

Probenahme aus Gülle-, Fermenter- und Gärrestbehältern, Einsatzstofflagern und offenen Silos



Nr. III – 20/2024

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



Günter Henkelmann
Michael Lebuhn
Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft



Mathias Hartel
Fachverband Biogas e.V.



Gunther Pesta
atres

Inhaltsverzeichnis

1. Vorwort	3
2. Einfluss der Probenahme auf die Qualität von Laboranalysen	4
3. Vorüberlegungen zur Probenahme	5
3.1 Anlass der Probenahme	5
3.2 Häufigkeit der Probenahme	6
3.3 Anzahl und Menge der Proben	7
4. Repräsentative Probe	8
5. Beprobung flüssiger Behälterinhalte in Güllelagern, Fermentern, Nachgärern und Lagerbehältern	8
5.1 Vorbereitung der Probenahme	8
5.2 Grundsätze	9
5.3 Anzahl der Einzelproben von flüssigen Fermenterhalten	11
5.4 Flüssige Proben direkt aus den Gärbehältern oder der Vorgrube	11
5.5 Flüssige Proben aus einem Entnahmehahn	11
5.6 Flüssige Proben aus dem Bypass	12
5.7 Flüssige Proben aus dem Überlauf	12
5.8 Halbflüssige, pastöse und spezielle Proben	12
5.9 Probentransport	13
6. Beprobung von Silos, pflanzlichen Feststoff- und Schnittgutlagern und Festmistbehältern	13
6.1 Probenahmegeräte	13
6.2 Anzahl der Einzelproben	14
6.3 Zu beprobende Menge	14
6.4 Beprobung eines Silos von oben	14
6.5 Beprobung eines Silos an der Schnittkante	15
7. Fazit zur Probenahme	17
8. Literatur / Gesetze /Schriftenverzeichnis	18
Anlage 1: Muster-Probenahmeprotokoll (flüssige Behälterinhalte)	20
Anlage 2, Muster-Probenahmeprotokoll (Einsatzstoffe)	21

1. Vorwort

Das Wachstum der Biomassenutzung ist über Biogasanlagen von ökonomischen, technischen Parametern und umweltpolitischen Gesichtspunkten bestimmt.

Soll ein Teil des steigenden Energiebedarfs im „Energienmix der Zukunft“ aus nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) und Reststoffen der landwirtschaftlichen Produktion sowie Koppelprodukten und Bioabfällen gedeckt werden, so spielt eine gute Laboranalytik für die Optimierung der Prozesse und eine effektive Steuerung der Prozessbiologie in einer Biogasanlage eine immer bedeutendere Rolle. Zudem kann durch Beratung und Information und Interpretation der für den Landwirt neue Produktionszweig der Energie aus einer (NawaRo-) Biogasanlage zu einer guten und nachhaltigen Einkommensquelle werden - sei es durch die Biogaserzeugung selbst oder zumindest durch Lieferung von Einsatzstoffen (Substraten) zu einem neuen Absatzmarkt seiner pflanzlichen Erzeugnisse.

Um geeignete Einsatzstoffe zu beurteilen und deren Gaserträge abzuschätzen, eine Biogasanlage auszulasten und die Prozesse zu optimieren, sind Messwerte zum Einsatzstoff und Qualitätsuntersuchungen im Labor für die wichtigsten Prozessparameter erforderlich. Denn mit der Kenntnis dieser Mess- und Laborwerte kann die Umsetzung der Bioenergie effektiver und wirtschaftlicher betrieben werden. Gleichzeitig kann auf der Basis von hochwertigen Analysen gezielt in einen suboptimalen Prozess eingegriffen oder in kritischen Situationen die Methanproduktion wieder kontrollierbar gemacht werden.

Das bedeutet, dass den Laborwerten, die für die Abschätzung der Gasproduktion und der Prozessbeurteilung herangezogen werden, ein hoher ökonomischer Stellenwert zukommt. Um aber diesem hohen Stellenwert gerecht zu werden, sind bestimmte Grundvoraussetzungen zu erfüllen, die ebenso wichtig sind wie die Laborergebnisse selbst.

Dabei gibt es bislang für die Probenahme von landwirtschaftlichen Biogasanlagen keine einheitliche Regelung oder Normung. Daher wird hier, wie so oft im Bereich der Bioenergie, ein Regelwerk aus anderen Bereichen, z. B. der Futtermittelanalytik, Bodenprobenahme, Lebensmittel-, Düngemitteluntersuchung, Wasser- und Abwassertechnik herangezogen und für die Bioenergie adaptiert. Auch wenn es sich bei Biogas-Einsatzstoffen (Substraten) oder bei der Probenahme von Fermenter- oder anderen Behälterinhalten oft um das gleiche Material wie beispielsweise bei einer Futtermittelanalytik, z. B. Silomais oder Grassilage, usw. handelt, gelten hier die amtlichen Rechtsvorschriften für die oben genannten Bereiche nicht.

Allerdings sind bei veterinärrechtlich zugelassenen und überprüften Biogasanlagen und dem Transport veterinärrechtlich relevanten Materials wie z.B. Gülle zwischen verschiedenen Betrieben auch bei der Probenahme Vorschriften zu beachten. Diese sind im Anhang zu Kap. 2.2.6.4 im Biogashandbuch Bayern vorgestellt.

Die Grundregeln der amtlichen Futtermittelkontrolle sind in der „Verordnung (EU) 2017/625 des Europäischen Parlaments und des Rates...“ festgelegt und können als Anhaltspunkt für eine Probenahme von Einsatzstoffen dienen. Weiterhin gibt es eine Anleitung zur „Probenahme von flüssigen Proben in Biogasanlagen“ vom VDLUFA, die als wesentliche Basis dieser Schrift zu sehen ist. Diese ist dem VDLUFA Band VII Umweltanalytik; Grundwerk, V; 4. Aufl. 2011 Gesamtwerk einschl. 1. Ergänzungslieferung 2014, ISBN 978-3-941273-10-8, zu entnehmen. Die in dieser Quelle beschriebenen Methoden und Verfahren wurden in dieser Fachinformation stark berücksichtigt.

Amtliche Futtermittelproben, Wirtschaftsdünger und Düngemittel müssen von geschultem Personal nach den jeweiligen rechtlichen Vorgaben entsprechend den EU-Richtlinien gezogen werden. Durch das Fehlen einer solchen Regelung im Bereich der landwirtschaftlichen Biogasanlagen kann jeder Mitarbeiter einer Biogasanlage oder ein Beauftragter vom Silo oder Fermenter Proben ziehen. Damit dies einheitlich und auf geeignete Weise vollzogen werden kann, dient diese Anleitung zur Probenahme.

Für eine bessere Genauigkeit der Laborergebnisse empfiehlt es sich immer, die Untersuchungen bei einem notifizierten Prüflabor vornehmen zu lassen. Seit 2011 werden länderübergreifende Ringversuche (LÜRV-A) (alle 2 Jahre) gemäß dem Fachmodul Abfall (FMA) für die gesamte Bundesrepublik organisiert und durchgeführt. Die länderübergreifenden Ringversuche im Vollzug der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) und der Bioabfallverordnung (BioAbfV) werden in den Bereichen Boden, Bioabfall und Klärschlamm angeboten. Diese notifizierten Prüflabore eignen sich auch für die Untersuchung eines Gärproduktes einer NawaRo Biogasanlage oder eines Einsatzstoffes aus der Landwirtschaft.

Neben den notifizierten Prüflaboren kann auch für die Probenahme selbst ein notifizierter Probenehmer mit der Probe beauftragt werden. In der Regel arbeiten die notifizierten Prüflabore mit entsprechenden Probenehmern zusammen.

Bereits bei der Ernte oder Anlieferung von Einsatzstoffen kann es sinnvoll sein, Untersuchungen vorzusehen. Gerade beim Einsatz von Substraten mehrerer Zulieferer oder Schlägen mit unterschiedlichen Mengen kann dies für die Erfüllung der düngerechtlichen Anforderungen hilfreich sein. Oftmals weichen die hinterlegten Standardwerte im Düngerecht für Einsatzstoffe von den tatsächlichen Werten auf Betriebsebene ab. Gründe können zum einen standortspezifische Unterschiede im Ertragsniveau der einzelnen Schläge und ihrem Mengenanteil am gesamten Substratmix sein. Zum anderen kann es durch witterungsbedingte Ereignisse wie Trockenheit oder sehr viel Regen zu einer schlechteren Substratqualität kommen, die sich meist in einer geringeren Trockenmasse und niedrigerem Nährstoffgehalt auszeichnet. Im Falle einer fachrechtlichen Kontrolle nach Düngerecht können solche Abweichungen zu Problemen bei der Plausibilisierung führen, wenn bei einem Substrat mit geringerer Qualität von einem unter normalen Bedingungen geernteten Substrat (Standardwert) ausgegangen wird. Optimalerweise deklariert der abgebende Betrieb gerade bei zunehmenden Abweichungen vom Standardsubstrat auf Basis einer Untersuchung und nicht nach Standardwert. Nur so können mögliche Abweichungen der Nährstoffgehalte zwischen eingesetztem Einsatzstoff und ausgebrachtem Gärprodukt nachvollzogen werden.

2. Einfluss der Probenahme auf die Qualität von Laboranalysen

Da die Qualität der Untersuchungsergebnisse nicht nur von der eigentlichen Laboranalyse bestimmt wird, sondern auch das Resultat aller vorhergehenden Verfahrensschritte ist, wirken sich die einzelnen Verfahrensschritte auch auf die Gesamtqualität von Analyseergebnissen aus. Die Qualität lässt sich daher nicht an den absoluten Werten und den angegebenen Nachkommastellen im Labor bemessen, sondern besonders an der Repräsentativität der Probe sowie der Genauigkeit, mit der die Proben vorher gezogen und verarbeitet wurden. Dies macht Abbildung 1 deutlich:

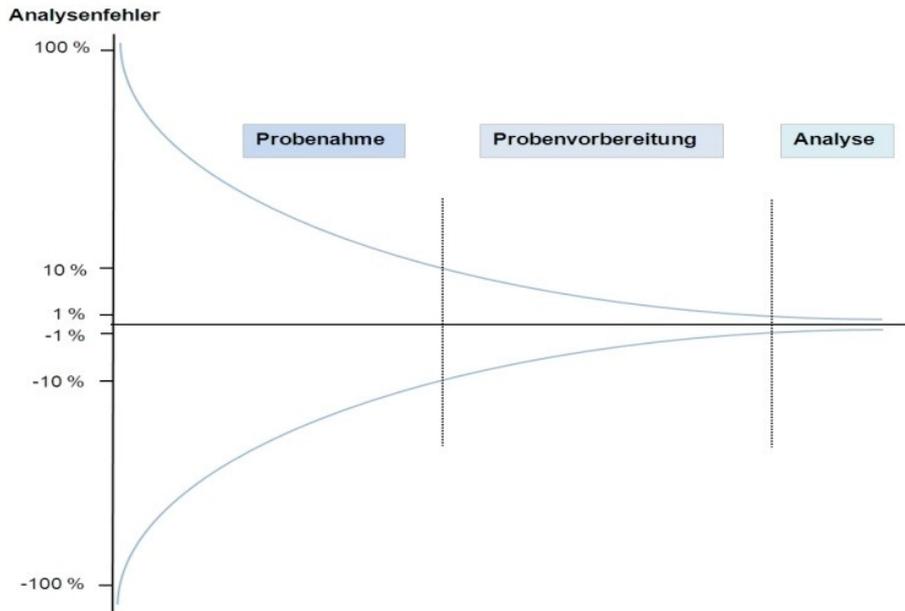


Abb. 1: Modellhafter Zusammenhang zwischen Analysefehler und Verfahrensschritten

Der Hauptanteil der Analysefehler entsteht schon während der Probenahme. Bei der anschließenden Probenvorbereitung, Trocknung, Vermahlung und Homogenisierung der Proben sind Fehler von bis zu 10 % nicht auszuschließen. Nur ein geringer Teil (+/- 1 %) ergibt sich während der Analyse z. B. durch Wäge- und Pipettierfehler.

Bei Analysen im Rahmen der Prozessüberwachung ist darauf zu achten, dass die aus dem Gülle- und Substratlager, Fermenter, Nachgärer oder Gärrestlager entnommenen Proben möglichst repräsentativ das vollständige zu beprobende Material widerspiegeln.

3. Vorüberlegungen zur Probenahme

Bei der Planung einer einzelnen Probenahme oder der Erstellung eines Probenahmeplans mit wiederkehrenden Untersuchungsreihen sollten stets Vorüberlegungen angestellt werden, die nicht nur den Anlass der Probenahme betreffen, sondern auch deren Häufigkeit und erforderliche Probenmengen. Eine sorgfältig geplante Probenahme bildet die Grundlage für einen reibungslosen Ablauf während der Probennahme und für zuverlässige und bewertbare Analyseergebnisse.

3.1 Anlass der Probenahme

Der Anlass einer Probenahme unterscheidet sich nicht nur von Biogasanlage zu Biogasanlage, sondern kann sich auch an einer Biogasanlage während des Betriebsjahres ändern.

Rechtliche Anforderungen: Der im Genehmigungsbescheid beschriebene Betrieb einer Biogasanlage kann regelmäßige Probenahmen erforderlich machen, beispielsweise für den Nachweis der Hygenisierung des Gärrestes bei Abfallanlagen, die Gärrestqualität für die Ausbringung als Dünger oder für den Erhalt diverser Boni nach dem EEG. Art und Umfang der

Analysen sind den Bescheiden zu entnehmen oder individuell mit den für die Prüfung zuständigen Personen oder Organen abzustimmen.

Routineuntersuchung: Ein Betreiber einer Biogasanlage sollte im Rahmen der Qualitätssicherung sowohl die eingesetzten Substrate wie auch die flüssigen Behälterinhalte routinemäßig im Labor untersuchen lassen. Beim Fermenter wäre es z. B. angeraten, in einem regelmäßigen Abstand (etwa ein- bis zweiwöchentlich) den sog. FOS, den TAC und den Quotienten FOS/TAC zu untersuchen. Routineuntersuchungen müssen nicht immer zwingend repräsentativ und aufwändig sein, wenn der Betreiber selbst ein paar einfache Untersuchungen vornimmt. Die Probenahme sollte aber dennoch immer gleich erfolgen. So kann der Laborwert mit den vorherigen Laborwerten verglichen werden und der Betriebszustand eingeschätzt werden.

Störungsbeseitigung: Will man Störungen aufspüren, muss noch mehr Wert auf eine gute Probenahme gelegt werden. Denn hier fehlen ja die entsprechenden vorherigen Werte, und diese Beprobung muss genau das widerspiegeln, was aktuell im Fermenter vor sich geht. In diesem Fall ist es besonders wichtig, eine möglichst repräsentative Probe zu ziehen, denn ohne diese Vorbedingung kann kein Laborwert entstehen, der eine Diagnose ermöglicht und verlässliche Rückschlüsse auf den Prozesszustand zulässt. Auf dessen Basis wären ja möglicherweise entscheidende Sofortmaßnahmen zu treffen.

Optimierungen: Wenn bei Routineuntersuchungen festgestellt wurde, dass der Prozess durchaus noch Potentiale zur Gasproduktion aufweist, so können die weniger optimalen Bedingungen verbessert und technische Schwachstellen identifiziert und behoben werden. Auch hier ist eine möglichst repräsentative Beprobung Voraussetzung. Zudem sollte die Überprüfungshäufigkeit deutlich angehoben werden, um nicht Gefahr zu laufen, dass der Prozess überlastet wird und eine „Versäuerung“ droht.

Gerade bei Störungen und gewünschten Optimierungen ist es sinnvoll, ein beratendes Labor oder eine fachkundige Firma hinzuzuziehen, um einen maximalen Erfolg zu gewährleisten. Die Probenahme kann durchaus vom Betreiber selbst durchgeführt werden, wenn er die Hinweise in dieser Fachinformation berücksichtigt.

3.2 Häufigkeit der Probenahme

Die Häufigkeit von Laboruntersuchungen hängt von den in Kapitel 3.1 benannten Anlässen und Qualitätszielen des Betreibers ab. Der Rahmen für die Probenhäufigkeit ist individuell festzulegen und liegt dabei zwischen täglicher oder einmal jährlicher Probenahme:

- Berücksichtigt man rechtliche Vorgaben, so können monatliche, halbjährliche oder jährliche Probenahmen individuell vorgeschrieben sein, wie es beispielsweise für die Einhaltung der DüngemittelVO oder den Erhalt von Boni nach dem EEG erforderlich ist.
- Läuft eine Anlage im ungestörten Betrieb, und die Untersuchung dient nur als Routine der Qualitätssicherung und der Selbstüberprüfung, können, wöchentliche bis monatliche Untersuchungen ausreichend sein.
- Wenn es das Ziel ist, den Prozess zu optimieren, sollten komplexere Untersuchungen z.B. zu Carbonsäuren, Spurenelementen, Essigsäureäquivalent, Gasmengen und -

ausbeute die Basis eventueller Betriebsänderungen sein. Hier ist je nach Fütterung und Stoffumsatz von zwei- bis fünftägigen Untersuchungszyklen auszugehen.

- Sollen Störungen beseitigt werden, sind einige schnelle und gezielte Untersuchungen z. B. zu Hemm- und Störstoffen sowie zu den Einsatzstoffen erforderlich. Hier empfiehlt es sich, täglich zu beproben. Nach der Prüfung des Erfolgs von Maßnahmen sollten dann in einem größeren Abstand etwa eine Woche nach Störungsbeseitigung erneut Untersuchungen durchgeführt werden

Erfolgt die Probennahme während eines bestimmten Beobachtungszeitraums bzw. mit einer gewissen Regelmäßigkeit, so ist es für die Bewertung der Analysenergebnisse vorteilhaft, das untersuchende Labor in diesem Zeitraum nach Möglichkeit nicht zu wechseln. Bereits in Kapitel 2 wurden neben dem Einfluss der Probennahme auf die Analysenergebnisse mögliche Abweichungen durch die Bearbeitung im Labor beschrieben. So ist beispielsweise nicht jedes Ergebnis mit der gleichen Sicherheit wiederholbar. Abweichungen bei Doppelbestimmungen können sogar innerhalb eines Labors auftreten, beispielsweise wenn das beprobte Material sehr inhomogen ist. Außerdem hat jede Messmethode ihre eigenen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Von der Nachweisgrenze hängt ab, wie niedrig die Konzentration des zu untersuchenden Parameters (Analyt) sein kann, damit er noch als Element, Stoff oder Verbindung nachgewiesen werden kann (qualitativ). Von der Bestimmungsgrenze hängt ab, wie niedrig die Konzentration des zu untersuchenden Parameters (Analyt) sein kann, damit er noch mengenmäßig nachgewiesen werden kann (quantitativ). Es ist nicht auszuschließen, dass für ein und denselben Analyten die Probenvorbereitung und die Messmethode bei verschiedenen Laboren unterschiedlich durchgeführt werden. Dementsprechend können unterschiedliche Ergebnisse entstehen, wenn verschiedene Labore die Untersuchungen durchführen. Daher sind Laborwechsel bei solchen Untersuchungszyklen zu vermeiden.“

3.3 Anzahl und Menge der Proben

Welche Anzahl an Proben und Mengen bei der Probenahme genommen werden, ist nicht pauschal für jeden Betrieb zu beantworten. Jeder Betreiber einer Biogasanlage muss entsprechend den Vorgaben seiner verwendeten Technik, den baulichen Gegebenheiten, den Behältergrößen und den Prozessparametern, die Probenahme selbst anpassen. Je grösser die zu beprobende Partie, also der zu beprobende Behälter ist, desto mehr Einzelproben sollten genommen werden.

Bevor man jedoch eine Beprobung durchführt, sollte man sich grundsätzlich überlegen, was der Grund bzw. das Ziel der Beprobung ist. Ist es eine Routinemessung, eine Beseitigung von Störungen oder eine Optimierung des Prozesses?

Auf alle Fälle muss die Beprobung die Gesamtmenge des zu untersuchenden Behälters möglichst gut repräsentieren und mit größtmöglicher Sorgfalt durchgeführt werden. Durch die Anzahl der Stichproben und die Zahl der Beprobungen kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit eine repräsentative Probe entnehmen, niemals aber ein 100%iges Abbild der Gesamtmenge erhalten.

Die Qualität des Untersuchungsergebnisses hängt in erster Linie von der Qualität der Probenahme ab!

4. Repräsentative Probe

Nur eine repräsentative Probe lässt einen Rückschluss auf die gesamte Partie zu. Sie ist daher bei allen Untersuchungen wichtig, kann aber bei reinen Routineproben z. B. durch geringere Stichprobenzahlen etwas vereinfacht werden.

Bei der Probenahme müssen oft Kompromisse gemacht werden zwischen der statistisch notwendigen Anzahl analysierter Proben, dem zeitlichen und materiellen Aufwand und den gegebenen technischen Möglichkeiten. So kann es beispielsweise schwierig werden, sehr heterogene Proben oder durchmischte Gärbehälter mit Totzonen repräsentativ zu beproben.

5. Beprobung flüssiger Behälterinhalte in Güllelagern, Fermentern, Nachgärern und Lagerbehältern

5.1 Vorbereitung der Probenahme

Vor Beginn der Probenahme stellen Sie sicher, dass alles benötigte Material bereitsteht (Probeneimer, Probenflaschen, Material zum Mischen/Teilen von Proben, Verpackungs- und Beschriftungsmaterial, Formulare etc.).

Insbesondere sollte auch die „Persönliche Schutzausrüstung“ (Handschuhe, evtl. saubere Kleidung) angelegt werden.

Proben müssen so genommen und verpackt werden, dass keine Verunreinigungen in die Proben gelangen. Gut für die Probenahme sind Kunststoffgefäße aus Polypropylen, Teflon oder Polyethylen, aber auch emaillierte Gefäße oder Glasgefäße wären geeignet, jedoch ist bei letzterem die Bruchgefahr sehr hoch. Nicht verwenden sollten Sie „rostige Eimer“, Aluminiumschalen oder Holzfässer und/oder Schöpfbecher.

Benötigt werden:

- Schöpfbecher
- Schöpfgerät
- Stechheber/ evtl. Teleskopstange
- Eimer
- Sammel- und Mischgefäß (z. B. ein 60 l Fass)
- Probenbehältnis (möglichst aus Kunststoff)
- Kunststoffbeutel
- Verschlüsse
- ggf. Thermometer

Zur Probenahme, Bearbeitung und Verpackung sind Geräte und Materialien zu verwenden, die keine Stoffe an die Probe abgeben. Gleichzeitig sollen die verwendeten Behältnisse keine Stoffe aus der Probe aufnehmen. Die Gerätschaften sollten auch die Probe nicht in ihrer Beschaffenheit verändern können. Alle Probenahmegeräte sind vor Gebrauch gründlich zu reinigen und mit klarem Wasser zu spülen. Die Geräte sollten zum Zeitpunkt der Probenahme trocken sein. Für mikrobiologische Analysen (z. B. Bakterien oder Archaeen) sollten die Gerätschaften vor Gebrauch desinfiziert werden (z. B. Ethanol, Abflammen). Falls dies nicht möglich ist (z. B. Kunststoffflaschen), sollten ungebrauchte Produkte verwendet werden. Bei Verwendung von Desinfektions- oder Waschmitteln sollte der Probenbehälter erneut mit

Leitungswasser gespült werden, da ansonsten Desinfektionsmittelrückstände und Waschmittelreste Einfluss auf die Mikrobiologie nehmen könnten.

Proben müssen so beschriftet werden, dass Verwechslungen ausgeschlossen sind. Proben müssen so verpackt, gelagert und transportiert werden, dass sie nicht verderben. Um bereits im Vorfeld der Probenahme gravierende Fehler zu vermeiden, sollte man frühzeitig mit dem Labor Kontakt aufnehmen und Ratschläge einholen.

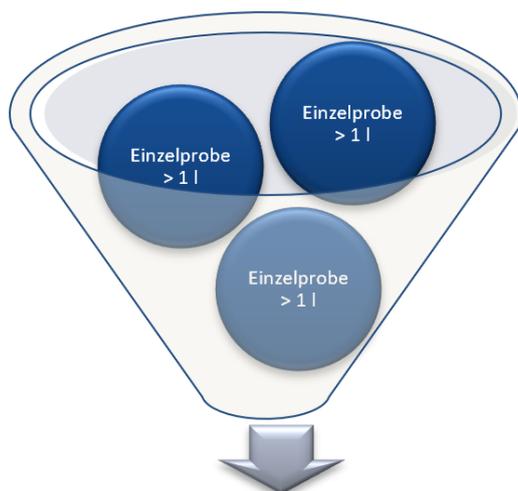
5.2 Grundsätze

Eine Probenahme aus einem nicht gerührten Fermenter bzw. Gärbehälter, mit daher nicht homogenem und somit nicht repräsentativem Inhalt, kann nicht als repräsentativ für den Behälter bezeichnet werden. Auch Güllegruben, deren Inhalt als Einsatzstoff in Betracht kommt oder Lagerbehälter müssen zuvor aufgerührt und homogenisiert werden (idealerweise mehrere Stunden).

Niemals die Probenahme aus ruhendem Gut vornehmen (immer rühren)!

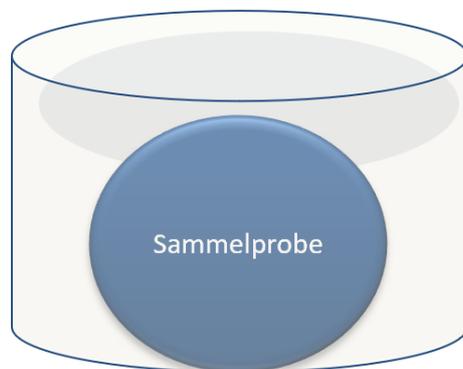
Bei diskontinuierlich gefütterten Anlagen sollte in der Regel nicht unmittelbar nach der Substratfütterung beprobt werden, sondern vorzugsweise kurz vor der nächsten Einsatzstoffzugabe.

Einzelproben sind nach dem Zufallsprinzip möglichst über die gesamte Partie (gesamter Behälterinhalt) verteilt zu entnehmen. Das bedeutet, wenn in einem Behälter Ablaufhähne in unterschiedlicher Höhe sind, sollten aus allen Höhen Einzelproben entnommen werden. Alle Einzelproben sollen etwa gleich groß sein und zwischen 1 und 5 Liter betragen. Die Einzelproben sollten über einen Zeitraum von etwa 10 - 30 Minuten verteilt genommen werden, um den gerührten Behälterinhalt möglichst vollständig zu repräsentieren. Alle Einzelproben werden in einem Mischbehälter gesammelt und wiederum gut vermischt. Aus diesem Mischbehälter werden nun die Laborproben (Endproben) entnommen, wie in folgender Abbildung zu sehen ist.



**Alle Einzelproben werden zu
Sammelproben vereinigt**

10 x
Einzelprobe
je ca. 1-5 l



**Aus der Sammelprobe
wird die Endprobe
entnommen**

Sammelprobe,
ebenfalls gut
aufrühren



Endprobe

2 x
Endprobe
je ca. 0,75 l

Abb.2: Sammeln von Einzelproben und Entnahme der Endproben für das Labor

Die Laborprobe sollte so groß sein, dass ein Labor in der Lage ist, alle Untersuchungen in drei Parallelen untersuchen zu können. In der Regel werden dem Labor zwei Endproben mit etwa 750 ml abgefüllt. Für mikrobiologische Untersuchungen reichen meist geringere Probenvolumina. Gegebenenfalls stimmen Sie dies mit dem untersuchenden Labor ab.

Wegen Inhomogenitäten und Entmischungen ist mindestens eine Doppelbeprobung einer Partie ratsam.

Probenahmeflaschen niemals mehr als $\frac{3}{4}$ befüllen! Aktive und nicht ausreichend gekühlte Proben bringen sonst den Behälter zum Platzen!

5.3 Anzahl der Einzelproben von flüssigen Fermenterinhalt

Fermenter sind in der Regel so groß, dass eine statistisch abgesicherte Probenahme zu viele Einzelbeprobungen voraussetzen würde. Hier ist daher mit Augenmaß an die Beprobung zu gehen und die Anzahl der Einzelproben so anzupassen, dass der Betreiber von einer guten Repräsentanz für die Partie ausgehen kann.

Dabei gilt, dass der Probenahmepunkt entscheidend für die Einzelproben ist. Wird z. B. das Gärrestlager beprobt, so gilt die Probe nur als Stichprobe für die Gesamtheit des Gärrestlagers, aber nicht für die vorgeschalteten Fermenter oder Nachgärer.

Die nachfolgende Tabelle 1 soll als Anhaltspunkt für die Anzahl der Einzelbeprobungen gelten, kann jedoch je nach Anlage über- oder unterschritten werden, wenn es der Probenehmer in Kenntnis der Anlage, der Behältergröße und dem Untersuchungszweck für richtig und für die Repräsentanz als erforderlich erachtet.

Tabelle 1: Anzahl der Einzelproben

Behältervolumen	Empfohlene Anzahl der Einzelproben
bis 1000 m ³	10
1000 m ³ oder größer	20 und mehr

5.4 Flüssige Proben direkt aus den Gärbehältern oder der Vorgrube

Bei Probenahme aus offenen Behältern von oben sind Entnahmen aus Schwimmdecken zu vermeiden. Schwimmdecken sind zuvor unterzurühren. Die empfohlene Anzahl an Einzelproben ist dann mit den entsprechenden Schöpfgeräten zu entnehmen. Möglich ist auch eine Beprobung während der Füllung des Güllefasses vor der Ausbringung. Dabei sollten etwa 5 - 10 Einzelproben mit je 1 bis 5 Liter Flüssigkeit gesammelt, gut aufgerührt und davon etwa je 0,75 Liter in zwei Weithalsflaschen (mind. 1 Liter Fassungsvermögen) abgefüllt werden.

5.5 Flüssige Proben aus einem Entnahmehahn

Bei dieser Art der Entnahme muss sichergestellt sein, dass nicht alte, stehende Reste aus dem Entnahmestutzen abgefüllt werden. Darum sollte man am Entnahmehahn mindestens das Dreifache des Rohrvolumens abgelassen und verworfen haben, bevor die eigentliche

Probenahme beginnt. Dies kann sehr einfach mit Hilfe der Temperaturmessung, z. B. mit der Hand auf dem Entnahmestutzen erfolgen. Wird das Rohr warm, so fließt Fermenterinhalt aus.

Stehende Reste aus Entnahmestutzen ablassen
(dreifaches Rohrvolumen verwerfen)



Abb. 3: Entnahme von flüssigen Proben aus Entnahmestutzen und Ablaufhähnen

5.6 Flüssige Proben aus dem Bypass

Die Probenahme aus einem Bypass sollte so erfolgen, dass die Bypasspumpe während der Probenahme kontinuierlich läuft. Auch hier gilt, dass mindestens das dreifache Hahn- und/oder Rohrvolumen des Entnahmestutzens zunächst verworfen werden sollte, bevor die Probenahme beginnt.

5.7 Flüssige Proben aus dem Überlauf

Auch eine Beprobung aus dem Überlauf von einem Behälter zu einem anderen ist möglich. Es ist jedoch zu beachten, dass auch hier keine alten Ablagerungen oder Schwimmschichten in die Probe kommen.

5.8 Halbflüssige, pastöse und spezielle Proben

Sollen für spezielle Untersuchungen z. B. Schwimm- oder Sinkschichten beprobt werden, gelten alle grundsätzlichen Verfahren wie oben beschrieben, doch sollte der Behälterinhalt zum

Erhalt der Strukturen nicht gerührt werden. Aber auch hier gilt, dass eine Mindestprobenzahl von 10 Einzelproben nicht unterschritten werden sollte. Zudem sollte sichergestellt werden, dass die Probenahme von der gesamten Schwimmschicht (mit einem Probenbecher, bei vorsichtigem Rühren) oder im Falle der Sinkschicht mit einem Stechheber möglichst repräsentativ durchzuführen ist.

5.9 Probentransport

Proben sollten nur nach Rücksprache mit dem Labor eingefroren werden. Beispielsweise führt ein Einfrieren bei vielen mikrobiologischen Untersuchungen zu verzerrten Ergebnissen. Proben sollten möglichst am gleichen Tag und auf dem kürzesten Weg ins Labor transportiert werden. Die Proben sollten so verpackt und transportiert werden, dass sie sich möglichst nicht verändern. Um z. B. Ammoniumverluste nach der Probenahme zu minimieren, müssen insbesondere frische Pflanzen oder Silagen unverzüglich ins Untersuchungslabor transportiert werden. Wärme, Luft und Licht sind möglichst auszuschließen. Eine Transporttemperatur von +2°C bis +4 °C (Kühlelemente) ist zunächst gut, bei trockenem, festem Probenmaterial jedoch nicht zwingend erforderlich. Die Proben sollten mit einem Protokoll zum Labor transportiert werden (Beispiel siehe Anlage 1).

Generell wird angeraten, vor Laboruntersuchungen die Umstände wie z.B. den Probentransport abzuklären.

6. Beprobung von Silos, pflanzlichen Feststoff- und Schnittgutlagern und Festmistbehältern

Werden die Proben an einem Silo genommen, so muss der Silierprozess zum Zeitpunkt der Probenahme beendet sein. Für stabile, gut durchgegozene Gras- und Maissilagen werden insgesamt mindestens 6 Wochen Silierdauer benötigt. Bei höheren TM-Gehalten, über 40 % bei Grassilage bzw. 35 % bei Maissilage, finden auch nach 6 Wochen noch immer Umsetzungsprozesse im Silo statt. Grundsätzlich empfiehlt sich jedoch nach Beendigung des Silierprozesses ein möglichst früher Untersuchungstermin, um Kenntnisse über die Qualitäten der zur Verfügung stehenden wertgebenden Inhaltsstoffe und den Energiegehalt zu erhalten. Ebenso sind die Laborwerte für Schnittgut- und Festmistlager, gerade bei einem Wechsel von Einsatzstoffen wichtig, denn sie liefern die Daten für die zu erwartende Gasausbeute und die Energiegewinnung im Blockheizkraftwerk.

6.1 Probenahmegeräte

Die Probenahmegeräte müssen aus einem Material bestehen, das die zu beprobenden Laboranalysen nicht beeinflusst. Vorzugsweise sollten Kunststoffbehälter aus Polypropylen, Teflon oder Polyethylen bestehen. Probenehmer sollten aus Messing, Edelstahl, Carbonfaser oder Kunststoff bestehen. Aluschalen sollten beispielsweise nicht verwendet werden, wenn auf Aluminium untersucht werden soll. Alle Probenahmegeräte sind vor Gebrauch gründlich zu reinigen und mit klarem Wasser zu spülen, für mikrobiologische Untersuchungen auch zu desinfizieren. Die Geräte sollten zum Zeitpunkt der Probennahme trocken sein.

Benötigt werden:

- zur Größe der Partie und zur Teilchengröße der Stoffe passende Probestecher (Nmin-Bohrer, Göttinger Bohrer) mit langem Schlitz oder Kammern, ein Spaten oder eine andere Probenahmeeinrichtung
- Eimer aus Kunststoff oder Metall (möglichst emailliert)
- 1,5 m² Folie zum Mischen der Sammelprobe oder ein Sammel- und Mischgefäß (z. B. ein 60 Liter Kunststofffass oder eine Mörtelwanne)
- Probenbehältnisse (möglichst aus Kunststoff), z. B. feste Kunststoffbeutel oder Weithalsflaschen aus Kunststoff

6.2 Anzahl der Einzelproben

Bei den in Spalte 1 der folgenden Tabelle aufgeführten Partien ist die dort in Spalte 2 festgesetzte Mindestzahl an Einzelproben zu ziehen:

Art und Umfang der Partie	Mindestzahl der Einzelproben
Feste Stoffe (lose) und Stoffe in Behältnissen unter 100 kg	2 – 5 Proben
Mais- und Grünfuttersilage, Rübenblätter, Heu und Stroh	10 - 20 oder mehr

6.3 Zu beprobende Menge

Die zu beprobende Menge richtet sich nach der Art der Untersuchung, sollte aber etwa aus einer Sammelprobe von mindesten 10 kg erfolgen. Diese wird homogenisiert und dann als zwei Endproben in Kunststofftüten abgefüllt. In der Regel sollten dem Labor (nach Rücksprache) zwei Endproben von je 1 Liter oder 1 kg geschickt werden.

6.4 Beprobung eines Silos von oben

Die Probenahme an einem Silo mit pflanzlichen Einsatzstoffen kann bei kleinen Silos von oben erfolgen und mit z. B. Probestechern durchgeführt werden. Es sollten mindestens 10 bis 20 Einzelproben gezogen werden. Die Folie wird dazu eingeschnitten, die Probe genommen und der Hohlraum wieder verfüllt und das Silo wieder luftdicht verschlossen (Klebeband).



Abb. 4: Probenahme am Silo durch Einstiche von oben

In der Regel sind jedoch die Silos von Biogasanlagen zu hoch um hier gefahrlos eine Beprobung von oben durchführen zu können. Hier wird häufig eine Beprobung an der Schnittfläche des Silos erfolgen.

6.5 Beprobung eines Silos an der Schnittkante

Wird mit einem Radlader gearbeitet, sollte vor der Beprobung mindestens eine Schicht von 30 cm abgetragen werden. Dann entnimmt man aus jeder Schaufel eine repräsentative Probe und vereinigt diese zu einer Sammelprobe. Es sollte mindestens an zehn verschiedenen Stellen eine Probe entnommen werden. Bei Probenahme direkt aus dem Silostock ist darauf zu achten, dass nicht von der Witterung stark beeinflusstes Randmaterial entnommen wird und dass keine verschimmelten Einzelproben in die Sammelprobe gelangen.

Eine andere Möglichkeit ist, dass man mit Schaufel oder Bohrstock an der Schnittkante etwa 10 -0 Einzelproben entnimmt und diese auf eine Folie oder in ein kleines Kunststofffass einfüllt. Diese Sammelproben werden vermischt und homogenisiert. Die pflanzlichen Einsatzstoffe mit Trockensubstanzgehalten über 20 % werden in vorher beschriftete Tüten (große Gefrierbeutel) oder auch in Weithalsflaschen (mind. 1 Liter Fassungsvermögen) abgefüllt.

Zur Herstellung von reduzierten Sammelproben und Endproben können auch Probeteiler verwendet werden.



Abb. 5: Probenahme an der Schnittkante des Silos (Foto: G. Henkelmann, AQU 2, Qualitätssicherung und Untersuchungswesen)

Keine verschimmelten oder sonstig veränderten Randschichten zur Sammelprobe zufügen!

Die Sammelprobe wird durch geeignete Techniken (z. B. ein Teilkreuz, der Bildung von Diagonalen einer kreisförmig ausgebreiteten Sammelprobe oder einem Probenteiler oder durch Vierteln) zu einer Endprobe reduziert. Bei Verwendung eines Mischkreuzes ist eine geeignete Unterlage (z. B. feste Folie oder ein Stahlblech) zu verwenden. Wird in einem Fass oder einer Mörtelwanne gesammelt, sind bei jeder Einzelprobenzugabe die Inhalte gut zu vermischen.

Die empfohlene Menge der Endprobe ergibt sich aus dem Untersuchungsumfang. Sie wird aus der Sammelprobe entnommen und sollte etwa zweimal 1 Liter nicht unterschreiten. Die Endprobe ist in einen sauberen, dichten Folienbeutel, aus welchem nach dem Einfüllen der Endprobe die Luft entfernt wird, zu verpacken und mit einem wasserfesten Stift eindeutig zu kennzeichnen. Ein Probenahmeprotokoll (siehe Anlage 2) ist den Proben immer beizulegen.

7. Fazit zur Probenahme

Die Probenahme ist von allen im Bereich der Bioenergie durchgeführten Maßnahmen die Tätigkeit, die den größten Einfluss auf die Laborergebnisse und damit die Steuerung und den Betrieb einer Biogasanlage ausübt. Daher ist hier größte Sorgfalt und Genauigkeit gefragt, um keine falschen Rückschlüsse auf Prozesse im Fermenter zu ziehen. Vor allem, wenn bestimmte Fragestellungen zu Störungen oder Optimierungen (z. B. Spurennährstoffe oder auch Indikatoren für Hemmungen im System) im Vordergrund der Analysen stehen, ist eine korrekte und präzise Probenahme von außerordentlicher Bedeutung, um nicht dadurch zu fehlerhaften Maßnahmen zu greifen, die die ursprünglichen Störungen sogar noch verstärken könnten.

Es ist daher wichtig, genau darauf zu achten, wofür man die Probenahme durchführt, ob es sich um eine Routineprobe, Störungsanalyse oder eine Optimierung handelt. Zudem sollte das Labor mit gezielten Aufträgen zu den Fragestellungen beauftragt werden. Erkundigen Sie sich, in welcher Form und Menge die Probe ans Labor verschickt werden soll. Achten Sie auf kurze Transportzeiten (z. B. vermeiden Sie falls möglich, Feiertage, Brückentage usw.). Fragen Sie nach, ob das Labor im relevanten Konzentrationsbereich auch Ergebnisse liefern kann und wie hoch der Messfehler der Methode ist, um die Daten zu interpretieren.

Leider gibt es für viele der zur Beurteilung des Fermentationsprozesses relevanten Messgrößen keine allgemein anerkannten Methoden oder DIN-Normen. Somit sind Laborwerte auch bei guter Probenahme von Labor zu Labor oft nur bedingt vergleichbar, vor allem wenn unterschiedliche Methoden zur Analyse verwendet werden. Darum sollte man möglichst bei einem Labor „seines Vertrauens“ bleiben, um gerade bei Optimierungen immer die Ergebnisse aus einer Hand zu erhalten. Einmalige Messungen sollten nicht als Basis für Ihre Entscheidungen verwendet werden. Man sollte den Verlauf der Analysenergebnisse über die Zeit beobachten und mögliche Trends in den Laborergebnissen ablesen und interpretieren. Auf der Seite der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL) können weitere Informationen zu Probenahmen abgerufen werden:

[Silos beproben - richtig und fehlerfrei](#)

[Anleitung zur Probenahme von flüssigen und festen Wirtschaftsdüngern](#)

[Anleitungen zum Ziehen von Materialproben für Laboruntersuchungen](#)

8. Literatur / Gesetze /Schriftenverzeichnis

[1] Berufsgenossenschaft (BGETEM):

Beiträge zur Hygiene am Arbeitsplatz können auf der Seite der Berufsgenossenschaft:

<http://WWW.BGETEM.de> gefunden werden.

[2] Biogashandbuch Bayern:

<https://www.lfu.bayern.de/energie/biogashandbuch/index.htm>

[3] Düngegesetz (DüngG):

"Düngegesetz vom 9. Januar 2009 (BGBl. I S. 54, 136), das zuletzt durch Artikel 1 des Gesetzes vom 5. Mai 2017 (BGBl. I S. 1068) geändert worden ist"

https://www.gesetze-im-internet.de/d_ngg/BJNR005400009.html

[4] Düngeverordnung DüV

Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen (Düngeverordnung-DüV). Bundesgesetzblatt G5702, 2017 Nr. 32. seit dem 02.06.2017 gültig.

<https://www.bgbl.de>

[4] Düngemittelverordnung (DüMV):

Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV)

http://www.gesetze-im-internet.de/d_mv_2012/BJNR248200012.html

Zweite Verordnung zur Änderung der Düngemittelverordnung vom 31.03.17 (Drucksache 128/17); https://www.umwelt-online.de/PDFBR/2017/0128_2D17B.pdf

[5] Henkelmann G., Meyer zu Köcker, K. (2011):

Tagungsband zum Workshop des Fachverbands Biogas am 11.01.11 in Nürnberg, „Die Qualität von Labordienstleistungen – Ergebnisse aus Ringversuchen“ (2011)

[6] Henkelmann, G., Meyer zu Köcker, K., Götz, J., Beck, J. (2011):

Schlüsselparameter zur Kontrolle des Gärprozesses und Motivation, Voraussetzung und Möglichkeiten für die Prozessüberwachung, LfL-Information und Internetbeitrag

[7] Henkelmann, G. und Vogt, Ch. (2016):

Ergebnisbericht zum 10. Ringversuch, Biogas, LfL-Information.

[8] Meyer zu Köcker, K. Henkelmann G., (2011):

Ringversuche für Laboranalytik – der Weg zur Qualität, Biogas Journal, Heft 1 2011, Seite 85 bis 88

[9] Richtlinie VDI 4630:

Vergärung organischer Stoffe; Substratcharakterisierung, Probenahme, Stoffdatenerhebung, Gärversuche

[10] Rudolph, W., (2014):

Wahre Werte?, „Joule – Agrarenergie, Technik, Politik, Wirtschaft“, Heft 5 (Sept./Oktober) / 2014; Deutscher Landwirtschaftsverlag GmbH, München, Beinhaltet ein Interview mit G. Henkelmann.

[11] Sächsische Landesanstalt für Landwirtschaft (2019):

Hinweise zur Probenahme von Futtermitteln im landwirtschaftlichen Betrieb, Fachbereich Landwirtschaftliches Untersuchungswesen;

[Microsoft Word - Probenahme im landwirtschaftlichen Betrieb19.doc \(sachsen.de\)](#)

[12] VDLUFA, Band VII Umweltanalytik (2011):

1.1.1 Probenahme von flüssigen Proben in Biogasanlagen, Grundwerk, - V - ; 4. Aufl. 2011 Gesamtwerk einschl. 1. Ergänzungslieferung 2014, 690 S.; ISBN 978-3-941273-10-8

[13] Verordnung (EU) 2017/625 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 15. März 2017: Amtliche Kontrollen und andere amtliche Tätigkeiten zur Gewährleistung der Anwendung des Lebens- und Futtermittelrechts und der Vorschriften über Tiergesundheit und Tierschutz, Pflanzengesundheit und Pflanzenschutzmittel, zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 999/2001, (EG) Nr. 396/2005, (EG) Nr. 1069/2009, (EG) Nr. 1107/2009, (EU) Nr. 1151/2012, (EU) Nr. 652/2014, (EU) 2016/429 und (EU) 2016/2031 des Europäischen Parlaments und des Rates, der Verordnungen (EG) Nr. 1/2005 und (EG) Nr. 1099/2009 des Rates sowie der Richtlinien 98/58/EG, 1999/74/EG, 2007/43/EG, 2008/119/EG und 2008/120/EG des Rates und zur Aufhebung der Verordnungen (EG) Nr. 854/2004 und (EG) Nr. 882/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates, der Richtlinien 89/608/EWG, 89/662/EWG, 90/425/EWG, 91/496/EEG, 96/23/EG, 96/93/EG und 97/78/EG des Rates und des Beschlusses 92/438/EWG des Rates (Verordnung über amtliche Kontrollen)Text von Bedeutung für den EWR.

[14] Wirtschaftsdünger-Verordnung (WDüngV):

Verordnung über das Inverkehrbringen und Befördern von Wirtschaftsdüngern, WDüngV, Ausfertigungsdatum: 21.07.2010 (BGBl. I S. 1062)

http://www.gesetze-im-internet.de/wd_ngv/BJNR106200010.html

Anlage 1: Muster-Probenahmeprotokoll (flüssige Behälterinhalte)

Probenahmeprotokoll

Flüssige Behälterinhalte

Probenehmer: _____

Art der Probe: _____

Datum: _____

Uhrzeit: _____

Behälter: (z. B. Fermenter, Endlager ...): _____

Entnahmestelle: _____

Entnahme (wo? unten Mitte oben): _____

Temperatur bei Entnahme: _____ °C

Besonderes: _____

Transport: _____ gekühlt ungekühlt

Transportdauer: _____ Stunden

Weitere Behandlung: _____

Anlage 2, Muster-Probenahmeprotokoll (Einsatzstoffe)

Probenahmeprotokoll

Mais- oder Grassilage o. ä.

Probenehmer: _____

Art der Probe: _____

Datum: _____

Uhrzeit: _____

Entnahmestelle Silo Nr.: _____

Entnahmestelle (z. B. Schnittkante, vom Lader, von oben ...): _____

Mischprobe/Anzahl der Einstiche: _____

Temperatur bei Entnahme: _____ °C

Besonderes: _____

Transport: gekühlt ungekühlt

Transportdauer: _____ Stunden

Weitere Behandlung: _____