

# Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft

Fachbereich Landwirtschaftliches Untersuchungswesen

Gustav-Kühn-Straße 8, 04159 Leipzig

Internet: <http://www.landwirtschaft.sachsen.de/lfl>

---

Bearbeiter: Gudrun Hanschmann

E-Mail: [gudrun.hanschmann@smul.sachsen.de](mailto:gudrun.hanschmann@smul.sachsen.de)

Tel.: 0341 9174-228

## Versuch zum Verhalten von Deoxynivalenol (DON) in einer Biogasanlage

### 1 Einleitung

Deoxynivalenol gehört in die Gruppe der Mykotoxine, ist damit ein Stoffwechselprodukt von Schimmelpilzen und wird hauptsächlich in Getreide gebildet. Fusarienpilze, die ubiquitär am Boden, oder auf nicht richtig eingearbeiteten Pflanzenrückständen auf dem Feld vorhanden sind, können in das aufwachsende Getreide vordringen und dort unter bestimmten Bedingungen Mykotoxine bilden. Die am häufigsten vorkommenden Mykotoxine sind das Deoxynivalenol (DON) und das Zearalenon (ZEA). Zur Vermeidung des Pilzbefalls gibt es eine ganze Reihe von Strategien, die der Landwirt anwenden kann, dennoch bleibt die Witterung, vor allem zum Zeitpunkt der Blüte ein wesentlicher, nicht zu beeinflussender Faktor, der über hohe oder niedrige Mykotoxingehalte im Erntegut entscheidet. Wenn Grenzwerte (1) überschritten sind, darf das Getreide weder in der Nahrungsmittel- noch in der Futtermittelproduktion eingesetzt werden.

Im Rahmen des vorliegenden Versuches sollte deshalb geprüft werden, ob DON bei der Biogasherstellung im Gärrest verbleibt oder abgebaut wird.

Die Hauptgärsubstrate bei der Biogaserzeugung sind Rinder- und Schweinegülle. Kosubstrate in Form von Getreide, Mais oder Maissilage können den Gasertrag erheblich steigern. Ziel ist die Nutzung organischer Substrate zur Energiegewinnung und die anschließende Rückführung der darin enthaltenen Nährstoffe in den landwirtschaftlichen Stoffkreislauf.

Der Einfluss mykotoxinbehafteten Getreides auf die Prozessführung ist in einem Projekt der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft (2) bereits geprüft worden. Die danach untersuchte Restgülle wies kein DON auf. Der hier durchgeführte Versuch in einer größeren Anla-

ge diene der Überprüfung der in (2) gemachten Ergebnisse bezüglich des DON-Gehaltes im Gärrest.

## 2 Durchführung

### 2.1. Gärversuch

Für diesen Versuch wurde Triticale eingesetzt, die einen natürlichen DON-Gehalt von 3200 µg/kg aufwies. Der Versuch wurde im Institut für Wärmetechnik und Thermodynamik (IWTT), G.-Zeuner Str. 7 in der Laborbiogasanlage der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt.

Für den Versuch verantwortlich war Herr Erik Ferchau von Bergakademie Freiberg, der uns die folgenden Parameter übermittelte:

Versuchszeitraum: 31.01. – 18.07.07, 168 Tage

Betriebsparameter:

- Fermenter mit 23 l Volumen, Ablass durch Gefäßboden
- quasikontinuierlicher Betrieb,
- mesophiler Temperaturbereich (36°C)
- Substratzugabe: 1 x am Tag
- Rührintervall: halbstündlich für 2 Minuten

- Start mit aktiven Gärrest aus der Laborbiogasanlage mit einem oTS-Gehalt von 2%

- Zugabe Rindergülle/ Triticale im oTS-Mischungsverhältnis - 20/80

- theoretische Verweilzeit im Fermenter konstant 80 Tage

- Rindergülle: oTS = 10,61 %

- Triticale: oTS = 83,95 %

Tägliche Zugabemengen :

Raumbelastung kg oTS/m <sup>3</sup> Fermentervolumen (FV)	0,5	0,75	1
Triticale in g	10,96	16,44	21,92
Rindergülle in g	21,68	32,52	43,36
Wasser in g	254,86	238,55	222,23
Gesamt oTS-Gehalt der Zugabe in %	4	6	8
Laufzeit in Tagen	26	22	120

Der oTS-Gehalt der eingesetzten Rindergülle aus der MVA Lichtenberg änderte sich wenn frische Gülle besorgt werden musste. Am 64. Versuchstag wurde frische Rindergülle aus Lichtenberg mit einem oTS-Gehalt von 7,76 % eingesetzt. Damit änderte sich die tägliche

Zugabemenge von Gülle auf 59,28g und Wasser auf 206,31 g. Am 86. Versuchstag wurde frische Rindergülle aus Lichtenberg mit einem oTS-Gehalt von 10,0 % eingesetzt. Damit änderte sich die tägliche Zugabemenge von Gülle auf 46,0g und Wasser auf 219,58 g. Am 167. Versuchstag wurde frische Rindergülle aus Lichtenberg mit einem oTS-Gehalt von 8,57 % eingesetzt. Damit änderte sich nochmals die tägliche Zugabemenge von Gülle auf 53,68g und Wasser auf 211,91 g.

Der Gärrest wurde komplett gesammelt und gefroren aufbewahrt. Es wurden 3 Chargen für die jeweilige Raumbelastungsstufe gesammelt.

## **2.2. DON-Analytik**

Die Gärreste wurden im FB 8 der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft auf DON mit einer LC-MS/MS-Hausmethode untersucht. Hierfür wurden 50 ml Gülle mit 50 µl Verrucarol (10ppm) als Wiederfindungsstandard versetzt, mit dest. Wasser auf 500 ml verdünnt und zur Ausfällung von Proteinen mit Phosphorsäure auf pH = 2 eingestellt. Anschließend wurde zentrifugiert und die gesamten 500 ml mittels Stickstoff über ein vorher konditionierte SPE-Säule (Oasis HLB – 6 ml-200 mg, Firma Waters) gedrückt, mit Wasser gewaschen und das DON mittels 10 ml MeOH in MTBE eluiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 8 ml Acetonitril/Wasser (84/16) aufgenommen und dieser über eine zweite. SPE-Säule (Mycosep Nr.226 – Firma Coring) gereinigt. Der Extrakt wurde zur Trockne einrotiert und in 1 ml des HPLC-Eluenten aufgenommen.

Messbedingungen:

APCI 4000 (Applied Biosystem), gekoppelt mit HPLC (Shimadzu)

ESI negativ, Quantifizierung über Acetataddukte

Säule: Synergi Polar RP 125x 2 mm, 4 µm, 80 Å (Phenomenex)

Eluent A: MeOH/ H<sub>2</sub>O = 20/80 + 5mM NH<sub>4</sub>ac

Eluent B: MeOH/ H<sub>2</sub>O = 90/10 + 5mM NH<sub>4</sub>ac

Gradient: 25%B in 16 min auf 100 % B

Inj.vol: 10 µl

Oven: 25°C

### 3 Ergebnisse

Der DON-Gehalt der eingesetzten Triticale betrug 3200 µg/kg. Folgende Tabelle spiegelt die Verhältnisse im Gärbehälter nochmals wider:

Raumbelastung kg oTS/m <sup>3</sup> Fermentervolumen (FV)	0,5	0,75	1	Summe
Triticale in g (tägliche Zugabe)	10,96	16,44	21,92	
Rindergülle in g (tägliche Zugabe)	21,68	32,52	43,36	
Wasser in g (tägliche Zugabe)	254,86	238,55	222,23	
Gesamt oTS-Gehalt der Zugabe in %	4	6	8	
Laufzeit in Tagen	26	22	120	168
Volumenzufluss (l) ca.300ml/Tag	7,8	6,6	36	50,4
Fermentorvolumen (l)	23	23	23	23
Gesamtzugabe Triticale (g)	285	362	2630	3277
entspricht DON in µg	912	1158	8416	10456
<b>DON in µg/l bezogen auf Fermenter- volumen von ca. 23 l</b>	<b>40</b>	<b>90</b>	<b>456</b>	
<b>DON in µg/l bezogen auf Gesamtvo- lumen von ca. 83 l</b>	<b>11</b>	<b>25</b>	<b>126</b>	
<b>DON gemessen (µg/l)</b>	<b>1,6</b>	<b>1,5</b>	<b>0,4</b>	

Unter oben genannten Bedingungen könnte bei einer Raumbelastung von 1 und einer Verweilzeit (120 Tage) maximal 456 µg/l DON gemessen werden. Da aber täglich das gleiche Volumen abgelassen wie zugefügt wird, sind bei einer gleichmäßigen Verteilung im Gesamtvolumen minimal 126 µg/l denkbar. Beide Annahmen sind idealisiert, deshalb sollte sich der DON-Gehalt zwischen diesen beiden Werten bewegen. DON ist sehr gut wasserlöslich und geht, wie wir auch aus einem Versuch zum Verhalten von DON in einer Bioethanolanlage (3) wissen, in die flüssige Phase über.

Die DON-Gehalte, die wir gemessen haben, liegen mit 0,4 bis 1,6 µg/l knapp über der Bestimmungsgrenze unseres Messverfahrens und damit deutlich unter den zu erwartenden. Wir leiten aus diesen Ergebnissen ab, dass DON bei der Vergärung von Gülle mit Triticale-zusatz abgebaut wird. Dieser Gärversuch diente der Überprüfung eines ähnlichen Versuches in kleinerem Maßstab aus 2006, bei dem ebenfalls kein DON im Gärrest gefunden werden konnte (2)

#### **4 Literatur**

- (1) Verordnung (EG) Nr. 856/2005 der Kommission vom 06. Juni 2005 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 466/2001 in Bezug auf Fusarientoxine (Abl. Nr. L143/3; 07.06.2005)
- (2) K. Jäckel: "Ermittlung von Gaserträgen mykotoxinbelasteter Getreidearten für die Co- und Monovergärung" Forschungsprojekt im Auftrag der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft, Abschlussbericht 2006
- (3) G.Hanschmann, D.Krieg: "Verhalten von Mykotoxinen bei der Ethanolherzeugung aus Getreide" Mycotoxin Research 2006, 22, 174-178