typische Lebensräume von Archaeen.

Methanogene Archaeen sind innerhalb der *Euryarchaeota* („echte Archaeen“) in den Klassen *Methanomicrobia*, *Methanobacteria*, *Methanococci* und *Methanopyri* zu finden. Eine kleine Auswahl kultivierter, bei der Deutschen Stammsammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen hinterlegter Stämme ist in Tab. 3 aufgelistet. In Abb. 6 ist eine Auswahl verschiedener Vertreter von Methanogenen dargestellt.

Vertreter der *Methanococci* und *Methanopyri* konnten bisher in Biogasanlagen noch nicht nachgewiesen werden, aus aktuellen Arbeiten der LfL geht hervor, dass in Biogasanlagen methanogene Vertreter von zumindest zwei noch nicht beschriebenen Klassen der Archaeen vorkommen können (Lebuhn et al., 2009).

In Biogasanlagen produzieren methanogene Archaeen im Normalfall bei einem pH-Wert von 6,8 - 7,5 am meisten Biogas. Im Gegensatz zu hydrolytischen und acidogenen Bakterien schaffen Archaeen ein eher alkalisches Milieu. Dies geschieht einerseits direkt durch die Verwertung von Essigsäure (acetoklastische Methanogenese, Abb. 3, Tab. 2), da das entstehende CO_2 sich teilweise im Fermenter löst und Carbonat-Pufferkapazität schafft, während CH_4 entweicht. Andererseits machen sie den Fermenterinhalt indirekt mit Hilfe der syntrophen Bakterien basischer, indem sie den Wasserstoff weiter verwerten (Tab. 2), den die syntrophen Bakterien beim Säureabbau produzieren (2.2).

Dieser Effekt ist bei zweistufig-zweiphasig betriebenen Fermentern deutlich zu erkennen. Im 2-phasigen Betrieb ist die erste Stufe/Phase (Hydrolyse und Acidogenese) deutlich saurer (gewöhnlich pH 4,7 – 6,5) als die zweite Stufe/Phase (Acetogenese und Methanogenese, etwa pH 7,5 – 8,5).



Methanosarcina sp.,
Spiegel, 2009

Methanothermus sp.,
Universität Gießen,
2009

Methanosaeta sp.,
Sanz et al., 2009

Abb. 6: Mikroskopische Aufnahmen von unterschiedlichen methanogenen Archaeen

Tab. 3: Unterschiedliche methanogene Archaeen der DSMZ (2008), ihr methanogener Stoffwechsel und ihre Herkunft

Spezies	Stoffwechsel*	Herkunft
<i>Methanosaeta concilii</i>	A	mesophiler Biogasreaktor
<i>Methanosaeta thermophila</i>	A	thermophiler Biogasreaktor
<i>Methanosarcina mazei</i>	H+A	anaerobes Sediment
<i>Methanomicrobium mobile</i>	H	Pansen
<i>Methanoculleus bourgensis</i>	H	Klärschlamm
<i>Methanocorpusculum aggregans</i>	H	Klärschlamm
<i>Methanothermobacter wolfeii</i>	H	Flussschlamm

*A: acetoklastisch; H: hydrogenotroph;

Aus entsprechenden Untersuchungen der LfL geht hervor, dass sich die Zusammensetzung der methanogenen Lebensgemeinschaft abhängig von Fermenterbetrieb und -zustand stark ändert (Bauer et al., 2008; Lebuhn et al., 2008a; 2009). Nur bei niedriger organischer Raumbelastung (lange Verweilzeit im Fermenter) wurden acetoklastische Methanogene (Vertreter der Familien *Methanosaetaceae* und *Methanosarcinaceae*, vgl. Tab. 3) relativ häufig gefunden. Die relativ lange Verweilzeit des Substrats im Fermenter ermöglicht, dass die acetoklastischen Methanogenen trotz ihres relativ langsamen Wachstums (geringerer Energiegewinn bei der Essigsäurespaltung, Tab. 2) nicht ausgedünnt werden.

Eine Ursache für das verstärkte Auftreten der Methanosaeten bei längerer Verweilzeit kann ihre hohe Affinität (Bindungsfähigkeit) zum Substrat Acetat sein, die sie gegenüber den Methanosarcinen konkurrenzfähig macht (Jetten et al., 1992). Methanosarcinen nutzen dagegen ihren Wachstums-Vorteil bei höheren Acetat-Konzentrationen. Bei relativ hoher organischer Raumbelastung (etwa ab $2,5 - 3 \text{ kg oTS} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$) bzw. entsprechend geringer

Verweilzeit überwogen in den Untersuchungen der LfL hydrogenotrophe Methanogene (v.a. bestimmte Vertreter der Ordnungen *Methanomicrobiales* und *Methanobacteriales*) dagegen deutlich (Bauer et al., 2008; Lebuhn et al., 2009). Bei noch höherer Belastung waren acetoklastische Methanogene nicht mehr nachzuweisen und vermutlich ausgedünnt.

Diese Verteilung widerspricht der Lehrbuchmeinung, dass Methan zu 70 % über den acetoklastischen und nur zu 30 % über den hydrogenotrophen Weg entstünde. Die Meinung beruht allerdings vor allem auf Untersuchungen aus dem Bereich Abwasserreinigung (Klärschlammvergärung) mit typischerweise langen Verweilzeiten der Mikroorganismen und vergleichsweise geringer Acetatbelastung in den Fermentern.

Methanogene Archaeen benötigen eine besondere Versorgung mit bestimmten Spurenelementen in bestimmten Konzentrationsbereichen zur Durchführung ihrer einzigartigen Reaktionen. Besteht hier ein Mangel, können die Methanogenen nicht wachsen bzw. aktiv sein. Die im Prozess zuvor gebildeten Säuren werden nicht abgebaut, und es kommt zur Versäuerung des Prozesses (Lebuhn et al., 2008a, 2009; „Säurestau“).

Besondere Vorsicht ist allerdings bei der Zudosierung der Spurenelemente anzulegen, eine Überdosierung kann erhebliche Probleme verursachen!

Grundsätzlich sollte wie bei der Verabreichung von Spurenelementen in der Tierernährung mit Vormischungen gearbeitet werden. „Viel mehr“ bringt eben nicht viel mehr sondern kann im Gegenteil wegen toxischer Wirkungen (Schwermetalle!) Mensch und Umwelt schädigen.

3 Spezieller Abbau einzelner Stoffgruppen

Die mikrobiologische Population in Biogasanlagen kann in ihrer Zusammensetzung stark schwanken. Sie wird unter anderem von den jeweiligen Einsatzstoffen (Substraten) und den Prozessbedingungen, wie Temperatur oder Verweilzeit, beeinflusst. Aufgrund der Unterschiedlichkeit (Heterogenität) und Variabilität der Lebensgemeinschaft (Biozönose) können sehr viele verschiedene Wege zum Abbau der Substrate (Stoffwechselwege) beschrieben werden. Besonders in den Teilschritten Hydrolyse und Acidogenese (vgl. Abb. 3) ist eine breite Palette an Abbauwegen und Zwischenprodukten möglich. Systematische Untersuchungen zum Abbau spezieller Stoffe und Stoffgruppen im Biogas-Prozess liegen bisher überwiegend aus der anaeroben Abwasserreinigung, der Klärschlamm- und der Bioabfallvergärung vor. Die speziellen Gegebenheiten in landwirtschaftlichen Biogasanlagen sind in vielen Aspekten noch nicht ausreichend erforscht. Die nachfolgend dargestellten Abbauwege einzelner Stoffgruppen sind daher zunächst als Anhaltspunkte zu begreifen.

Betrachtet werden die Stoffgruppen „Kohlenhydrate“, „Fette“, „Proteine“ und „Lignocellulose“, da sie die Hauptbestandteile der Einsatzstoffe (Substrate) in Biogasanlagen darstellen. In der Tierfutteranalytik und der Substratanalytik für Biogasanlagen werden Fett- und Proteingehalte häufig als „Rohfett“ und „Rohprotein“ angegeben, Kohlenhydrate als „Stärke“ und/oder „Zucker“. Lignocelluloseanteile werden unter anderem durch die Parameter „Rohfaser“ und „Rohlignin“ oder „NDF“ (Neutral-Detergentien-Faser-Gehalt), „ADF“ (Säure-Detergentien-Faser-Gehalt) und „ADL“ (Säure-Detergentien-Lignin-Gehalt) erfasst (vgl. Tab. 1).

3.1 Kohlenhydratabbau (z.B. Zuckerrüben, Kartoffeln, CCM) - die schnelle Energielieferung

Kohlenhydrate können in biogenen Rohstoffen als Einfachzucker (Monozucker) oder Mehrfachzucker vorliegen. Mehrfachzucker sind aus zwei (dimeren) oder mehreren (oligomeren) bis hin zu sehr vielen (polymeren) miteinander verknüpften Monozuckereinheiten aufgebaut. Häufig vorkommende Monozuckerbausteine in biogenen Substraten sind Glucose, Fructose und Xylose. Die Saccharose, der Zweifachzucker (Dimer) aus Fructose und Glucose, findet sich als löslicher Zucker in zuckerhaltigen Pflanzen, wie Zuckerrübe, Zuckerrohr oder Zuckerhirse. Stärke ist ein wichtiger Speicherstoff in Fruchtkörpern, wie Getreidekorn, Maiskorn oder Kartoffeln. Stärke besteht aus einer Vielzahl von Glucoseeinheiten, die zu langen Ketten polymer verknüpft sind. Sie liegen in linearer (Amylose) und verzweigter Form (Amylopectin) vor. Andere Polyzucker sind zum Beispiel Hemicellulose und Cellulose. Sie sind die mengenmäßig am häufigsten in Pflanzen vorkommenden Mehrfachzucker.

Cellulose ist, wie Stärke, rein aus Glucose aufgebaut. Allerdings besteht Cellulose aus sehr langen, ausschließlich linearen Ketten von bis zu 10 000 Glucoseeinheiten. Zudem sind die Glucoseeinheiten in Stärke und Cellulose unterschiedlich verknüpft. Durch die andersartige Verknüpfung ergeben sich weitreichende Unterschiede in den Eigenschaften beider Stoffe.

Hemicellulosen sind verzweigte Mehrfachzucker mit deutlich kürzeren Kettenlängen als Cellulose. Anders als Stärke und Cellulose sind Hemicellulosen aus verschiedenen Monozuckern aufgebaut. Ein Grundbaustein vieler Hemicellulosen ist Xylose. Weitere Einfachzucker in Hemicellulosen sind u. a. Glucose, Arabinose und Galactose. Cellulose und Hemicellulosen bilden zusammen mit Lignin die Hauptbestandteile der Lignocellulose, die

die Gerüstsubstanz pflanzlicher Zellwände darstellt. Die Besonderheiten des anaeroben Abbaus von Lignocellulose werden in Kap.3.4 separat beschrieben.

Einfachzucker und viele kurzkettinge Mehrfachzucker (Oligozucker) können von Gärorganismen direkt in die Zelle aufgenommen und verstoffwechselt werden. Polyzucker, wie Stärke, müssen zunächst durch Hydrolyse, d.h. durch Anlagerung von Wasser, gespalten werden. Die hydrolytische Spaltung erfolgt an den Verknüpfungsstellen der Glucosebausteine, so dass Einfachzucker - im Falle der Stärke also Glucose - als Endprodukt des hydrolytischen Abbaus entstehen. Die Zuckerhydrolyse wird biochemisch durch Enzyme (Hydrolasen) katalysiert, die durch Mikroorganismen produziert werden. Der Vorgang der Enzymproduktion ist für die beteiligten Mikroorganismen mit Energieaufwand verbunden. Ein Energiegewinn kann für die Mikroorganismen erst in den nachfolgenden Abbauschritten der Acidogenese (Versäuerung) erfolgen. Hydrolyse und Acidogenese werden daher weitgehend von denselben Mikroorganismen durchgeführt und sind technisch nicht voneinander zu trennen. Dies gilt nicht nur für Kohlenhydrate, sondern generell auch für die Hydrolyse anderer Stoffgruppen.

Die Zuckerbausteine aus dem Hydrolyseschritt können von den Mikroorganismen in ihre Zellen aufgenommen und intrazellulär weiter verstoffwechselt werden. Der intrazelluläre Abbau in der Acidogenese kann abhängig von Milieubedingungen und beteiligten Mikroorganismen auf unterschiedlichen Stoffwechselwegen erfolgen. Dabei entstehen Kohlendioxid (CO₂), Carbonsäuren (Fettsäuren), Alkohole und eventuell weitere Produkte (Abb. 7). Für einen stabilen Biogas-Prozess ist es günstig, dass überwiegend ein Abbau zu Essigsäure erfolgt, da die Reaktionsprodukte aus diesem Gärprozess direkt zu Methan umgesetzt werden können. Die Oxidation der Glucose zu Essigsäure verläuft in der Summe nach folgender Gleichung:

(3) Essigsäurebildung aus Glucose:



Pro Molekül Glucose entstehen zusätzlich zu Essigsäure und Kohlendioxid vier Moleküle Wasserstoff (H₂). Bei der Oxidation der Glucose werden freiwerdende Elektronen auf Wasserstoff übertragen und so ausgeschleust. Dies geschieht mit Hilfe spezieller biochemischer Elektronen-Transportsysteme, beispielsweise des NAD(P)⁺/NAD(P)H-Systems (NAD(P) = Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat). Die Übertragung kann nur erfolgen, wenn der H₂-Gehalt in der Gärmaische, der durch den H₂-Partialdruck beschrieben wird, ausreichend niedrig ist. H₂ muss also auf geeignete Weise entfernt werden. Im Biogas-Prozess kann H₂ beispielsweise durch die hydrogenotrophe Methanogenese verbraucht werden (vgl. Kap. 1.2.4 und Kap. 2.2). Eine Erläuterung zum NAD(P)⁺/NAD(P)H – System und zum H₂-Partialdruck gibt die nachfolgende Textbox.

NAD(P)⁺/NAD(P)H – System und H₂-Partialdruck

Das NAD(P)⁺/NAD(P)H-System dient bei biologischen Stoffwechselfvorgängen als Transfersystem zur Übertragung von Elektronen. Wird eine Substanz oxidiert, gibt sie Elektronen ab. NAD(P)⁺ nimmt Elektronen auf und geht in die elektronenreiche, reduzierte NAD(P)H – Form über. Diese kann Elektronen auf einen anderen Reaktionspartner, beispielsweise H⁺ übertragen. Bei der Reaktion mit H⁺ wird H₂ erzeugt:



Es entsteht wieder die oxidierte, elektronenarme Form NAD(P)⁺. Da NAD(P)⁺ und NAD(P)H nur in begrenzten Mengen vorliegen, ist die Regeneration des NAD(P)⁺ für neue Stoffwechselzyklen, zum Beispiel für die Oxidation weiterer Glucoseeinheiten zu Essigsäure, notwendig. NAD(P)H und NAD(P)⁺ liegen bei der Reaktion (4) im Gleichgewicht vor. Die Lage des Gleichgewichtes wird unter anderem vom H₂-Partialdruck beeinflusst. Steigt der H₂-Partialdruck verschiebt sich die Gleichgewichtslage der Reaktion (4) nach links und die Regeneration durch H₂-Abspaltung kann nicht ausreichend erfolgen.

Der H₂-Partialdruck ist ein Maß für den im System vorliegenden Gehalt an Wasserstoff (H₂). Wasserstoff in der Gärflüssigkeit steht im Gleichgewicht mit dem Wasserstoff in der Gasphase (Biogas). Der Partialdruck entspricht dem Druck des Wasserstoffes in der Gasphase, der mit einer bestimmten Konzentration des Wasserstoffs in der Gärflüssigkeit im Gleichgewicht steht. Steigt der Partialdruck steigt auch der H₂-Gehalt in der Gärflüssigkeit.

NAD(P)⁺ = Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat

Neben der Essigsäuregärung können bei der Acidogenese der Kohlenhydrate verschiedene weitere Stoffwechselwege besprochen werden, z.B. die alkoholische Gärung, Buttersäuregärung, Propionsäuregärung oder Milchsäuregärung, die zu verschiedenen Säuren (z.B. Propionsäure, Buttersäure, Milchsäure, Bernsteinsäure), Alkoholen (z.B. Ethanol, Butanol, iso-Propanol) und weiteren Produkten führen. Bei erhöhtem H₂-Partialdruck und niedrigem pH-Wert ist die Bildung derartiger Produkte im Allgemeinen begünstigt.

Wegen der Produktion von Carbonsäuren tendiert die Acidogenese von Kohlenhydraten in der Regel dazu, den pH-Wert in den sauren Bereich abzusenken. In der Praxis besteht so bei Zufuhr hoher Frachten leicht vergärbare Kohlenhydrate in den Fermentern die Gefahr einer Versäuerung des Biogas-Prozesses.

Die Produkte Essigsäure, CO₂ und H₂ aus der Acidogenese können über die hydrogenotrophe oder die acetoklastische Methanogenese direkt zu Biogas (CH₄ + CO₂) umgesetzt werden. Die übrigen Carbonsäuren, Alkohole und sonstigen Produkte der Acidogenese müssen in der Acetogenese weiter zu methanisierbaren Substanzen abgebaut werden, vor allem zu Essigsäure und CO₂ (Abb. 7). Beim Abbau von Carbonsäuren durch syntrophe Bakterien beispielsweise wird außerdem H₂ gebildet. Dieser Abbau kann deswegen nur bei ausreichend niedrigem H₂-Partialdruck mit Energiegewinn für die Mikroorganismen ablaufen. Besonders kritisch ist der Abbau von Propionsäure, der einen sehr niedrigen H₂-Partialdruck erfordert. Folglich ist mit einer Anreicherung von Propionsäure und eventuell weiteren Carbonsäuren (z.B. Buttersäure oder Valeriansäure), in der Gärmaische zu rechnen, wenn der H₂-Partialdruck im Gärprozess steigt. Das kann

beispielsweise der Fall sein, wenn eine Störung der Methanogenese vorliegt und das produzierte H_2 nicht schnell und vollständig genug verstoffwechselt wird.

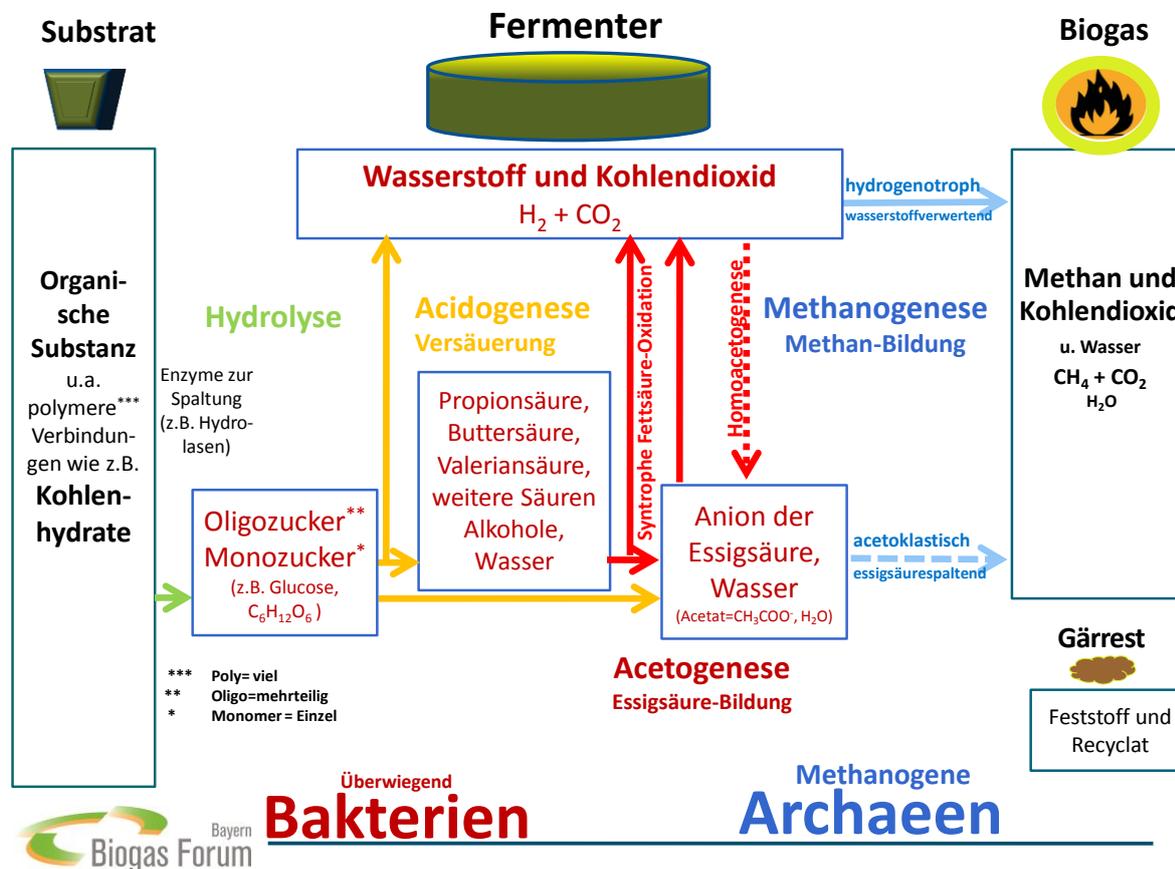


Abb. 7: Vereinfachte Darstellung des Abbaus von Kohlenhydraten

Die Gehalte an Propionsäure, das Verhältnis zwischen Essigsäure und Propionsäure und die Gehalte weiterer Carbonsäuren in der Gärmaische sind wichtige Indikatoren zur Beurteilung der Stabilität des Gärprozesses. Dies gilt nicht nur für den Abbau von Kohlenhydraten, sondern im Prinzip auch für die Vergärung der übrigen, im Folgenden beschriebenen Stoffgruppen. Die Analyse der Gehalte an Essigsäure, Propionsäure und weiteren Carbonsäuren („flüchtige Fettsäuren“), wie Buttersäure, iso-Buttersäure, Valeriansäure, iso-Valeriansäure, Capronsäure oder Oenanthsäure, in der Gärmaische kann in entsprechend ausgestatteten Laboratorien durchgeführt werden.

3.2 Proteinabbau (z.B. Klee gras, Grassilage, Roggen-GPS) - Energielieferanten mit Hindernissen

Proteine sind ein wesentlicher Bestandteil pflanzlicher und tierischer Zellen, beispielsweise des Muskelfleisches. Sie bilden außerdem die Grundsubstanz spezieller tierischer Gewebe, wie Federn oder Haare. Auch Enzyme zählen zu den Proteinen und ermöglichen in ihrer Funktion die Stoffwechselforgänge in biologischen Systemen.

Proteine sind Makromoleküle, die aus polymer verknüpften Aminosäuren bestehen. Alle Aminosäuren besitzen eine Säuregruppe ($-COO^-$) und eine benachbarte Aminogruppe ($-NH_3^+$), unterscheiden sich aber ansonsten in ihrem Aufbau. Abb. 8 gibt eine Übersicht über

die 20 häufig in Proteinen vorkommenden Aminosäuren. In Proteinen sind Aminosäuren zu langen polymeren Ketten verknüpft. Art und Reihenfolge der eingebauten Aminosäuren sind dabei variabel. So ergeben sich eine Vielzahl möglicher Aminosäuresequenzen und damit eine Vielzahl verschiedener Proteine, die sehr unterschiedliche Strukturen und Eigenschaften aufweisen können.

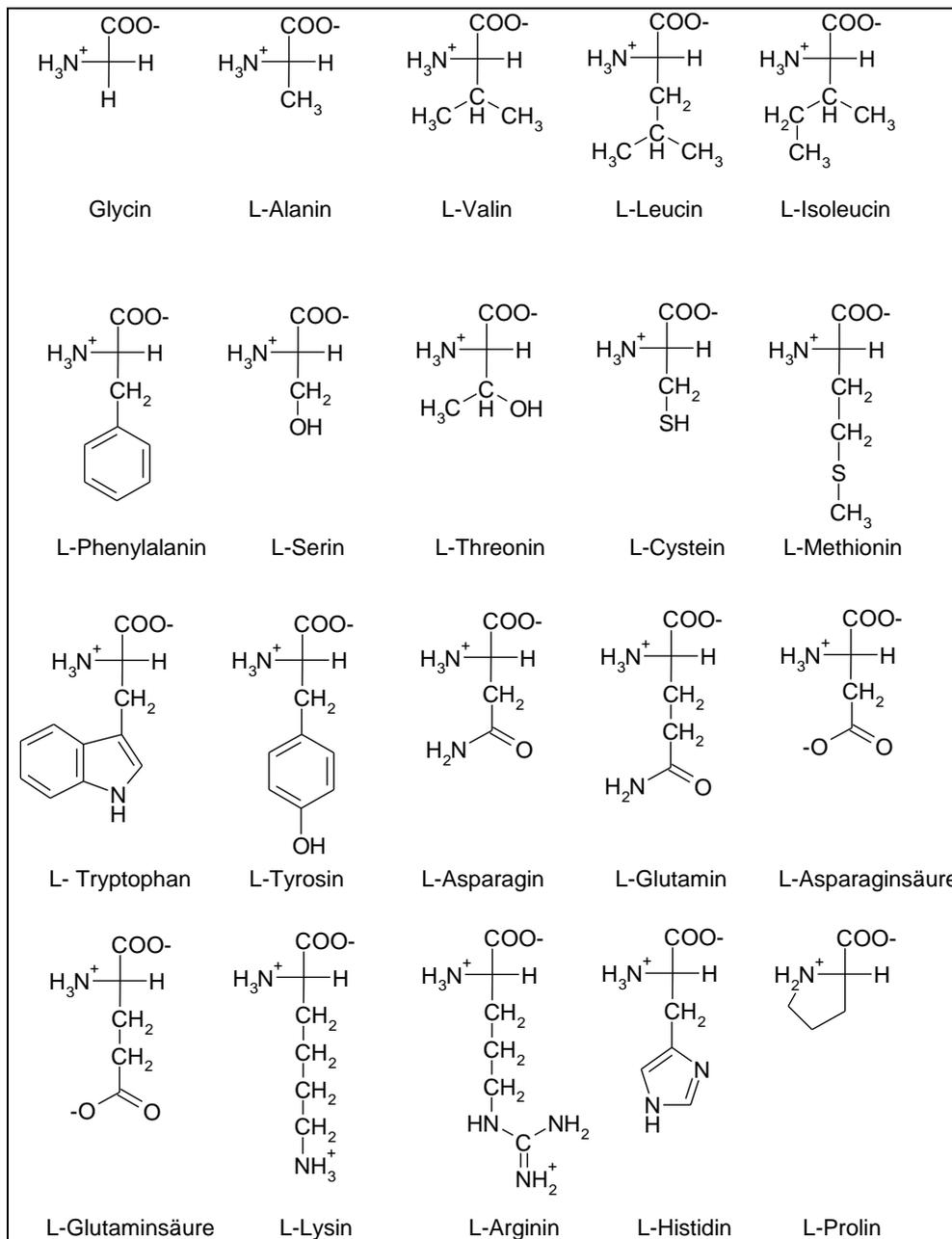


Abb. 8: Ausgewählte, in Proteinen häufig vorkommende Aminosäuren (Karlson, 1984). Alle Aminosäure besitzen eine Säuregruppe ($-\text{COO}^-$) und benachbarte Aminogruppe (H_3N^+), unterscheiden sich aber in der übrigen Struktur. Die Aminosäuren L-Cystein und L-Methionin enthalten außerdem Schwefel (S).

Der anaerobe Abbau von Proteinen (Abb. 9) beginnt mit der Hydrolyse durch verschiedene Enzyme (Proteasen), wobei Aminosäuren und kurzkettenige Bruchstücke aus zwei oder

mehreren Aminosäuren (Dipeptide, Oligopeptide) entstehen. Die enzymatische Hydrolyse trennt die Bindungen zwischen benachbarten Aminosäuren in den Proteinketten. Aminosäuren, Oligo- und Dipeptide können dann durch die Gärorganismen in ihre Zellen aufgenommen und intrazellulär weiterverarbeitet werden. Bei diesem intrazellulären Abbau finden Reaktionen statt, die NH_3 und CO_2 aus den Aminosäuren abspalten. Dabei können aus Aminosäuren Carbonsäuren wie iso-Buttersäure (z.B. aus Valin), iso-Valeriansäure (z.B. aus Leucin) oder Propionsäure entstehen. Diese müssen weiter zu Essigsäure, C_1 -Bausteinen (vor allem CO_2) und H_2 abgebaut werden, bevor daraus Methan gebildet werden kann.

Die Freisetzung von NH_3 bewirkt zusammen mit der Produktion von Fettsäuren und CO_2 eine pH-Pufferung und eine Stabilisierung des pH-Wertes im neutralen bis schwach basischen Bereich. Die Wirkungsweise des Carbonat- und Ammoniumpuffersystems wird in Kap. 3.5. näher beschrieben. Anders als der Kohlenhydratabbau tendiert der Proteinabbau nicht zu einer Versäuerung der Gärmasche. Vielmehr werden häufig basische pH-Werte bis pH 8 oder 9 beobachtet. Beispielsweise wurden für die Hydrolyse und Versäuerung proteinreicher Abwässer optimale pH-Werte von 7 und höher gefunden (Gallert und Winter, 2005).

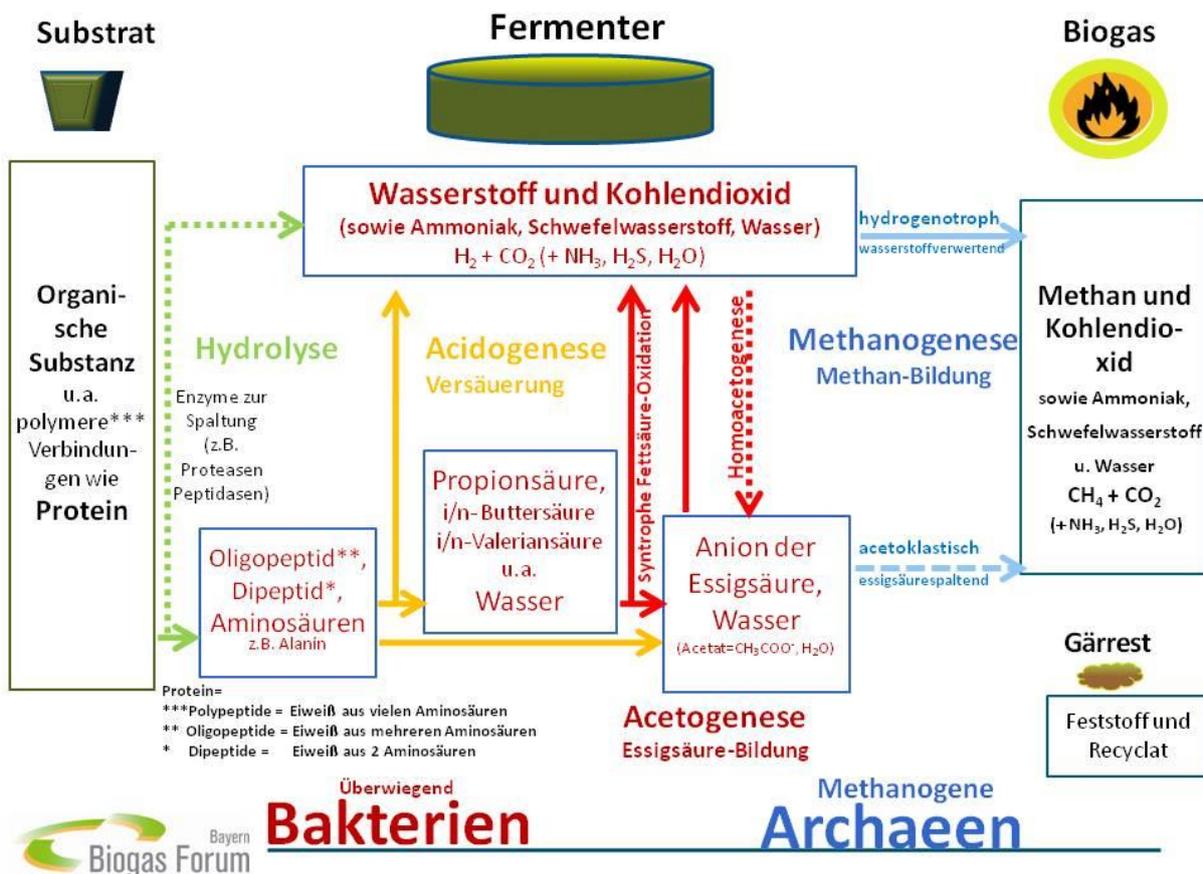


Abb. 9: Vereinfachte Darstellung des Abbaus von Proteinen

Einige Aminosäuren wie Cystein und Methionin enthalten eine Schwefelgruppe (Abb. 8). Beim mikrobiologischen Abbau dieser Aminosäuren kann dieser organisch gebundene Schwefel in sulfidischer Form (HS^- bzw. S^{2-}) in die Gärflüssigkeit ausgeschleust werden. Dort

hydrolysieren S^{2-} bzw. HS^- zu H_2S (Schwefelwasserstoff), der aus der Gärflüssigkeit ins Biogas entweichen kann.

Im Biogas-Prozess führen deswegen hohe Frachten an proteinreichen Substraten zu hohen Konzentrationen an NH_4^+ -Stickstoff in der Gärflüssigkeit sowie zu hohen Belastungen an H_2S (Schwefelwasserstoff) und NH_3 (Ammoniak) im Biogas, allerdings auch zu höheren Methangehalten als bei kohlenhydratreichen Mischungen.

Für den Betreiber ist wichtig, dass höhere NH_3 -Gehalte im Fermenter (etwa 100 – 200 mg/L) den Gärprozess hemmen können. Bei der Vergärung von Substraten mit hohen Gras-, insbesondere Klee grasanteilen können solche Ammoniak-Konzentrationen besonders bei höherer Raumbelastung leicht erreicht werden und einen Einbruch in der Biogasproduktion auslösen, der nicht immer mit geringen pH- und hohen FOS/TAC-Werten sowie hohen Säuregehalten einhergeht. Näheres hierzu finden Sie auch in der Publikation des Biogas Forum Bayerns „Prozessbiologische Störungen in NawaRo-Anlagen. (http://www.biogas-forum-bayern.de/publikationen/Prozessbiologische_Störungen_in_NawaRo-Anlagen.pdf).

Einige Aminosäuren enthalten aromatische Ringsysteme, beispielsweise Phenylalanin, Tryptophan oder Tyrosin (Abb. 8). Aus Untersuchungen der Vergärung von Biertrebern und Abwässern ist bekannt, dass derartige Aminosäuren im Biogas-Prozess häufig nicht vollständig abgebaut werden. Durch Abspaltung von NH_3 und CO_2 sowie teilweise weitere Abbauschritte können aus diesen Aminosäuren aromatische Substanzen wie Phenylacetat, Skatol, Indol oder Phenylpropionat entstehen. Die weitere Umsetzung dieser Substanzen würde eine Spaltung der aromatischen Ringsysteme erfordern, die im Biogas-Prozess nicht oder nur langsam erfolgt. Derartige Substanzen können sich daher als Produkte eines unvollständigen Abbaus von Proteinen im Gärablauf wiederfinden (Behmel, 1993).

3.3 Fettabbau (z.B. Sonnenblumen) - methanreicheres Biogas, aber mit Vorsicht

Fette (Lipide) findet man in der Natur unter anderem in Form von Neutralfetten (Triglyzeriden), Phospholipiden und Glykolipiden. Triglyzeride sind typische Speicherstoffe, die in Pflanzen, z.B. als pflanzliche Öle in Ölsaaten, aber auch in tierischen Organismen und Mikroorganismen vorkommen. Natürlich vorkommende Triglyzeride bestehen aus einer Glycerineinheit, die mit verschiedenen langkettigen Fettsäuren über sogenannte Esterbindungen verknüpft ist. Die Kettenlänge ergibt sich aus der Anzahl der miteinander verknüpften Kohlenstoffatome (C-Atome). Sie liegt üblicherweise zwischen 12 und 24 C-Atomen (C_{12} bis C_{24}). Wichtige Fettsäuren sind beispielsweise Ölsäure (C_{18}), die in vielen Pflanzenölen enthalten ist, sowie Stearinsäure (C_{18}) oder Palmitinsäure (C_{16}). Phospholipide und Glykolipide sind keine Speicherstoffe, sondern funktionelle Bestandteile von Zellen, beispielsweise als Bausteine biologischer Membranen. Im Unterschied zu Triglyzeriden enthalten sie Stickstoff, Phospholipide auch Phosphor.

Fette sind hydrophob, das heißt, sie sind nicht oder kaum in Wasser löslich. Für eine zügige Hydrolyse von Fettfraktionen müssen ausreichend Angriffspunkte für die beteiligten Enzyme vorhanden sein. Dies erfordert möglichst große Kontaktflächen zwischen Fett- und Wasserphase, beispielsweise durch Emulgierung der Fette, was durch in der Gärmaische enthaltene natürliche grenzflächenaktive Substanzen (Biotenside) begünstigt wird. Die Hydrolyse von Triglyzeriden wird durch Enzyme vom Typ der Lipasen bewirkt. Sie spalten die Esterbindungen zwischen Glycerineinheit und Fettsäuren, so dass Glycerin und Fettsäuren als Hydrolyseprodukte entstehen. Aus Phospholipiden bzw. Glykolipiden können außerdem Phosphat, N-haltige Hydrolyseprodukte oder Zucker freigesetzt werden.

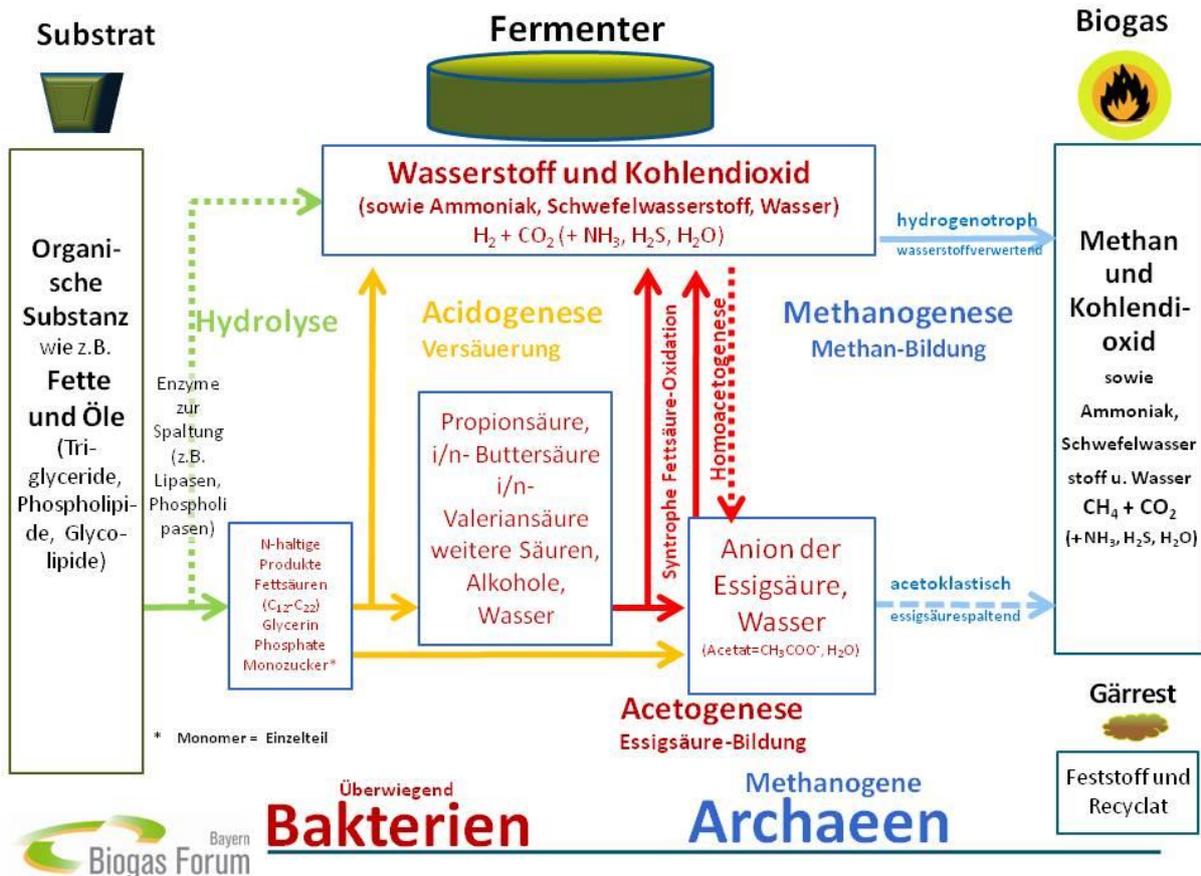


Abb. 9: Vereinfachte Darstellung des Abbaus von Fetten

Der Abbau von Fetten im Biogas-Prozess ist in Abb. 10 schematisch dargestellt. Die Produkte der Hydrolyse werden in der acidogenen und acetogenen Phase auf verschiedenen Stoffwechselwegen zu methanisierbaren Substanzen wie Essigsäure, H₂ und CO₂ fermentiert. Aus den N-haltigen Hydrolyseprodukten wird außerdem NH₃ freigesetzt. Die langkettigen Fettsäuren (C₁₂-C₂₄) können über spezielle Abbauewege, wie die β-Oxidation, stufenweise zu methanisierbaren Zwischenprodukten zerlegt werden. Der Prozess der β-Oxidation verkürzt die Fettsäureketten schrittweise durch Abspaltung von Essigsäure (Abb. 11). Zusätzlich können weitere, kurzkettige Carbonsäuren entstehen, beispielsweise Propionsäure. Langkettige Fettsäuren sind sehr energiereich und liefern als Endprodukt des Gesamtabbaus energiereiches Biogas mit hohem Methananteil.

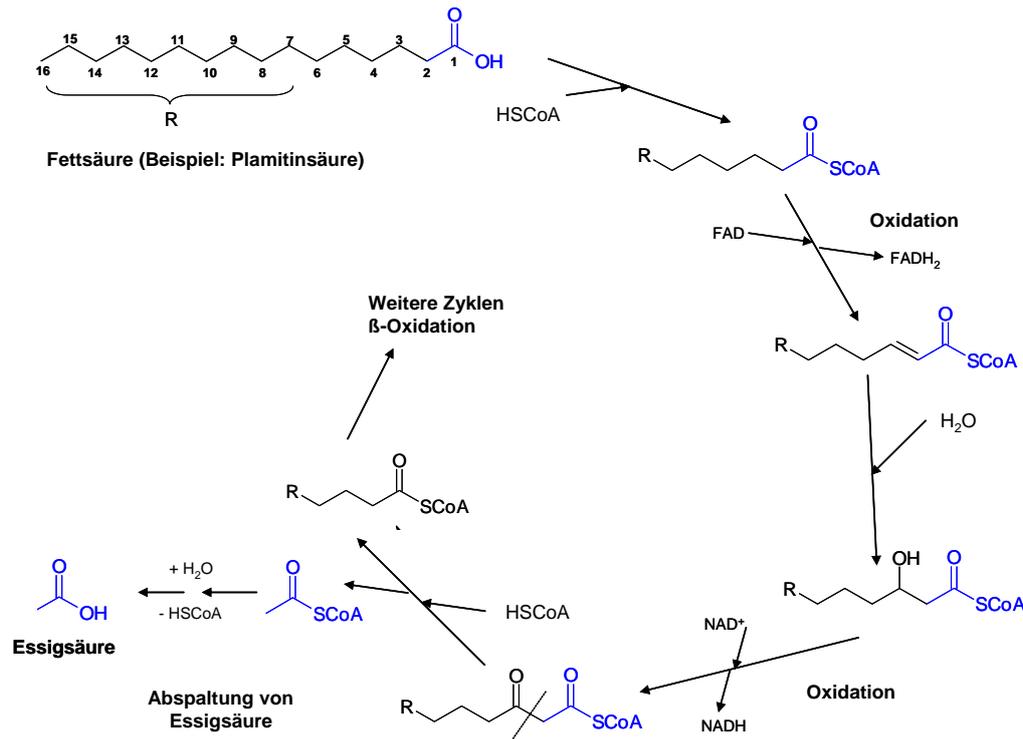


Abb. 10: Vereinfachte schematische Darstellung des Abbaus von Fettsäuren durch β -Oxidation (verändert nach Reineke et al., 2007) am Beispiel von Palmitinsäure (C₁₆). Im ersten Schritt wird die Fettsäure durch Anbindung an Coenzym A (SCoA) aktiviert. Hierzu muss Energie aufgebracht werden. Anschließend wird die Fettsäure durch mehrstufige Oxidation und Abspaltung einer Essigsäureeinheit verkürzt. Bei der Oxidation wird Wasserstoff durch das NAD- bzw. das FAD (Flavin-Adenin-Dinukleotid)-System abgeführt. Der Zyklus kann mehrmals bis zum vollständigen Abbau der Fettsäure durchlaufen werden.

Zusammengefasst werden aus Fetten hohe spezifische Biogaserträge und sehr methan- und damit energiereiche Biogase erhalten. Der Abbau von Phospho- und Glykolipiden erzeugt außerdem Phosphate, die im Gärrest verbleiben, und trägt, ähnlich dem Proteinabbau, zur Anreicherung von NH₄-Stickstoff in der Gärflüssigkeit und von NH₃ im Biogas bei. In der Praxis enthalten häufig auch Fettchargen, die eigentlich aus Triglyzeriden bestehen, z.B. Pflanzenöle oder Altfette, mehr oder weniger große Mengen an stickstoff-, schwefel- oder phosphorhaltigen Begleitstoffen aus denen Phosphate, NH₃ und H₂S entstehen.

3.4 Lignocelluloseabbau (z.B. Landschaftspflegematerial) - schwere Kost

Lignocellulose bildet die Gerüstsubstanz pflanzlicher Zellen und stabilisiert deren Struktur. Im Durchschnitt besteht die Trockenmasse pflanzlicher Zellen zu etwa 80% aus Lignocellulose. Lignocellulose findet sich deswegen in nahezu allen für Biogasanlagen relevanten NawaRos, wenn auch in variablen Mengen. Als typische Lignocellulose-Substrate gelten beispielsweise halmgutartige Pflanzen und Pflanzenteile, wie Gräser oder Stroh.

Hauptbestandteile von Lignocellulosen sind die Polyzucker Cellulose und Hemicellulose sowie Lignin.

Cellulose besteht aus sehr langen, unverzweigten Ketten polymer verknüpfter Glucose, Hemicellulose aus kürzeren, verzweigten Ketten, die aus verschiedenen Monozuckern zusammengesetzt sind. Ein häufiger Monozucker in Hemicellulosen ist Xylose, der zu sogenannten Xylanen verknüpft ist (Abb.11). Lignine sind keine Polyzucker, sondern hoch verzweigte, biologisch schwer abbaubare Makromoleküle aus phenolischen Grundeinheiten.

Den Kern der Lignocellulosestruktur bilden Bündel aus parallel angeordneten hochpolymeren Celluloseketten, die zu sogenannten Mikrofibrillen zusammengelagert sind. Bündel aus mehreren parallel ausgerichteten Mikrofibrillen ergeben eine Struktur, die sehr geordnete Bereiche kristalliner Cellulose im Wechsel mit weniger geordneten amorphen Regionen enthält. Diese Mikrofibrillenstruktur ist umgeben von Hemicelluloseketten, die ihrerseits von Lignin ummantelt bzw. inkrustiert sind (Abb. 11).

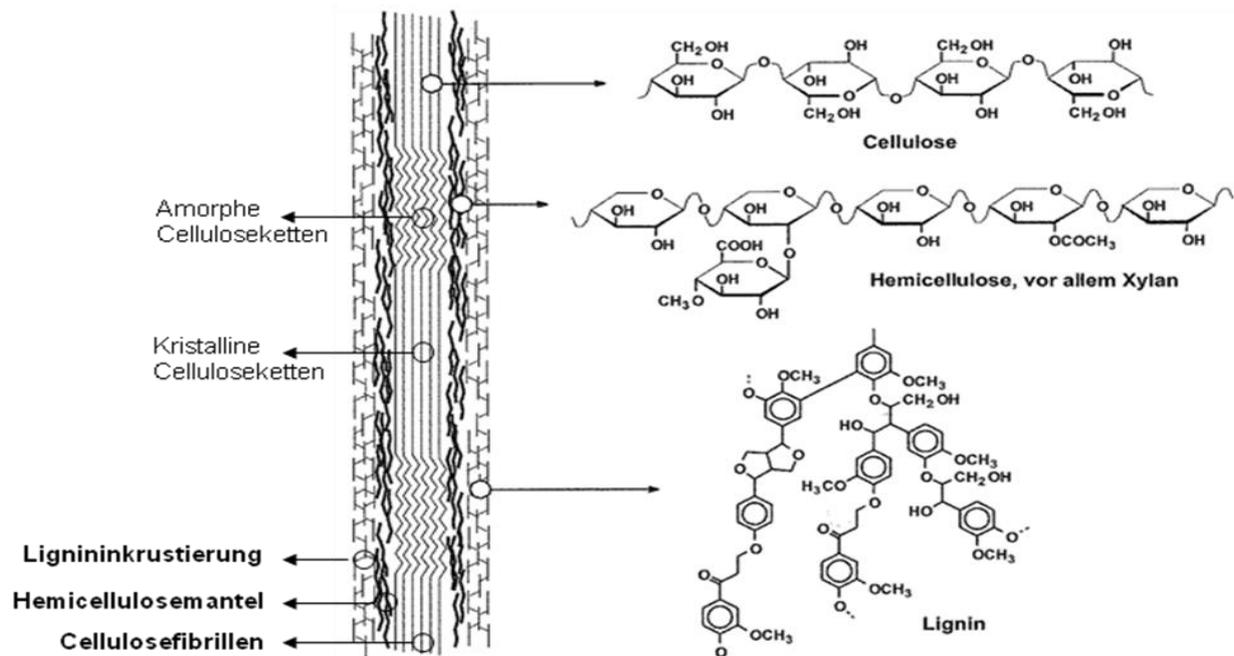


Abb. 11: Schematischer Aufbau der Lignocellulosestruktur
Kristalline und amorphe Bereiche von Cellulosefibrillen sind ummantelt von Hemicellulose und Lignin.
(verändert nach Reineke et al., 2007).

In der Substratanalytik werden die Lignocelluloseanteile im Rahmen der Detergentienanalyse (van Soest) beschrieben.

Hierbei wird die Probe mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt. Die Bestandteile, die mit neutralen Lösungsmitteln nicht löslich sind (NDF), sind in der Regel Hemicellulose, Cellulose und Lignin. Die Bestandteile, die bei einer Lösung mit saurem Lösungsmittel unlöslich sind (ADF), sind in der Regel Cellulose und Lignin. Der Bestandteile der Probe, der selbst in konzentrierter Schwefelsäure nicht gelöst werden kann (ADL), ist in der Regel Lignin.

Oft wird die Hydrolyse als der geschwindigkeitsbestimmende, d.h. langsamste Schritt beim anaeroben Abbau von Lignocellulose angesehen (Abb. 13). Dies hängt in erster Linie mit der schlechten Zugänglichkeit der Lignocellulosestruktur für hydrolytische Enzyme zusammen. Sie ist in der Regel umso geringer, je stärker die Verkrustung mit Lignin ist. In der Natur soll die Lignininkrustierung den Abbau der Pflanze verzögern. Lignin ist aufgrund seiner chemischen Struktur biologisch schwer angreifbar, stellt also einen Schutz für die Pflanze dar. Der gesamte Bioverbundstoff „Lignocellulose“ hat damit nicht nur die Funktion, die pflanzliche Struktur zu stabilisieren, sondern auch ihre Verrottung zu erschweren. Soweit bislang bekannt, wird Lignin unter anaeroben Bedingungen mikrobiologisch nicht oder nur

sehr langsam abgebaut. Substrate mit hohen Ligninanteilen, wie Holz, werden deswegen im Biogas-Prozess praktisch nicht umgesetzt.

An Stellen, an denen die Lignocellulosestruktur für Enzyme zugänglich ist, können die Cellulose- und Hemicellulosefraktionen zu vergärbaren Zuckerbausteinen hydrolysiert werden. Die Zugänglichkeit kann beispielsweise durch intensive Zerkleinerung des Materials verbessert werden, da die Substratoberfläche und damit die Angriffsflächen für Enzyme vergrößert werden. Eine intensive Zerkleinerung ist in der Regel aber sehr energieaufwändig, so dass in der Praxis eine wirtschaftliche Lösung zwischen Zerkleinerungsgrad und Kosten gefunden werden muss. Ähnliches gilt für den Einsatz von Verfahren zur weitergehenden Desintegration der Lignocellulosestrukturen, wie beispielsweise Dampf-Explosionsverfahren (Steam-Explosion), thermische Hydrolyse oder Extrusion.

Bei der Hydrolyse von Lignocellulosesubstraten müssen viele verschiedene Enzyme zusammenwirken, beispielsweise für die Hydrolyse der Hemicellulosen. Hemicellulosen sind zwar prinzipiell relativ leicht hydrolysierbar, ihre Zusammensetzung ist aber hinsichtlich der Zuckerbausteine, der Kettenlängen und des Verzweigungsgrades sehr variabel. Außerdem sind sie untereinander und mit Lignin auf verschiedene Weise vernetzt. Mikroorganismen müssen deswegen für die Hydrolyse von Hemicellulose zum Teil sehr viele verschiedene Enzymaktivitäten bereitstellen.

Die wasserunlösliche Struktur kristalliner Cellulosefibrillen ist enzymatisch extrem schwer angreifbar. Die enzymatische Hydrolyse erfolgt deswegen in der Regel leichter in den amorphen Regionen der Cellulose. Die Wirkungsweise von Cellulose hydrolysierenden (cellulolytischen) Enzymsystemen verschiedener aerober Pilze, beispielsweise des Rottepilzes *Trichoderma reseei*, ist sehr gut untersucht. Die Pilze produzieren, meist im Überschuss, einen Enzymcocktail, den sie an das sie umgebende wässrige Milieu abgeben. Das Spektrum der cellulolytischen Enzyme von *Trichoderma reseei* und anderen Cellulose hydrolysierenden Pilzen und Bakterien lässt sich grob in Endoglucanasen, Exoglucanasen und β -Glucosidasen (Cellobiasen) einteilen. Endoglucanasen greifen die Cellulose an amorphen Stellen an, trennen die Polyzuckerketten und produzieren dabei Glucose, Oligozucker und den Zweifachzucker Cellobiose. Exoglucanasen greifen an den Enden der Ketten an und spalten vorwiegend Glucose oder Cellobiose ab, die durch β -Glucosidasen weiter zu Glucose hydrolysiert wird (Abb. 13). Enzymsysteme von Produktionsstämmen spezieller Pilze, beispielsweise von *Trichoderma reseei*, werden kommerziell auch zur Unterstützung des Substratabbaus in Biogasanlagen angeboten. Sie enthalten neben cellulolytischen normalerweise auch weitere Enzyme, die Hemicellulose und andere Stoffe, wie Proteine oder Stärke, hydrolysieren und damit den Substratabbau zusätzlich unterstützen können.

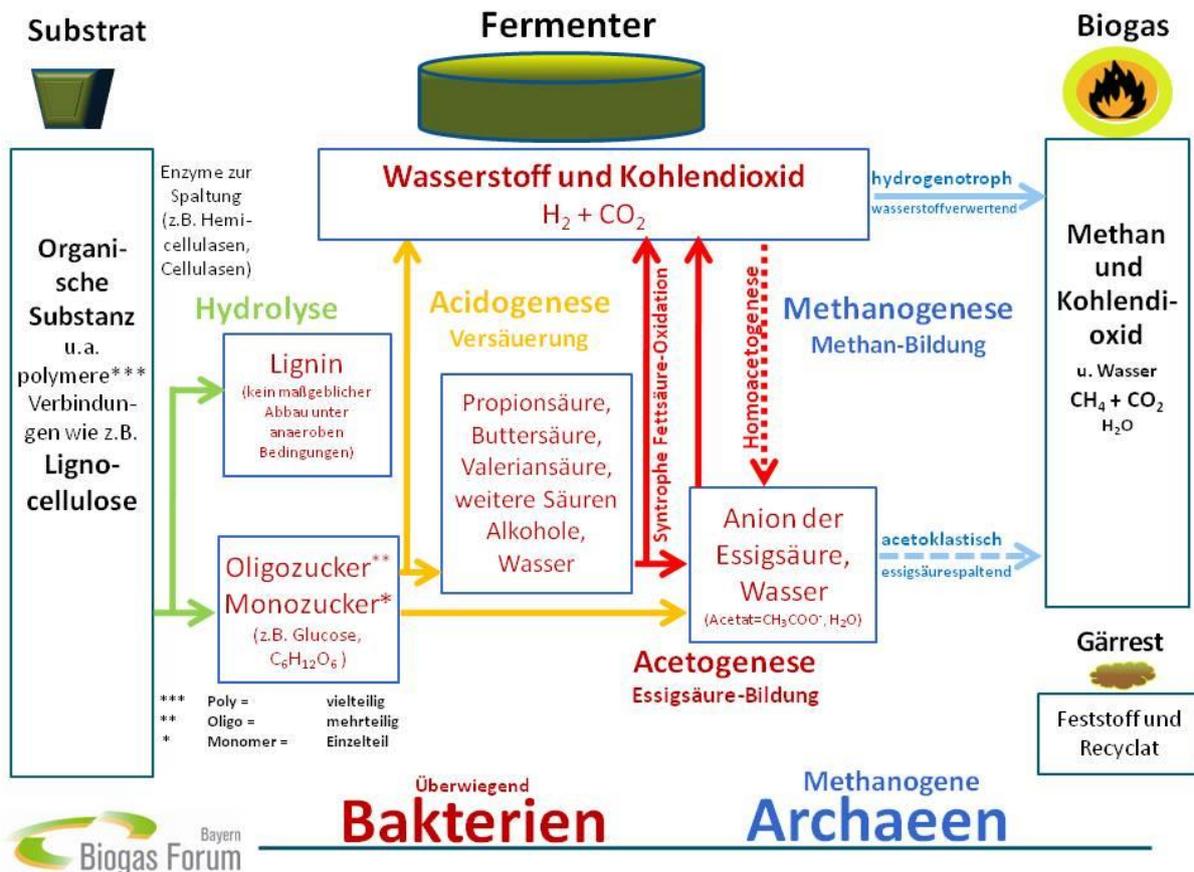


Abb. 12: Vereinfachte Darstellung des Abbaus von Lignocellulose.

Adaptierte mikrobiologische Lebensgemeinschaften in Biogasanlagen verfügen in der Regel über die Fähigkeit zur effektiven Hydrolyse von lignocellulosehaltigen Substraten, sofern diese nicht zu stark lignifiziert sind. Soweit bekannt, unterscheiden sich die Wirkungsmechanismen des Lignocelluloseabbaus anaerober cellulolytischer Mikroorganismen teilweise von denen der oben beschriebenen Rottepilze. Um, wie die aerob arbeitenden Rottepilze, mit frei in der Gärflüssigkeit befindlichen Enzymsystemen eine effiziente Hydrolyse zu erreichen, muss in der Regel ein hoher Überschuss an Enzymen produziert werden. Die Produktion von Enzymen und ihre Abgabe an die umgebende Gärflüssigkeit sind für Anaerobier aber wesentlich aufwändiger als für Aerobier, da die Energieausbeute des anaeroben Stoffwechsels deutlich schlechter ist als die des aeroben. Bei einigen anaeroben cellulolytischen Mikroorganismen wurden daher alternative Mechanismen gefunden, die teilweise effektiver arbeiten als die Enzymsysteme der Rottepilze. Allerdings sind die Besonderheiten der mikrobiologischen Lignocellulosehydrolyse in Biogasanlagen und die Zusammensetzung der hydrolytisch aktiven Biozönosen bisher noch nicht vollständig untersucht.

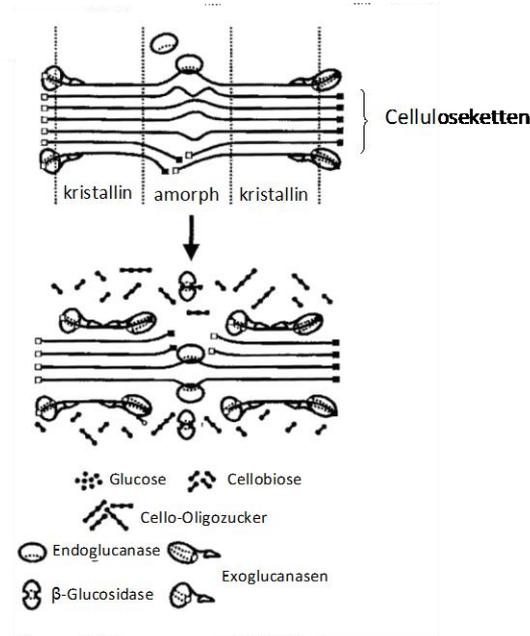


Abb. 13: Vereinfachte Darstellung der Wirkungsmechanismen „freier“ Enzymsysteme zur Hydrolyse von Cellulose (verändert, nach Lynd et al., 2002): Die Enzyme haften sich aus der flüssigen Phase (z.B. Gärflüssigkeit) heraus an die Celluloseoberfläche. Der hydrolytische Angriff durch Endoglucanasen in der Mitte der Celluloseketten erfolgt bevorzugt in den amorphen Regionen. Exoglucanasen greifen an den Enden der Celluloseketten an. Endo- und Exoglucanasen spalten Bruchstücke aus der Cellulosekette ab, wie kurzkettige Mehrfachzucker (Oligozucker), den Zweifachzucker „Cellobiose“ und den Einfachzucker „Glucose“. β -Glucosidasen hydrolysieren anschließend Cellobiose und Oligozucker zu Glucose.

Wegen der erschwerten Hydrolyse verläuft der Gesamtabbau von Lignocellulosehaltigen Substraten im Biogas-Prozess vergleichsweise langsam. Allerdings gibt es große Unterschiede, die unter anderem von Struktur und Ligningehalt abhängen. So werden junges Gras, grüne Stängel von Mais und Getreide relativ gut, Stroh deutlich schlechter und Holz quasi nicht umgesetzt. Die Zuckerbausteine, die bei der enzymatischen Hydrolyse der Hemicellulosen und der Cellulose erzeugt werden, können grundsätzlich nach dem für Kohlenhydrate (Kap. 3.1) beschriebenen Muster verwertet werden. Lignin wird nach aktuellem Wissensstand im Biogas-Prozess nicht nennenswert umgesetzt. Bei der Vergärung von Lignocellulose in Biogasanlagen verbleiben deswegen faserige Fraktionen im Gärrest, die vor allem schwer abbaubare kristalline Cellulose und Lignin enthalten.

4 Mineralstoffversorgung der Mikroorganismen

Neben den Nährstoffgruppen Kohlenhydrate, Eiweiß und Fette gibt es noch weitere Substanzen, die für den Ablauf der Lebensvorgänge notwendig sind. Dazu gehören die Vitamine, Enzyme und Hormone sowie die Mineralstoffe (Mengen- und Spurenelemente), welche der mikrobielle Organismus selbst nicht produzieren kann und die deshalb mit der Nahrung zugeführt werden müssen.

Auch die am anaeroben Abbauprozess beteiligten Mikrobenstämme benötigen für ihren Stoffwechsel und ihre Vermehrung Mineralstoffe, so dass die Stoffwechselaktivität und die Wachstumsgeschwindigkeit vom Vorhandensein bzw. der Verfügbarkeit dieser Stoffe abhängen.

Für einen effizienten Fermentationsprozess ist ein ausgewogenes Verhältnis der einzelnen Stoffgruppen entscheidend. Dies bedeutet, dass bei Mangel eines einzigen Nährstoffes die Stoffwechselprozesse gehemmt sein können und damit keine vollen Erträge mehr erreicht werden. Andererseits kann eine Überversorgung an Mineralstoffen auch eine toxische Wirkung hervorrufen. Die Zufuhr der Mineralstoffe erfolgt v.a. über die Rohstoffe, die Gülle oder den Geräteabrieb. Zusätzlich fungiert aber auch abgestorbene Bakterienmasse als Nährstoff- und Energielieferant.

4.1 Mengenelemente

Organische Masse besteht weitgehend aus den vier Elementen Wasserstoff (H), Kohlenstoff (C), Stickstoff (N) und Sauerstoff (O). Diese Stoffe, die nicht den Mineralstoffen zugeordnet werden (Nichtmetalle), sind essentiell und ihr Anteil an der Biomasse beträgt bis zu 99%.

Zu den Mengenelementen oder Makronährstoffen zählen Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Phosphor (P), Natrium (Na), Kalium (K), Chlor (Cl) und Schwefel (S). Definitionsgemäß finden sich diese Nährstoffe in verschiedenen Medien in Massenanteilen von mehr als 50 mg je kg. Zudem liegen die Elemente im wässrigen Milieu meist als positiv (Ca^+ , K^+ , Mg^+ , Na^+) oder negativ (Cl^- , P^- , S^-) geladene Teilchen vor, in dieser Form werden sie auch als Elektrolyte bezeichnet.

Die Trockenmasse der Mikroorganismen besteht im Mittel zu etwa 50 % aus Kohlenstoff, zu 11 % aus Stickstoff, zu 2% aus Phosphor und zu etwa 1 % aus Schwefel. Für eine gute Ernährung brauchen die Mikroorganismen diese Nährelemente. Dabei ist zu beachten, dass nicht nur die absolute Menge eines Nährstoffes sondern das richtige Verhältnis der Elemente zueinander für optimale Prozessbedingungen ausschlaggebend ist. So wird ein C/N/P-Verhältnis im Fermenter von 100:5:1 bis 200:5:1 empfohlen.

Bestimmte Makronährstoffe sind für den Aufbau von Zellsubstanz wichtig. Stickstoff ist nach Kohlenstoff der am meisten benötigte Nährstoff. Er wird für die Bildung von Enzymen benötigt, welche Reaktionen im Stoffwechsel durchführen. Zu hohe Stickstoffgehalte im Substrat, also über die mikrobielle Verwertbarkeit hinaus, können allerdings zu einer Hemmung der mikrobiellen Aktivität im Fermenter führen.

Schwefel ist ebenfalls essentiell für die Bildung von Enzymen und ist Bestandteil der Aminosäuren Methionin, Cystein und Cystin. Damit ist die Schwefelversorgung im Biogas-Prozess im Wesentlichen abhängig von der Proteinversorgung.

Der Phosphatgehalt ist für die Bildung der Energieträger ATP (**A**denosin**t**ri**p**hosphat) und NADP (Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat) im Stoffwechsel der Mikroorganismen mitbestimmend, weshalb ein Mangel zur Erlahmung des Stoffwechsels führt.

Neben C, N, P, S erfüllen auch Calcium (Ca), Eisen (Fe), Magnesium (Mg) und Natrium (Na) wichtige Stoffwechselfunktionen. So sind z.B. Ca und Mg wichtige Strukturelemente für Enzyme und Fe und Schwefel erfüllen eine zentrale Funktion beim Elektronentransport.

4.2 Spurenelemente

Unter dem Begriff Spurenelemente oder Mikronährstoffe versteht man chemische Elemente, deren mittlere Konzentration einen Wert von ca. 50 mg je kg Biomasse nicht überschreitet, d.h. sie kommen nur in „Spuren“ in den Organismen vor.

Für anaerobe Mikroorganismen (Bakterien bzw. Archaeen) sind Nickel (Ni), Cobalt (Co), Molybdän (Mo), Eisen (Fe) und Selen (Se) essentielle Spurenelemente. Für eine Reihe von Bakterien sind auch Zink (Zn), Kupfer (Cu) und Mangan (Mn) wichtig. Diese Mikronährstoffe sind als Bausteine von Enzymen oder Coenzymen notwendig, die die Stoffwechselprozesse durchführen.

Beispielsweise ist Ni als Zentralatom im Cofaktor F₄₃₀ unabdingbar zum Funktionieren der Methyl-Coenzym M-Reduktase, die den letzten Schritt der Methanogenese ausführt, die Bildung von CH₄.

Kobalt ist als Bestandteil von Corrinoiden und Cobamiden essentiell, auch Ni und Fe-S sind im Elektronentransport wichtig.

Für die Bildung von ATP, dem wichtigsten Energieträger im Stoffwechsel, sind neben Co und Ni auch Na und Se sehr wichtig.

Molybdän ist ein wichtiger Bauteil des Cofaktors Molybdopterin im Methan-Stoffwechsel.

Das Fehlen bzw. die unzureichende Verfügbarkeit essentieller Spurenelemente in gelöster Form (bei niedrigem pH-Wert insbesondere durch sulfidische Bindung schwer verfügbar) kann schwere Mangelercheinungen auslösen, die sich unter anderem im Rückgang der Biogasproduktion, sinkenden Methangehalten und ansteigenden Fettsäurekonzentrationen widerspiegeln. Hinweise hierzu finden Sie auch in der Publikation des Biogas Forum Bayerns „Prozessbiologische Störungen in NawaRo-Anlagen (http://www.biogas-forum-bayern.de/publikationen/Prozessbiologische_Storungen_in_NawaRo-Anlagen.pdf).

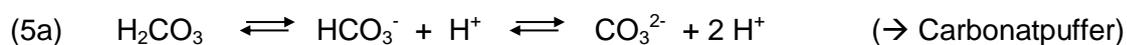
5 Biogas und Gärrest

Methan (CH₄) und Kohlendioxid (CO₂) bilden die Hauptbestandteile des Biogases. Außerdem enthält das Gas Neben- und Spurenbestandteile wie Wasser, Schwefelwasserstoff (H₂S), Ammoniak (NH₃), Wasserstoff (H₂), Kohlenmonoxid (CO) und kleine Partikel.

Die Zusammensetzung des Biogases hängt vor allem von der Art der Einsatzstoffe ab. Kohlenhydrate liefern Biogase mit einem CH₄-Gehalt von rund 50 Vol.-%, wohingegen Fette und Proteine höhere Methananteile und damit energiereichere Gase liefern. H₂S und NH₃ entstehen bei der Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen, Gülle und biogenen Abfallstoffen in erster Linie aus dem Abbau von Proteinen bzw. Aminosäuren, in geringerem Maße auch aus manchen Fetten und anderen biogenen Substanzen (vgl. Kap. 3.2 und 3.3).

Mittlerweile sind zahlreiche Daten zu Biogaserträgen und -zusammensetzungen verschiedener Substrate und Substratmischungen verfügbar, die in Labortests oder Praxisanlagen gewonnen wurden. Eine Abschätzung der Biogaserträge aus verschiedenen Einsatzstoffen kann beispielsweise mit Hilfe des Biogasrechners der LfL vorgenommen werden: [Biogausausbeuten verschiedener Substrate](#)

CH₄ ist kaum wasserlöslich und entweicht nahezu vollständig aus der Gärflüssigkeit ins Biogas, während CO₂, NH₃ und H₂S eine gute bis sehr gute Wasserlöslichkeit aufweisen. Diese Verbindungen liegen in der Gärflüssigkeit im Gleichgewicht zwischen ihrer nichtionischen Form (H₂CO₃, H₂S, NH₃) und den dissoziierten, ionischen Formen (HCO₃⁻, CO₃²⁻, HS⁻, S²⁻, NH₄⁺) vor:



Nur die jeweils nichtionische Form kann als CO₂, H₂S bzw. NH₃ ins Biogas übertreten. Die Gleichgewichtslage, das heißt, das Vorliegen der ionischen und der nichtionischen Formen, aber auch die Verteilung zwischen Gärflüssigkeit und Biogas, werden durch verschiedene Bedingungen im Biogas-Prozess beeinflusst, besonders durch Temperatur und pH-Wert.

Die Dissoziation führt zudem zu einer Pufferung und Stabilisierung des pH-Werts in der Gärflüssigkeit. Die Pufferung durch H₂CO₃/HCO₃⁻ (Carbonatpuffer) bewirkt eine Stabilisierung im neutralen bis schwach Sauren, die Pufferung durch NH₃/NH₄⁺ (Ammoniumpuffer) im schwach basischen pH-Bereich. Auf diese Weise können beispielsweise Carbonsäuren, die im Gärprozess entstehen, bis zu einem gewissen Grad

neutralisiert werden. Erst wenn die Puffersysteme erschöpft sind, kommt es zu einer Versäuerung der Gärmaische. Messungen der Pufferkapazität im Gärreaktor, z.B. des Carbonatpuffers, geben somit zusammen mit anderen Parametern Aufschluss über die Stabilität des Gärprozesses. In der Praxis ist der FOS/TAC-Wert ein Parameter zur Bestimmung der Prozessstabilität.

CO₂ ist im sauren Milieu weniger gut löslich als im basischen. Die Löslichkeit sinkt außerdem mit steigender Temperatur, so dass die Freisetzung von CO₂ ins Biogas mit steigender Temperatur und niedrigem pH-Wert günstiger wird. Die Löslichkeit von H₂S im Wasser ist im Sauren sehr gering (theoretische Löslichkeit: ca. 5 mg/l bei 40°C in reinem Wasser) und nimmt erst bei pH-Werten über 7 deutlich zu, so dass bei saurem und neutralem pH der Übertritt in die Gasphase begünstigt ist.

Das Gleichgewicht zwischen NH₃ und NH₄⁺ verschiebt sich mit steigendem pH-Wert und steigender Temperatur in Richtung NH₃. Hemmwirkungen im Biogas-Prozess, die durch NH₃ hervorgerufen werden, sind deswegen bei basischen pH-Werten und im thermophilen Bereich verstärkt zu erwarten. Im basischen pH-Bereich geht NH₃ auch verstärkt ins Biogas über. Bei den in Biogasanlagen üblichen pH-Werten von etwa 6,5 - 9 ist es allerdings generell sehr gut wasserlöslich, so dass es bevorzugt in der Gärflüssigkeit verbleibt. Im Vergleich zu H₂S finden sich deswegen in der Regel nur relativ geringe Mengen an NH₃ in Biogas, selbst wenn die Gärflüssigkeit hohe Konzentrationen an NH₄-Stickstoff enthält.

Der Gärrest besteht üblicherweise aus relativ schwer abbaubarem organischem Material (z.B. schwer abbaubare Lignocellulosefraktionen) und anorganischen Rückständen (z.B. Salzen), wenn die Prozesskette insgesamt effizient funktioniert. Wegen der relativ hohen Anteile an Stickstoff, Phosphat und Kalium ist er gut als landwirtschaftlicher Dünger geeignet. Allerdings ist zu beachten, dass sich auch ggf. Schwermetalle anreichern können.

Weiterführende Hinweise zu Prozessstörungen und Handlungsempfehlungen finden sich in der Veröffentlichung [„Prozessbiologische Störungen in NawaRo- und Gülleanlagen: Symptome, Ursachen und mögliche Lösungsansätze“](#) der AG III des Biogas Forum Bayern. Weitergehende Ausführungen zum Biogasprozess und seinen Mikroorganismen finden sich in der Publikation [„Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen“](#) der LfL-Schriftenreihe 12/2009.

6 Literatur

- Bauer C., Korthals M., Gronauer A., Lebuhn M. (2008). Methanogens in biogas production from renewable resources – a novel molecular population analysis approach. *Water Sci. Tech.* 58(7), 1433-1439
- Bauer C., Lebuhn M., Gronauer A. (2009). Mikrobiologische Prozesse in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. *LfL-Schriftenreihe* 12/2009, ISSN 1611-4159
- Baserga U. (1998). Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen, *FAT-Berichte* Nr. 512
- Behmel, U. (1993). Mehrstufige Methanisierung von Brauereireststoffen, *Dissertationsschrift*, Technische Universität München
- Bischofsberger W., Dichtl N., Rosenwinkel K.-H., Seyfried C. F., Böhnke B. (Hrsg.), (2005). *Anaerobtechnik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg
- Cirne D. G., Lehtomäki A., Björnsson L., Blackall L. L. (2007). Hydrolysis and microbial community analyses in two-stage anaerobic digestion of energy crops, *J. Appl. Microbiol.*, 2007, p. 516
- Cypionka H. (2005) *Grundlagen der Mikrobiologie*, 3. Auflage 2005, Springer Verlag, Berlin.
- Gallert C., Winter, J. (2005). *Bacterial Metabolism in Wastewater Treatment Systems*, in: *Environmental Biotechnology. Concepts and Applications*, Eds: H.-J. Jördening and J. Winter, WILEY-CHV, Weinheim
- Jetten et al., (1992). Jetten M.S.M., Stams A.J.M., Zehnder A.J.B. (1992). Methanogenesis from acetate: a comparison of the acetate metabolism in *Methanothrix soehngeni* and *Methanosarcina* spp. *FEMS Microbiol. Rev.* 88, 181–198
- Karlson, P. (1984), *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*, 12. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Krause L., Diaz N.N., Edwards R.A., Gartemann K.H., Krömeke H., Neuweger H., Pühler A., Runte K.J., Schlüter A., Stoye J., Szczepanowski R., Tauch A., Goesmann A. (2008). Taxonomic composition and gene content of a methane-producing microbial community isolated from a biogas reactor. *J. Biotechnol.* 136(1-2), 91-101
- Lebuhn M., Bauer C., Gronauer A. (2008a). Probleme der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen im Langzeitbetrieb und molekularbiologische Analytik. In: *VDLUFA-Schriftenreihe* 64, 118-125, ISBN978-3-941273-05-4
- Lebuhn M., Liu F., Heuwinkel H. and Gronauer A. (2008). Biogas production from monodigestion of maize silage – long-term process stability and requirements. *Water Sci. Tech.* 58(8), 1645-1651

Lebuhn M., Bauer C., Munk B. and Gronauer A. (2009). Population dynamics of methanogens during acidification of biogas fermenters fed with maize silage – a causal analysis. Proceedings of the 1st International Congress Biogas Science 2009, 2.12. – 4.12.2009, Erding, LfL-Schriftenreihe 16/2, ISSN 1611-4159, 319-332

Liebetrau J. (2008) Regelungsverfahren für die anaerobe Behandlung von organischen Abfällen, Manuskriptenreihe zur Abfallwirtschaft, Band 9, Hrsg.: W. Bidlingmaier, M. Kranert, Rhombos Verlag, Berlin

Lynd L., Weimer P. J., van Zyl W. H., Pretorius I. S. (2002). Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 2002, p. 506

Mata-Alvarez, J. (Ed.) (2003). Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste, IWA Publishing, 1st edition, London

Mudrack K., Kunst S. (1994) Biologie der Abwasserreinigung, 4. Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart

Neumann W., Forkmann R., Krüger K. (1998). Mikrobiologische Eliminierung von Schwefelwasserstoff – neue praktische und theoretische Erkenntnisse, in: Technik anaerober Prozesse, Hrsg.: DECHEMA e.V., 275

O'Sullivan C. A., Burell P. C., Clarke W. P., Blackall L. L. (2005). Structure of a cellulose degrading bacterial community during anaerobic digestion, Biotechnology and Bioengineering 92/7, 2005, pp. 871-878

Rutzmoser K. und Spann B. (2002). Zielwert-Futteroptimierung, Bayer. Landesanstalt für Tierzucht, Grub

Reineke W., Schlömann M. (2007). Umweltmikrobiologie, Elsevier, München

Röhling et al, 2008 Biogasproduktion in Bayern 2001, topagrar Nr. 10/2008, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster und Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Agrarökonomie, München (http://www.lfl.bayern.de/ilb/technik/32565/linkurl_0_2.pdf)

Schink B. (1997). Energetics of syntrophic cooperation in methanogenic degradation. Microbiol. Mol. Biol. Rev. 61/2, 262-280

Schink B. (2006). Syntrophic associations in methanogenic degradation. In: Molecular Basis of Symbiosis, Jörg Overmann (ed.). Springer, Berlin, pp. 1-19

Schwarz H. (2003). Das Cellulosom – Eine Nanomaschine zum Abbau von Cellulose, Naturwissenschaftliche Rundschau, 56/3, 121

Schneider R. (2007). Biologische Entschwefelung von Biogas, Dissertation an der Technischen Universität München

Schnürer A., Zellner G., Svensson, B.H. (1999). Mesophilic syntrophic acetate oxidation during methane formation in biogas reactors. FEMS Microbiol. Ecol. 29, 249–261

Sekiguchi Y, Kamagata Y, Nakamura K, Ohashi A, Harada H. (1999). Fluorescence in situ hybridization using 16S rRNA-targeted oligonucleotides reveals localization of methanogens and selected uncultured bacteria in mesophilic and thermophilic sludge granules. Appl. Environ. Microbiol. 65(3), 1280-1288

Stadmüller U. (2004). Grundlagen der Bioabfallwirtschaft, Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin

Sticksel E. (2010) persönliche Mitteilung, Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung, Am Gereuth 8, 85354 Freising - Tel. 08161/71-3637

Zitiervorlage:

Schieder, D. , A. Gronauer, M. Lebuhn, K. Bayer, J. Beck, G. Hiepp und S. Binder (2010): Prozessmodell Biogas. In: Biogas Forum Bayern Nr. III – 03/2010, Hrsg. ALB Bayern e.V., https://www.biogas-forum-bayern.de/publikationen/Prozessmodell_Biogas.pdf, Stand [Abrufdatum].

7 Glossar

ADF	Säure-Detergentien-Faser-Gehalt (Acid Detergent Fiber)
ADL	Säure-Detergentien-Lignin-Gehalt (Acid Detergent Lignin)
ADP	Adenosindiphosphat
ATP	Adenosintriphosphat
CCM	Corn-Cob-Mix
CH ₄	Methan
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
CoA	Coenzym A
DSMZ	Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
ΔG°	Reaktionsenergie (freie Gibbsche Energie unter Standardbedingungen)
GPS	Ganzpflanzensilage
H ₂ /H ⁺	Wasserstoff/Wasserstoffion
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
ME	Metabolische Energieeinheit
MJ	Megajoule = 10 ⁶ Joule
NAD(P)	Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat
NAD(P) ⁺	oxidierte Form des NAD(P)
NAD(P)H	reduzierte Form des NAD(P)
FAD	Flavin-Adenin-Dinukleotid
NDF	Neutral-Detergentien-Faser-Gehalt (Neutral Detergent Fiber)
NH ₃	Ammoniak
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
O ₂	Sauerstoff
oTS	organische Trockensubstanz
pH ₂	Wasserstoff-Partialdruck
TM	Trockenmasse

Das „Biogas Forum Bayern“ ist eine Informationsplattform zum Wissenstransfer für die landwirtschaftliche Biogasproduktion in Bayern

Arbeitsgruppe III (Prozessbiologie, -bewertung und Analytik)

hier erarbeiten Experten Publikationen zu folgenden Themen:

- Substratbewertung
- Mikrobiologie und Chemie
- Analytik
- Prozesskontrolle
- Restgaspotenziale

Mitglieder der Arbeitsgruppe

- Agrarbildungszentrum Landsberg am Lech
- Bayerisches Staatsministerium für Umwelt und Gesundheit
- Biogasanlagenbetreiber
- Conpower Energie GmbH
- f10 Forschungszentrum für Erneuerbare Energien
- Fachverband Biogas e.V.
- Landesanstalt für Landwirtschaft
Institut für Landtechnik und Tierhaltung
Abteilung für Qualitätssicherung und Untersuchungswesen
- Landeskuratorium der Erzeugerringe für tierische Veredelung in Bayern e.V.
- Technische Universität München
Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie
- renergie Allgäu e.V.
- Wessling Laboratorien



Herausgeber:

Arbeitsgemeinschaft Landtechnik
und landwirtschaftliches Bauwesen in Bayern e.V.
Vöttinger Straße 36
85354 Freising
Telefon: 08161/71-3460
Telefax: 08161/71-5307
Internet: <http://www.biogas-forum-bayern.de>
E-Mail: info@biogas-forum-bayern.de