

Eine bioelektrochemische Sensorplattform zur inline-Messung von Acetat im anaeroben Vergärungsprozess

J. Kretzschmar¹, J. Liebetrau¹, M. Mertig^{2,3}, F. Harnisch⁴

¹DBFZ Deutsches Biomasseforschungszentrum gGmbH, Torgauer Straße 116, 04347 Leipzig

²Technische Universität Dresden, Physikalische Chemie, Mess- und Sensortechnik, 01062 Dresden

³Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V., 04736 Waldheim

⁴Helmholtz Zentrum für Umweltforschung UFZ, Department Umweltmikrobiologie, 04318 Leipzig

Kontakt: joerg.kretzschmar@dbfz.de

Kurzfassung:

Aufgrund des wachsenden Anteils fluktuierender Wind und Solarenergie ergibt sich ein erhöhter Bedarf an flexibel bereitgestellter Energie im Stromnetz. Insbesondere die Biogasproduktion muss in Zukunft stärker flexibilisiert werden. Dafür bedarf es einer Prozessüberwachung und -regelung mit hinreichender zeitlicher Messauflösung. Kostengünstige Sensoren zur präzisen Überwachung des Biogasprozesses sind allerdings noch nicht verfügbar. Essigsäure als hochgradig prozessrelevante organische Säure wird derzeit mittels teuren, zeitaufwändigen Methoden wie Gas- oder Flüssigchromatographie analysiert. Ausgehend von diesem Forschungsbedarf präsentieren wir eine bioelektrochemische Sensorplattform zur inline-Messung von Acetat. Der Sensor basiert auf einer mikrobiellen Anode die mit einem heterogenen, *Geobacter spp.* dominierten Biofilm bewachsen ist. Diese Bakterien sind in der Lage eine Anode als terminalen Elektronenakzeptor für die Oxidation von Acetat zu nutzen. Die Menge der übertragenen Elektronen wird als Sensorsignal erfasst. In dieser Studie werden Ergebnisse der Biofilmbildung und -evaluierung sowie dem quantitativen Nachweis von Acetat in artifiziellem Abwasser vorgestellt. Natriumacetat in Konzentrationsbereichen von 0 - 15 mmol L⁻¹ diente als einzige C-Quelle bzw. Analyt. Die Biofilmsignale waren gut reproduzierbar und zeigen einen Messbereich von 0.5 – 5 mmol L⁻¹ Acetat, sowie eine Messauflösung zwischen 0,25 und 1 mmol L⁻¹ Acetat. Für eine praktische Anwendung im Biogasbereich ist eine Erhöhung des Messbereichs auf ca. 20 mmol L⁻¹ Acetat erforderlich. Dies kann unter anderem durch eine Verdünnung von Prozessflüssigkeiten sowie einer optimierten Sensorarchitektur erreicht werden. In Zukunft kann ein derartiger Sensor als Teil eines Überwachungs- und Regelungssystems von Biogasanlagen oder anderen biotechnologischen Anwendungen zum Einsatz kommen.

Stichwörter: Biosensor, Biogas, mikrobielle Elektrochemie, flüchtige organische Säuren, Prozessüberwachung

Einleitung

Obwohl die Biogastechnologie als gut etabliert angesehen werden kann [1], sind im Bereich der online-Überwachung von Prozessparametern sowie der Prozessregelung nach wie vor Defizite zu verzeichnen. Bis jetzt existieren in der Praxis keine Sensoren die eine Echtzeitüberwachung der Stabilität des anaeroben Vergärungsprozesses zulassen. Flüchtige organische Säuren, insbesondere Essig-, Propion- und Buttersäure haben sich als relevante Prozessparameter etabliert [2,3]. Deren Analyse hängt derzeit noch von zeit- und kostenintensiver Labordiagnostik wie z.B. Gas- (GC) oder Flüssigkeitschromatographie (HPLC) ab, die in der Regel nur offline-Daten liefert. Ein weiteres Problem stellt die Verfügbarkeit der notwendi-

gen Messtechnik an Biogasanlagen dar. Eine Prozesskontrolle und Regelung der Biogasbildung (an einer spezifischen Anlage) auf Basis der Konzentration organischer Säuren ist daher noch nicht möglich. Demgegenüber steht insbesondere durch einen stetig steigenden Anteil fluktuierender Wind- und Solarenergie, die Notwendigkeit einer flexiblen Biogasbereitstellung zur bedarfsorientierten Stromproduktion [4]. Eine flexible Biogasbereitstellung resultiert aus einem dynamisch betriebenen Vergärungsprozess (z.B. dynamische Fütterung [5,6]) bei erhöhtem Risiko von Prozessinstabilitäten in Form eines kurzfristigen Anstiegs der Säurekonzentration. Um dieses Risiko zu minimieren, ist die Entwicklung von Sensorsystemen die einen online-Zugriff auf Prozessdaten ermöglichen von großer Bedeutung. In der Literatur sind verschiedene Entwicklungen zu finden, die

z.B. eine online-Anwendung der GC über die Filtration von Prozessflüssigkeiten [7] oder die Gasextraktion [8,9] zum Ziel haben. Seit längerer Zeit wird auch die Eignung der NIR-Spektroskopie [10–12] zur Überwachung des Biogasprozesses untersucht. Weiterhin wird an Metalloxidsensorarrays zur Überwachung der Gasphase („elektronische Nase“) [13] bzw. an impedanzspektroskopischen Multielektrodenarrays („elektronische Zunge“) zur Messung flüchtiger organischer Säuren in der Prozessflüssigkeit gearbeitet [14]. Mikrobielle elektrochemische Sensoren stellen im Bereich der anaeroben Vergärung ebenfalls eine erfolgversprechende und tendenziell kostengünstige Technologieplattform dar [15]. Diese Sensoren werden bereits seit mehr als einem Jahrzehnt für die Messung des chemischen (CSB) bzw. biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB) untersucht [16]. Seit wenigen Jahren wird auch die Verwendung mikrobieller elektrochemischer Sensoren zur Bestimmung organischer Säuren im anaeroben Vergärungsprozess erforscht [17–20]. Das grundlegende Prinzip eines derartigen Sensors liegt in der Fähigkeit elektroaktiver Mikroorganismen wie z.B. *Geobacter spp.* oder *Shewanella spp.* Acetat und andere organische Verbindungen zu oxidieren und dabei eine Elektrode als terminalen Elektronenakzeptor zu verwenden („Elektrodenatmung“) [21]. Dieses Prinzip kommt bereits in mikrobiellen Brennstoffzellen zur Behandlung von Abwässern zur Anwendung. Die Acetatkonzentration kann quantitativ als Stromfluss erfasst werden ($C_2H_3CO_2^- + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 8e^- + 9H^+$). *Geobacter spp.* dominierte Biofilme können nicht nur aus Abwasser sondern auch aus Prozessflüssigkeiten der Biogasproduktion elektrochemisch abgeschieden werden [22]. Weiterhin sind derartige Biofilme in der Lage sich selbst zu regenerieren, wodurch sie Scherstress entgegen wirken können [23]. Biofilme, die aus Prozessflüssigkeiten der anaeroben Vergärung abgeschieden werden konnten, reagierten auf eine Zugabe von Acetat mit vermehrter Stromproduktion [22]. Langzeitexperimente mit mikrobiellen Elektrolysezellen zeigten stabile Stromproduktion über einen Zeitraum von bis zu 12 Monaten [24,25]. Alle genannten Eigenschaften stellen gute Voraussetzungen bezüglich der Prozessstabilität einer mikrobiellen elektrochemischen Sensorplattform dar.

Das Ziel der vorliegenden Studie war es, grundlegende Informationen zum Acetat-Messbereich und der korrespondierenden Messauflösung eines *Geobacter spp.* dominierten, anodischen Biofilms in einem Durchflusssystem, zu erhalten. Weiterhin wurde die Biofilmbildung in einem Batch-Reaktor sowie einem kontinuierlich

chem. Rührkesselreaktor (Durchflusszelle) untersucht.

Material und Methoden

Insofern nicht anders dargestellt beziehen sich alle im vorliegenden Artikel aufgeführten elektrochemischen Potentiale auf Ag/AgCl ges. KCl (+0.197 V) Referenzelektroden (RE).

Alle Untersuchungen wurden in kontinuierlich gerührten (250 /min) Durchflusszellen (V: 100mL) mit zwei integrierten Rundstab-Graphitelektroden (\varnothing 0.5 cm, CP-Handels-GmbH, Germany) und einer Ag/AgCl Referenzelektrode durchgeführt. (SE 11, Sensortechnik Meinsberg, Deutschland). Die Oberfläche der Arbeitselektrode (AE) betrug $3,34 \text{ cm}^2$, die der Gegenelektrode (GE) $4,12 \text{ cm}^2$. Für die elektrochemischen Untersuchungen kam ein Multipotentioinstat (PARSTAT MC, Princeton Applied Research, USA) zum Einsatz. Über den gesamten Versuchszeitraum wurden chronoamperometrische Messungen (CA) bei 0,2 V (1 Messpunkt alle 3 min.), unterbrochen von zykelvoltammetrischen Messungen (CV) aller 24 h mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 1 mV s^{-1} , durchgeführt. Die Umkehrpotentiale der CV's lagen bei 0,3 V und -0,5 V. Bei jedem Messintervall wurden 3 Zyklen aufgenommen von denen nur der letzte zur Datenanalyse verwendet wurde. Künstliches Abwasser [26] mit Natriumacetat als einzige C-Quelle wurde als Wachstumsmedium eingesetzt. Die Biofilmanzucht wurde in den Durchflusszellen durchgeführt, wobei diese anfangs als Batch-Reaktoren betrieben wurden [27]. Dazu wurden die Durchflusszellen bei 38°C mit Proben eines elektroaktiven Mischkulturbiofilms aus Abwasser [27] inokuliert. Nach Biofilmbildung (Stromproduktion) in 10 mmol L^{-1} Acetat wurde mit Hilfe einer Schlauchpumpe (TU 200, Medorex GmbH, Germany) ein Substratdurchfluss von 1 mL min^{-1} eingestellt. Anschließend wurde die Acetatkonzentrationen schrittweise erhöht (0; 0,5; 1; 1,25; 2,5; 5; 10 und 15 mmol L^{-1}) und der korrespondierende Strom gemessen (CA bei 0,2 V) [28].

Ergebnisse und Diskussion

Die Ausbildung des anodischen Biofilms erfolgte innerhalb von fünf Tagen (siehe Abb. 1). Die Durchflusszellen wurden ca. 4 Tage als Batch-Reaktoren, ohne Austausch des Wachstumsmediums, betrieben. Ca. 80 h nach Versuchsstart begann die Stromproduktion der Biofilme als Folge einer einsetzenden Acetatlimitierung zu sinken. Um dem entgegen zu wirken, wurde ab 95 h kontinuierlich frisches Medium durch die Zellen gepumpt (10 mmol L^{-1} Acetat, 1 mL min^{-1} , senkrechte Linie in Abb. 1). Daraufhin

stieg die Stromdichte kontinuierlich bis auf $0,514 \pm 0,003 \text{ mA cm}^{-2}$ an. Der stärkere Stromanstieg im Durchflussmodus lässt auf eine höhere Wachstumsrate der Biofilme aufgrund einer besseren Substratversorgung schließen. Um typische Alterungseffekte der Biofilme in den anschließenden Versuchen auszuschließen, wurden die Biofilme zur Stabilisierung weitere 20 Tage kontinuierlich mit Wachstumsmedium der gleichen Acetatkonzentration versorgt (10 mmol L^{-1} Acetat, 1 mL min^{-1} , nicht dargestellt). Anschließend wurde die Acetatkonzentration in den Durchflusszellen schrittweise erhöht (siehe Abb. 2).

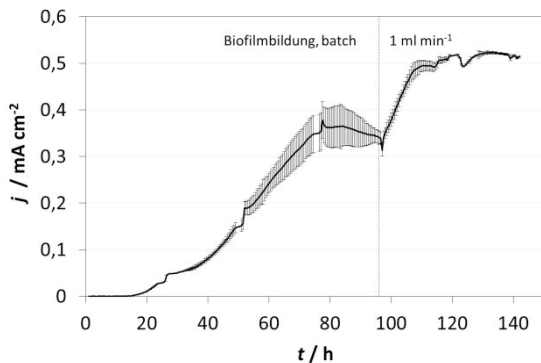


Abb. 1. anodisches Biofilmwachstum in 100 mL Durchflusszellen (CA bei 0,2 V) mit 10 mmol L^{-1} Acetat. Der Anstieg der Stromdichte (j), repräsentiert das Biofilmwachstum, die senkrechte gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt ab dem kontinuierlich frisches Wachstumsmedium (10 mmol L^{-1}) durch die Zellen gepumpt wurde (1 mL min^{-1}), $n=2$. Die Fehlerindikatoren zeigen die Standardabweichung.

Abb. 2 zeigt beispielhaft die Ergebnisse der CA Messungen bei steigender Acetatkonzentration in zwei parallel betriebenen Durchflusszellen. Insgesamt wurden vier biologische und zwei technische Replikate untersucht. Die Ergebnisse der CA und CV Messungen sind in Abb. 3 als Box Plot zusammengefasst.

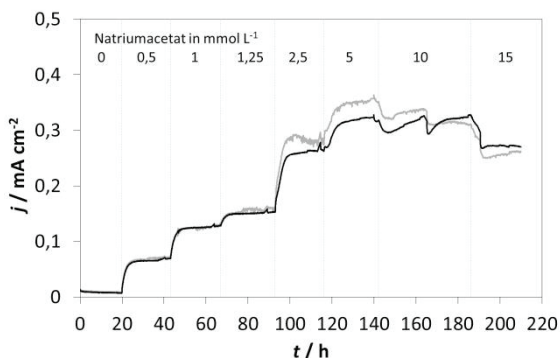


Abb. 2. Veränderung der anodischen Stromdichte als Folge geänderter Acetatkonzentrationen. CA bei 0,2 V, $n=2$

Für jede Acetatkonzentration wurden die mittleren Stromdichten der letzten 600 Minuten der

CA Messungen mit den Stromdichten der CV's bei 0,2 V in einer Box zusammengefasst.

Aus beiden Abbildungen (Abb. 2 und Abb. 3) geht deutlich hervor, dass jeder Konzentrations-schritt von 0 bis 5 mmol L^{-1} Acetat mit einem Anstieg der Stromdichte einhergeht. Die in Abb. 2 erkennbaren Potenzialsitzen bei $1 - 5 \text{ mmol L}^{-1}$ Acetat sowie die zeitlich begrenzte Abnahme der Stromdichte bei 10 mmol L^{-1} Acetat sind Effekte vorangegangener CV Messungen (nicht abgebildet). Bei 10 und 15 mmol L^{-1} nimmt die Stromdichte wieder ab. Damit wird die obere Grenze des Sensor-Messbereichs definiert. Aus den Box Plot Daten (Abb. 3) ist weiterhin eine hohe Sensitivität des Biofilms zwischen $0,5$ und $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ Acetat ersichtlich. Auf Basis der erzielten Ergebnisse kann der Messbereich der Sensorplattform mit $0,5 - 5 \text{ mmol L}^{-1}$ Acetat und die Messauflösung zwischen $0,25 - 1 \text{ mmol L}^{-1}$ angegeben werden. Die Abnahme der Stromdichte ab 10 mmol L^{-1} Acetat kann verschiedene Ursachen haben, u.a. wäre die Diffusionslimitierung von Acetat durch den Biofilm, die Limitierung der Elektronentransferrate an der Elektrode sowie eine begrenzte metabolische Kapazität der Mikroorganismen im Biofilm denkbar [28].

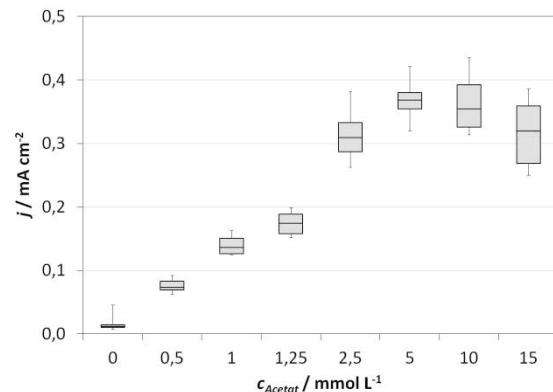


Abb. 3. Biofilmantwort auf veränderte Acetatkonzentrationen. Die Darstellung fasst die Daten der CA und CV Messungen zusammen. In den Boxen (grau) werden die mittleren 50 % der Messdaten dargestellt, die Whisker (Fehlerindikatoren) zeigen Minimum und Maximum, $n=12$ (6 x CA and 6 x CV) [28].

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Studie wurden gemischte anodische Biofilme hinsichtlich ihrer Eignung als Acetatsensor untersucht. Das übergeordnete Ziel ist die Entwicklung einer mikrobiellen elektrochemischen Sensorplattform für die inline-Messung von Acetat und anderen flüchtigen organischen Säuren im anaeroben Vergärungsprozess und anderen biotechnologischen Anwendungen. Die präsentierten Ergebnisse zeigen eine hohe Sensitivität des Biofilms gegenüber Acetat. Es konnte eine Messauflösung im Bereich von

0,25 bis 1 mmol L⁻¹ Acetat ermöglicht werden. Bereits geringe Acetatkonzentrationen von 0,5 mmol L⁻¹ konnten eindeutig gemessen werden. Die Ergebnisse lassen vermuten, dass mit einem derartigen Sensor noch niedrigere Nachweisgrenzen erzielt werden können. Am wichtigsten für eine praktische Anwendung im Biogasprozess ist jedoch die Erhöhung der oberen Messgrenze von 5 mmol L⁻¹ auf ~20 mmol L⁻¹ und höher. Ohne die Sensorarchitektur zu verändern, wäre dies durch eine Verdünnung der Prozessflüssigkeit in einem Mess-Bypass-Modul möglich. Auf Ebene der Elektrodenarchitektur könnten beispielsweise Elektrodenmaterialien mit niedrigerem Elektrodendurchtrittswiderstand zu einer Erhöhung des Messbereichs beitragen. Die Bestimmung des Ansprechverhaltens bzw. der Ansprechzeit des Sensors ist eine weitere wichtige Aufgabe bei der Weiterentwicklung der Sensorplattform. Weiterhin wird die Bestimmung der Standzeit bzw. Stabilität der Biofilme im anaeroben Vergärungsprozess Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein. Bei erfolgreicher Entwicklung kann der Sensor neben der reinen Prozessüberwachung Bestandteil eines Prozessregelungssystems für Biogasanlagen sein. Dies wäre ein erheblicher Schritt in Richtung Automatisierung und Flexibilisierung von Biogasanlagen [28].

Literatur

- [1] J. Wiese, O. Kujawski, Operational results of an agricultural biogas plant equipped with modern instrumentation and automation, *Water Sci. Technol.* 57 (2008) 803–808; doi:10.2166/wst.2008.052
- [2] B.K. Ahring, M. Sandberg, I. Angelidaki, Volatile fatty acids as indicators of process imbalance in anaerobic digestors, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43 (1995) 559–565; doi:10.1007/BF00218466
- [3] K. Boe, D.J. Batstone, J.-P. Steyer, I. Angelidaki, State indicators for monitoring the anaerobic digestion process, *Water Res.* 44 (2010) 5973–5980; doi:10.1016/j.watres.2010.07.043
- [4] N. Szarka, F. Scholwin, M. Trommler, H. Fabian Jacobi, M. Eichhorn, A. Ortwein, et al., A novel role for bioenergy: A flexible, demand-oriented power supply, *Energy.* 61 (2013) 18–26; doi:10.1016/j.energy.2012.12.053
- [5] E. Mauky, H.F. Jacobi, J. Liebetrau, M. Nelles, Flexible biogas production for demand-driven energy supply – Feeding strategies and types of substrates, *Bioresour. Technol.* 178 (2015) 262–269; doi:10.1016/j.biortech.2014.08.123
- [6] H. Hahn, B. Krautkremer, K. Hartmann, M. Wachendorf, Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 383–393; doi:10.1016/j.rser.2013.08.085
- [7] P.F. Pind, I. Angelidaki, B.K. Ahring, A new VFA sensor technique for anaerobic reactor systems, *Biotechnol. Bioeng.* 82 (2003) 54–61; doi:10.1002/bit.10537
- [8] M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig, A novel method for measuring dissolved gases in liquids, *Sens. Actuators B Chem.* 193 (2014) 113–120; doi:10.1016/j.snb.2013.11.070
- [9] J. Zosel, M. Schelter, P. Zimmermann, E. Ritzi, B. Habermann, W. Oelsner, et al., Langzeitstabile Inline-Messung organischer Säuren zur Beurteilung von Biogasprozessen, in: *Biogas Landwirtsch. – Stand Perspekt., Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Potsdam*, (2015) 151–161
- [10] A. Andree, H.F. Jacobi, E. Hartung, Online-NIRS-Messung an Biogasanlagen, in: *Gülzower Fachgespr.*, (2008) 84–99
- [11] H.F. Jacobi, C.R. Moschner, E. Hartung, Use of near infrared spectroscopy in monitoring of volatile fatty acids in anaerobic digestion, *Water Sci. Technol.* 60 (2009) 339–346; doi:10.2166/wst.2009.345
- [12] H.F. Jacobi, S. Ohl, E. Thiessen, E. Hartung, NIRS-aided monitoring and prediction of biogas yields from maize silage at a full-scale biogas plant applying lumped kinetics, *Bioreour. Technol.* 103 (2012) 162–172; doi:10.1016/j.biortech.2011.10.012
- [13] A. Walte, W. Münchmeyer, B. Linke, I. Härtge, B. Becker, A. Werhan, et al., Verwendung eines Propionsäure erkennenden Gas-Sensor- Arrays zur Regelung von Vergärungsprozessen, in: *Gülzower Fachgespr.*, (2008) 72–83
- [14] T. Nacke, Entwicklung und Anwendung einer elektronischen Zunge zum Nachweis organischer Säuren und Spurenelemente in Biogassüllen, in: *DBFZ, Leipzig*, (2014) 30–31
- [15] U. Schröder, F. Harnisch, L.T. Angenent, Microbial electrochemistry and technology: terminology and classification, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 513–519; doi:10.1039/C4EE03359K
- [16] B.H. Kim, I.S. Chang, G.C. Gil, H.S. Park, H.J. Kim, Novel BOD (biological oxygen demand) sensor using mediator-less microbial fuel cell, *Biotechnol. Lett.* 25 (2003) 541–545; doi:10.1023/A:1022891231369

- [17] Z. Liu, J. Liu, S. Zhang, X.-H. Xing, Z. Su, Microbial fuel cell based biosensor for in situ monitoring of anaerobic digestion process, *Bioresour. Technol.* 102 (2011) 10221–10229; doi:10.1016/j.biortech.2011.08.053
- [18] A. Kaur, J.R. Kim, I. Michie, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, G.C. Premier, Microbial fuel cell type biosensor for specific volatile fatty acids using acclimated bacterial communities, *Biosens. Bioelectron.* 47 (2013) 50–55; doi:10.1016/j.bios.2013.02.033
- [19] B. Liu, Y. Lei, B. Li, A batch-mode cube microbial fuel cell based “shock” biosensor for wastewater quality monitoring, *Biosens. Bioelectron.* 62 (2014) 308–314; doi:10.1016/j.bios.2014.06.051
- [20] Z. Liu, J. Liu, B. Li, Y. Zhang, X.-H. Xing, Focusing on the process diagnosis of anaerobic fermentation by a novel sensor system combining microbial fuel cell, gas flow meter and pH meter, *Int. J. Hydrog. Energy.* 39 (2014) 13658–13664; doi:10.1016/j.ijhydene.2014.04.076
- [21] U. Schröder, Anodic electron transfer mechanisms in microbial fuel cells and their energy efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2619–2629; doi:10.1039/003627m
- [22] C. Koch, A. Kuchenbuch, J. Kretschmar, H. Wedwitschka, J. Liebetrau, S. Müller, et al., Coupling electric energy and biogas production in anaerobic digesters - impacts on the microbiome, *RSC Adv.* (2015) 31329–31340; doi:10.1039/C5RA03496E
- [23] H.T. Pham, N. Boon, P. Aelterman, P. Clauwaert, L. De Schampelaire, P. Van Oostveldt, et al., High shear enrichment improves the performance of the anodophilic microbial consortium in a microbial fuel cell, *Microb. Biotechnol.* 1 (2008) 487–496; doi:10.1111/j.1751-7915.2008.00049.x
- [24] E.S. Heidrich, S.R. Edwards, J. Dolfing, S.E. Cotterill, T.P. Curtis, Performance of a pilot scale microbial electrolysis cell fed on domestic wastewater at ambient temperatures for a 12 month period, *Bioresour. Technol.* 173 (2014) 87–95; doi:10.1016/j.biortech.2014.09.083
- [25] R.K. Brown, F. Harnisch, S. Wirth, H. Wahlandt, T. Dockhorn, N. Dichtl, et al., Evaluating the effects of scaling up on the performance of bioelectrochemical systems using a technical scale microbial electrolysis cell, *Bioresour. Technol.* 163 (2014) 206–213; doi:10.1016/j.biortech.2014.04.044
- [26] J.R. Kim, B. Min, B.E. Logan, Evaluation of procedures to acclimate a microbial fuel

cell for electricity production, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 68 (2005) 23–30; doi:10.1007/s00253-004-1845-6

[27] C. Gimkiewicz, F. Harnisch, Waste Water Derived Electroactive Microbial Biofilms: Growth, Maintenance, and Basic Characterization, *J Vis Exp.* 82 (2013); doi:10.3791/50800

[28] J. Kretzschmar, L.F.M. Rosa, J. Zosel, M. Mertig, J. Liebetrau, F. Harnisch, A microbial biosensor platform for in-line quantification of acetate in anaerobic digestion: potential and challenges, *Chem. Eng. Technol.* submitted (n.d.)

Danksagung

Jörg Kretzschmar wird durch das Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft im Rahmen des DBFZ Doktorandenprogramms gefördert. Falk Harnisch erhält Förderung vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Forschungspreis Biotechnologie 2020+) und der Helmholtz-Gesellschaft (Helmholtz-Nachwuchsgruppe). Diese Arbeit wurde durch die Helmholtz Gesellschaft im Rahmen des Forschungsprogramms „Erneuerbare Energie“ unterstützt.