

Alkohole und Ester in Mais-Ganzkornsilagen

Ethanol and ester in high moisture corn silage

Reinhard Resch^{1*}, Kirsten Weiß²

Einleitung

Die Entstehung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC = Volatile Organic Compounds) tritt während der Gärung in Verbindung mit der Stoffwechselaktivität von Bakterien und Hefepilzen auf. VOC's umfassen nach Hafner *et al.* (2013) organische Säuren, Alkohole, Ester, Aldehyde und Ketone. Diese Stoffwechselprodukte stehen in Zusammenhang mit mikrobiellem Verderb, höheren TM-Massenverlusten, aber auch verringerter aerober Stabilität (ASTA) von Gärfutter. Bereits geringe Estermengen sollen nach Weiss und Auerbach (2013) bei Rindern für eine schlechtere Futteraufnahme verantwortlich sein. In dieser Arbeit soll geklärt werden, ob VOC's in Mais-Ganzkornsilagen (GKS) gebildet werden und inwieweit sich die VOC-Gehaltswerte während der GKS-Lagerung verändern.

Material und Methoden

In einem Projekt der HBLFA Raumberg-Gumpenstein wurde GKS-Ausgangsmaterial ohne Additive, von 6 oberösterreichischen und 6 steirischen Schweinemastbetrieben, im Herbst 2012 parallel in Hermetiksilos für einen Praxisversuch (PV) und zusätzlich in 50 Liter Weithalsfässer für einen Exaktversuch (EV) gefüllt. Die 48 Fässer für den EV wurden in Gumpenstein bei einer mittleren Temperatur von 23,2 °C gelagert. Aus den Praxisilos wurde laufend GKS für die Mastschweinefütterung entnommen. Informationen zu Ausgangsmaterial, Lagerung, Beprobung, chemische Analysen, Massenbilanzen und Gärgasmessungen sind in den Abschlussberichten von Resch (2014) bzw. Wetscherek (2014) nachzulesen. Für die VOC-Analysen wurden Proben der 12 Praxisilos und von jeweils 12 Laborfässern im Jänner bzw. September 2013 entnommen und an der Humboldt Universität zu Berlin untersucht. Die VOC-Analysen erfolgten mittels GC nach Kaltwasserextraktion (Weiss und Auerbach, 2012). Die TM-Korrektur wurde nach Weißbach und Strubelt (2008) berechnet. Die VOC's wurden folgenden Gruppen zugeordnet: flüchtige Fettsäuren (VFA) = Essigsäure + Propionsäure + Gesamt-Buttersäure; Alkohole = Methanol + Ethanol + n-Propanol + 1-Butanol + 2-Butanol; Ketone = Aceton; Ester = Ethylacetat + Ethyllactat + Propylacetat. Die statistischen Datenanalysen (Regressionen, GLM) wurden mit Statgraphics (Version 15.2.14) durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Wir fanden heraus, dass durch die Gärung im Durchschnitt folgende Stoffe je kg TM in Mais-GKS gebildet wurden (ohne Abbildung): Milchsäure 6,4 g (+/- s = 3,1 g), VFA 1,0 g (+/- s = 1,1 g), Ketone 0 g, Alkohole 9,1 g (+/- s = 2,4 g) und Ester 170 mg (+/- s = 120 mg). Im Vergleich zu den Maisuntersuchungen von Weiss und Auerbach (2012) wurden im Mittel deutlich mehr Alkohole bzw. Ester gebildet, obwohl die mittleren TM-Gehalte der Mais-GKS höher lagen (703,5 g/kg FM; +/- s = 25 g). Zur ersten Beprobung im Jänner 2013 (Abbildung 1a) unterschieden sich die auf hohem Niveau liegenden Alkohol- bzw. Estergehalte in Mais-GKS nur zufällig zwischen EV und PV ($P > 0,5$).

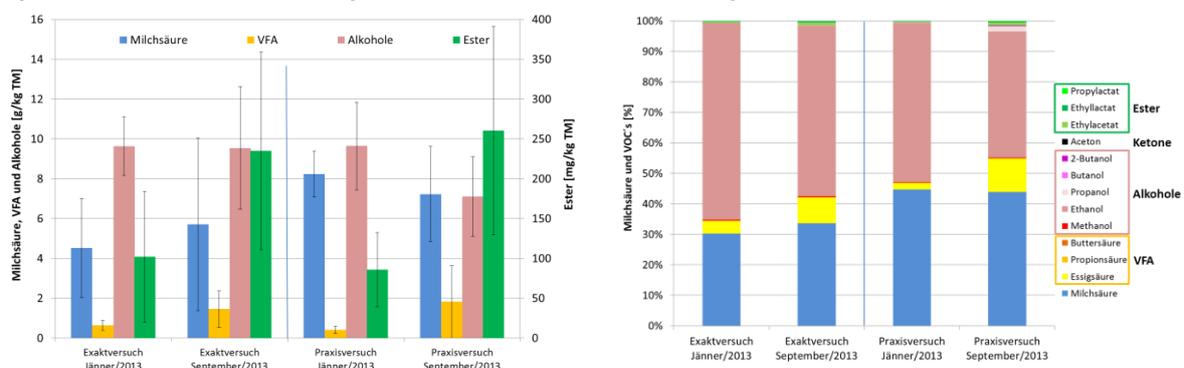


Abbildung 1a und 1b: Entwicklung der Gehalte (1a) bzw. Relationen (1b) von Milchsäure, flüchtiger Fettsäuren, Alkohole und Ester während der Lagerung von Mais-GKS in Labor- bzw. Praxisilos

Zwischen den Beprobungen Jänner bzw. September 2013 konnte im EV ein signifikanter Anstieg der mittleren Estergehalte von 102 mg auf 235 mg/kg TM ($P<0,01$) und auch der Milch- und Essigsäuregehalte beobachtet werden (Abbildung 1a). Die Alkoholgehalte blieben im EV bis September 2013 konstant auf hohem Niveau ($P=0,94$). Die Entwicklung von Milchsäure und VOC's zeigt, dass die Gärung im EV bis zum Versuchsende langsam und kontinuierlich von statten ging und nie völlig zum Stillstand kam.

Im PV kam es zwischen erster und zweiter Probenahme zu einer Nachgärung, verbunden mit einer sehr starken Zunahme (+312 %) der Ester von durchschnittlich 86 auf 268 mg/kg TM ($P<0,01$) und der Essigsäure von 0,4 auf 1,9 g/kg TM ($P<0,01$). Die Nachgärung führte zu einem leichten Abbau von Milchsäure (n.s.) und zu einer signifikanten Erhöhung der pH-Werte von 4,47 auf 4,65 ($P<0,01$). Die durchschnittlichen Alkoholgehalte verringerten sich zwischen den zwei Beprobungen signifikant ($P<0,01$) von 9,7 auf 7,1 g/kg TM, was einerseits durch Verflüchtigung wegen laufender GKS-Entnahme und dem Zustrom von Außenluft in den Silo, andererseits durch eine heterogene Schichtung von unterschiedlicher Maissorten im Praxissilo erklärt werden könnte.

Die Prozentanteile von Milchsäure und der verschiedenen VOC's zeigen in Abbildung 1b ebenfalls ein differenziertes Bild zwischen EV und PV. In beiden Versuchen nahmen die Alkohole bis zur zweiten Beprobung verhältnismäßig ab, wobei der durchschnittliche Alkoholanteil im EV mit 65 % bzw. 56 % deutlich höher lag als im PV mit 53 % bzw. 43 %. Im EV kam es zwischen Jänner und September zu einer Verdoppelung der Ester von 0,7 auf 1,4 % und bei VFA von 4,3 auf 8,6 %. Im gleichen Zeitraum kam es im PV durch die Nachgärung zu einer wesentlich stärkeren Erhöhung der Ester von 0,4 auf 1,6 % bzw. der VFA von 2,2 % auf 11,1 %.

Tabelle 1: Zusammenhang zwischen Einflussfaktoren und Milchsäure bzw. VOC's in Mais-GKS

Faktor	Milchsäure	VFA	Ethanol	Propanol	2-Butanol	Alkohole	Ethylacetat	Ethyllactat	Propylacetat	Ester
p-Werte										
Versuch (V)	0,495	0,116	0,055	0,000	0,063	0,117	0,638	0,002	0,001	0,226
Bundesland (B)	0,610	0,089	0,360	0,013	0,713	0,253	0,494	0,414	0,016	0,205
Lagerdauer (L)	0,735	0,000	0,003	0,044	0,020	0,005	0,000	0,000	0,256	0,000
TM-Gehalt	0,012	0,000	0,003	0,000	0,100	0,001	0,000	0,127	0,000	0,000
pH	0,000	0,035	0,196	0,004	0,324	0,116	0,715	0,000	0,002	0,045
Hefen	0,110	0,531	0,000	0,736	0,609	0,000	0,078	0,056	0,660	0,027
V x B	0,473	0,800	0,774	0,822	0,142	0,779	0,230	0,744	0,508	0,308
V x L	0,665	0,465	0,002	0,084	0,041	0,002	0,197	0,442	0,315	0,117
L x B	0,960	0,053	0,407	0,307	0,842	0,445	0,139	0,701	0,186	0,103
Adjustierte Mittelwerte [g/kg TM]	6,4	1,08	8,85	0,08	0,005	8,98	0,11	0,06	0,003	0,17
Regressionskoeff. für										
+ 10 g TM	-0,3164	-0,3220	-0,4433	-0,0669	-0,0012	-0,5139	-0,0204	-0,0032	-0,0044	-0,0280
+ 0,1 pH	-0,7747	0,1090	0,1608	0,0318	0,0006	0,1937	-0,0015	-0,0101	0,0022	-0,0093
+ 10.000 KBE Hefen	0,0037	0,0007	-0,0106	0,0001	0,0000	-0,0105	-0,0002	-0,0001	0,0000	-0,0002
R²	80,9	66,0	58,8	65,1	39,5	59,5	69,8	68,4	60,7	78,1

Mittelwerte Kovariaten: TM = 694 g/kg FM; pH = 4,7; Hefen = 296.870 KBE/g FM

Aufgrund der sehr hohen Alkohol- und Estergehalte wurden Zusammenhänge von VOC's zu den Versuchsfaktoren und relevanten Parametern mittels General Linear Model (GLM) analysiert, um mögliche Verderbrischen der Mais-GKS ableiten zu können. Dabei stellte sich heraus, dass sich die Erhöhung des TM-Gehaltes von Mais-GKS verringernd auf die VOC's auswirkte (Tabelle 1). Die Erhöhung des pH-Wertes bedingte einerseits geringere Milchsäure und wie auch Weiss und Auerbach (2013) fanden geringere Estergehalte, andererseits stiegen die VFA's und die Alkohole an. Höhere Keimzahlen bei Hefen führten zu etwas niedrigeren Ethanolgehalten. Der Zeitpunkt der Beprobung führte in beiden Versuchen zu signifikanten Änderungen in den VOC-Gehalten. Unsere Untersuchungen, insbesondere der PV, bestätigen die positive Korrelation zwischen Ethanol- und Estergehalten von Weiss und Auerbach (2012), allerdings unterschieden sich die Funktionen zwischen den Beprobungsterminen.

Termin Jänner 2013: Ester = $-0,0134 + 0,0103 \cdot \text{Ethanol}$ (Korrelationskoeffizient: 0,486)

Termin September 2013: Ester = $-0,0636 + 0,0477 \cdot \text{Ethanol}$ (Korrelationskoeffizient: 0,653)

Auf den 12 Schweinemastbetrieben gab es durch die Fütterung der Mais-GKS keine Hinweise auf schlechtere Futteraufnahme oder Organschäden durch die hohen Alkohol- bzw. Estergehalte.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse der VOC-Untersuchungen von 48 Mais-GKS aus einem Exaktversuch (EV) und einer korrespondierenden Feldstudie (PV) der HBLFA Raumberg-Gumpenstein zeigen, dass in der Primärgärung, gemessen an den gesamten Gärprodukten, im Durchschnitt zwischen 53 und 65 % Alkohole entstanden. Die laufende GKS-Entnahme im PV führte im Verlauf der Lagerung zu einer deutlichen Nachgärung mit Milchsäureabbau und pH-Werterhöhung. Die Nachgärung bewirkte eine spürbare Erhöhung von Essigsäure- und Estergehalten, andererseits eine signifikante Reduktion von Ethanol. Trotz der hohen Alkohol- und Estergehalte kam es weder in den Labor-, noch in den Praxissilos zu einem Verderb der Mais-GKS. Alkoholgehalte bis 14 g/kg TM und Estergehalte bis 562 mg/kg TM führten jedenfalls zu keinen Organschäden oder sonstigen Problemen bei den Mastschweinen.

Abstract

AREC Raumberg-Gumpenstein carried out an exact trial (ET) and a corresponding field study (FS) to observe VOC of 48 samples of high moisture corn silages (GKS). In the primary fermentation process 53 to 65 % of the arising fermentation products were alcohols. The permanent removal of GKS in the field study caused a secondary fermentation with a reduction of lactic acid and an increase of pH, acetic acid and ester while ethanol decreased significantly. The high contents of alcohol and ester had no effect on spoilage of GKS in ET and FS. By all means a concentration of up to 14 g alcohol kg⁻¹ DM and up to 562 mg ester kg⁻¹ DM caused no organ damage or other problems for porkers.

Literatur

- Hafner, S.D.; Howard, C.; Muck, R.E.; Franco, R.B.; Montes, F.; Green, P.G.; Mitloehner, F.; Trabue, S.L. und Rotz, C.A. (2013): Emission of volatile organic compounds from silage: Compounds, sources, and implications. *Atmospheric Environment* **77**, 827-839.
- Resch, R. (2014): Einfluss der Lagerungsbedingungen von Mais-Ganzkornsilage (GKS) auf Gärgaszusammensetzung und Gärungsverluste, Abschlussbericht Projekt "GKS", Nr. 2395 (DaFNE 100885), HBLFA Raumberg-Gumpenstein, 33 S.
- Weiss, K. und Auerbach, H. (2012): Occurrence of volatile organic compounds and ethanol in different types of silages. XVI International Silage Conference, Hämeenlinna, Finland, MTT Agrifood Research Finland, University of Helsinki, July 2-4, 2012, 128-129.
- Weiss, K. und Auerbach, H. (2013): Novel results on the formation of volatile organic compounds (VOC) in silages. 22nd International Grasslands Congress 2013, Kite St., Orange New South Wales, Australia, New South Wales Department of Primary Industry, September 15-19, 2013, 721-724.
- Weißbach, F. und Strubelt, C. (2008): Die Korrektur des Trockensubstanzgehaltes von Maissilagen als Substrat für Biogasanlagen. *LANDTECHNIK–Agricultural Engineering* **63** (2), 82-83.
- Wetscherek, W. (2014): Einfluss der Lagerungsbedingungen von Mais-Ganzkornsilage (GKS) auf Gärgaszusammensetzung und Gärungsverluste, Endbericht Forschungsprojekt 100882, Universität für Bodenkultur, Institut Tierische Lebensmittel und Ernährungsphysiologie, Wien, 48 S.

Adressen der Autoren

¹ HBLFA Raumberg-Gumpenstein, Institut Pflanzenbau und Kulturlandschaft, Altirdning 11, A-8952 Irdning, Tel.: +43 (0)3682 / 22451-320

² Humboldt-Universität zu Berlin, Lebenswissenschaftliche Fakultät, Albrecht Daniel Thaer-Institut für Agrar- und Gartenbauwissenschaften Gemeinschaftslabor Analytik, D-10115 Berlin, Tel.: +49 (0)30 2093-46315, kirsten.weiss@agrar.hu-berlin.de

*Ansprechpartner: Ing. Reinhard Resch, reinhard.resch@raumberg-gumpenstein.at