

Das Leben findet einen Weg

Erzeugung von Wasserstoff durch Mikroorganismen



Wasserstoff als Energieträger könnte ein wichtiger Baustein der Energiewende werden. Durch mikrobielle Vergärung von organischem Material, kann er vorgeschaltet zur Biogasproduktion in zweistufigen Anlagen dezentral gewonnen werden. Doch was sind die mikrobiologischen Grundlagen der Synthese von Wasserstoff (H_2) und wie kann man sich dieses Potential nutzbar machen?

H_2 wird unter Ausschluss von O_2 (Sauerstoff) beim Abbau von organischem Material durch bestimmte mikrobielle Gärungen produziert, die meist Bestandteil der anaeroben Fütterungskette sind (Abb. 1). In diesem Prozess verstoffwechseln hochdiverse Mikroorganismengemeinschaften komplexe organische Verbindungen zu einfacheren Intermediaten, welche wiederum von anderen Gruppen von Bakterien als Substrate verwendet werden. Als Endprodukt entsteht durch die Interaktion verschiedener Mikroorganismen Biogas, eine Mischung aus CH_4 (Methan), CO_2 und Wasserdampf (H_2O).

Die mikrobielle Bildung von H_2 aus Protonen und Elektronen wird enzymatisch durch Hydrogenasen katalysiert. Man unterscheidet [NiFe]-Hydrogenasen und [FeFe]-Hydrogenasen. [NiFe]-Hydrogenasen sind sehr divers und katalysieren die Reduktion, Oxidation oder die reversible

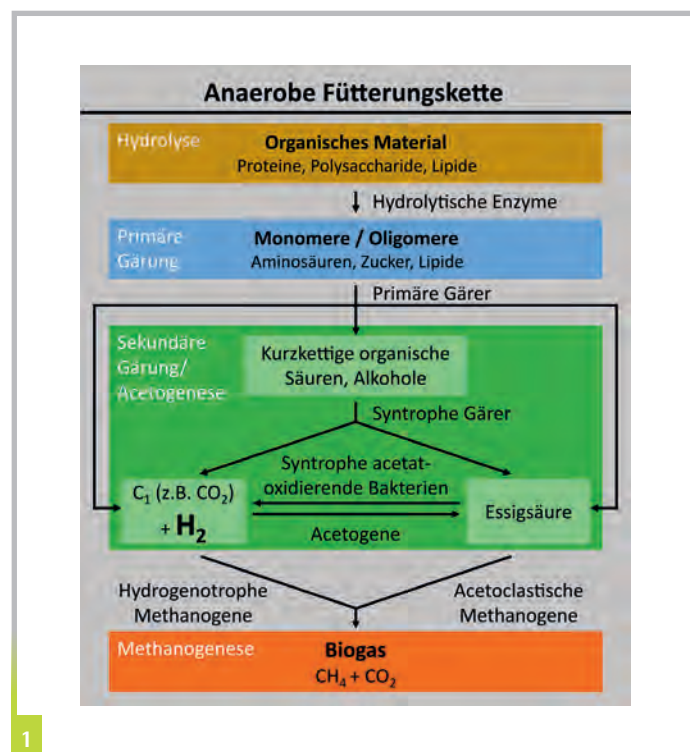
Reaktion von H_2 , wohingegen [FeFe]-Hydrogenasen vor allem an der Produktion von H_2 beteiligt sind. Gebildetes H_2 kann direkt von methanogenen Archaeen zur Synthese von CH_4 aus CO_2 verwendet werden.

Biogasproduktionsverfahren sind etabliert, wobei die exakte Zusammensetzung und Interaktion der beteiligten Organismen nicht vollständig aufgeklärt sind. Detailkenntnisse sind hier aber entscheidend, um Prozessinstabilitäten im laufenden Betrieb frühzeitig erkennen und vermeiden zu können. Temperatur, pH-Wert

und Ammonium müssen in Biogasanlagen kontrolliert werden, um ein optimales Wachstum der Mikroorganismen zu gewährleisten. Sinkt der pH-Wert zu stark oder akkumuliert zu viel Ammonium ist dies für sekundäre Gärer und Methanogene toxisch und der Prozess kommt zum Erliegen. Durch frühzeitiges Gegensteuern nach erkannter Prozessstörung kann eine verringerte Biogausausbeute vermieden werden.

Im Verbundprojekt MODISTO, **MOD**ell des **INTER**mediat-**STOFF**wechsels von Biogasprozessen, wurden daher Vor-

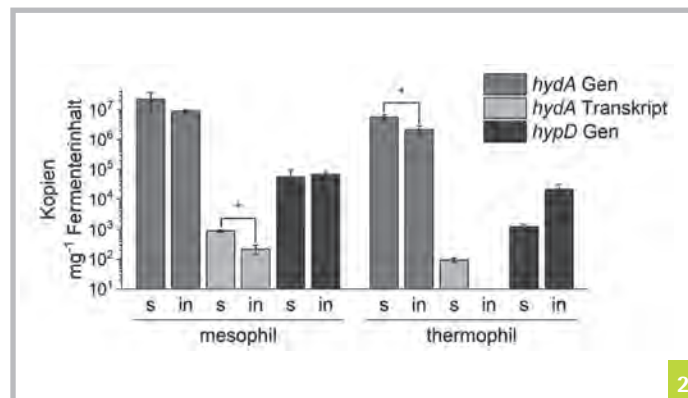
Abbildung 1
Große Moleküle aus organischem Material, wie Maisstroh und Gülle werden zunächst durch hydrolytische Enzyme in kleinere Bausteine zersetzt. Diese können als Substrate für primäre Gärungen dienen. Es entstehen organische Säuren wie Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure und Buttersäure, Alkohole, H_2 und CO_2 . Die kurzen, organischen Säuren werden vor allem von syntrophen Gärern abgebaut. Diese Reaktionen sind thermodynamisch von der Aktivität von Methanogenen abhängig, welche H_2 und C_1 -Verbindungen (z.B. CO_2) oder Essigsäure zur Synthese von Biogas verwenden und damit ständig aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernen.
Quelle: eigene Darstellung



gänge im Fermenter nach experimenteller Störung unter mesophilen (37°C) und thermophilen (50°C) Bedingungen untersucht. Wird die Menge an Substrat erhöht (Überfütterung) kommt es zur Prozessinstabilität durch einen Anstieg an sauren Intermediaten, Absenkung des pH-Wertes und Reduktion der CH₄-Produktion. Im mesophilen Zustand wurde durch die induzierte Instabilität intermediär Milchsäure gebildet. Es erfolgte eine Akkumulation von Essigsäure und Propionsäure, aber nur ein geringer Anstieg an H₂. Die absolute Häufigkeit des Markergens *hypD* für [NiFe]-Hydrogenasen und der Gene der [FeFe]-Hydrogenasen sowie deren Expression war nicht erhöht (Abb. 2). Vorkommen und Expression von [FeFe]-Hydrogenasen assoziiert mit sekundären Gärern des Phylums Cloacimonetes waren im Vergleich zu stabilen Bedingungen reduziert (Abb. 3). Unter thermophil instabilen Bedingungen akkumulierten vor allem Essigsäure und Buttersäure in Antwort auf die Störung. Der Anteil an H₂ stieg auf 10 bis 44 Prozent in der Gaspase an, bei ausbleibender Produktion von CH₄. Eine Expression von [FeFe]-Hydrogenasen war nicht nachweisbar (Abb. 3). Die Häufigkeit des Markergens für [NiFe]-Hydrogenasen war im Vergleich zum stabilen Betrieb fast 18-fach erhöht, was auf eine wichtige Rolle dieser Hydrogenasen bei der Bildung des H₂ hinweist. Zusammenfassend waren unter mesophilen andere Gärungsreaktionen am Substratabbau beteiligt als unter thermophilen Bedingungen, wobei vor allem bei erhöhter Temperatur und niedrigem pH-Wert H₂ entstand. Spezifische Hydrogenasegene und Mikroorganismen waren im gestörten im Vergleich zum ungestörten Betrieb angereichert. Diese Erkenntnisse liefern die Grundlage zur Entwicklung

diagnostischer molekularbiologischer Verfahren zur Früherkennung von Prozessinstabilitäten und werden Anla-

Stufe werden dann die verbliebenen gelösten organischen Säuren, Alkohole und anderen Intermediate unter

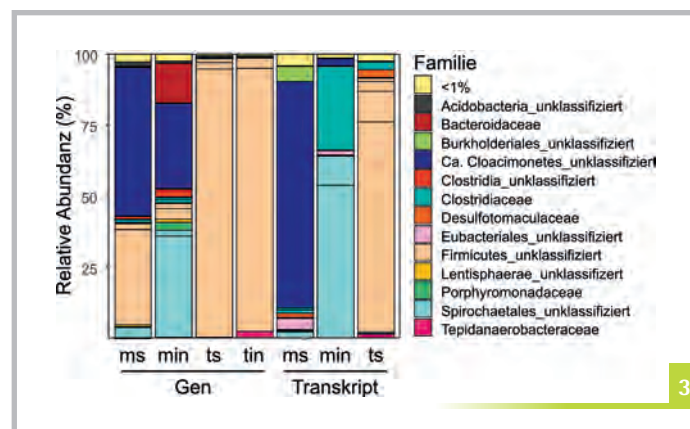


2

Abbildung 2 Häufigkeit des Transkripts (Hinweis für Genexpression und Aktivität) und Gens für das H-Cluster *hydA* der [FeFe]-Hydrogenasen und des Gens *hypD* als Marker für [NiFe]-Hydrogenasen des stabilen (s) und instabilen (in) Prozesses des mesophilen und thermophilen Fermenterbetriebes. Transkriptabundanz des thermophil instabilen Zustandes waren unterhalb der Nachweisgrenze. Fehlerindikatoren zeigen die Standardabweichung an. Die statistische Auswertung erfolgte mittels gepaartem T-Test. * $p \leq 0.01$ Quelle: eigene Darstellung

genbetreibern so ermöglichen, frühzeitig zu reagieren.

Während der Biogasbildung im einstufigen Prozess (alle Reaktionen laufen in einem Gärbehälter ab) wird H₂ schnell weiter zu CH₄ umgesetzt, weshalb Biogas nur Spuren an H₂ enthält. Der Schlüssel ist die Erhöhung des H₂-Anteils in der Gaspase durch eine Entkopplung der eng verzahnten anaeroben Fütterungskette, d.h. die Trennung der H₂-Produktion von der H₂-Konsumption. Dies wird durch zweistufige Prozessführung ermöglicht. Dabei werden die Hydrolyse und primären Gärungen von den sekundären Gärungen und der Methanogenese räumlich getrennt. In der ersten Stufe läuft unter sauren Bedingungen die Hydrolyse optimal ab. Primäre Gärer sind säuretolerant und fermentieren freigesetzte Monomere wie Zucker zu H₂, CO₂, organischen Säuren sowie Alkoholen. Da sekundäre Gärer und methanogene H₂-Konsumenten aufgrund des niedrigen pH-Wertes fehlen, können H₂-Konzentrationen um die 40 Prozent in der Gaspase erreicht werden. H₂ aus der Gaspase kann leicht einer direkten weiteren Nutzung zugeführt werden. In der zweiten



3

neutralen bis leicht alkalischen pH-Werten zu CH₄ umgesetzt. Die Reste der Vergärung können als Dünger in der Landwirtschaft verwendet werden.

Zur Veredlung von Abfallstoffen aus der Landwirtschaft, wie Maisstroh, Gülle, oder Biomüll aus Haushalten ist die Wasserstoff- und Biogaserzeugung für die optimale Nutzung dieser energiereichen Ressourcen von weitreichender Bedeutung. Die Herstellung von H₂ während der Biogaserzeugung bietet eine zusätzliche Möglichkeit zur nachhaltigen Energiegewinnung und stellt somit einen wichtigen Baustein einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft dar.

Abbildung 3 Relative Abundanz in (%) von Genen und Transkripten der [FeFe]-Hydrogenasen der Fermenterzustände (ms: mesophil stabil; min: mesophil instabil; ts: thermophil stabil; tin: thermophil instabil). [FeFe]-Hydrogenasen wurden durch Sequenzierung des Gens für das H-Cluster *hydA* ermittelt. Quelle: eigene Darstellung

Prof. Dr. Marcus A. Horn
M.Sc. Nadine Rüppel

→ Infos und Kontaktdaten ab Seite 68