
NIRS-Kalibrationen bioenergetisch relevanter Inhaltsstoffe in Presskuchen mechanisch entwässerter Silagen

D. Perbandt, J. Reulein, A. Gerke, R. Stülpnagel und M. Wachendorf

Fachgebiet Grünlandwissenschaft und Nachwachsende Rohstoffe, Universität Kassel,
Steinstraße 19, 37213 Witzenhausen

Einleitung und Problemstellung

Hintergrund dieses Beitrages ist ein System zur energetischen Nutzung landwirtschaftlicher Biomassen, das mit der Trennung feucht konservierter Ganzpflanzen in einen trockenen Brennstoff und einen vergärbaren Presssaft eine optimierte Energieausbeute zum Ziel hat (SCHEFFER, 2005; WACHENDORF et al., 2007). In diesem Kontext gewinnt die Bereitstellung einer einfachen und schnellen Analysemethode zur qualitativen Beurteilung von Presskuchen als Festbrennstoff zunehmend an Bedeutung. Die Eignung der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS) als eine zeit- und kostengünstige Analysemethode zur qualitativen Bestimmung von Nährstoffgehalten in Futtermitteln konnte in wissenschaftlichen Untersuchungen unter Berücksichtigung verschiedener futterbaulicher Fragestellungen nachgewiesen werden (u. a. COZZOLINO, 2007, LOVETT 2005). Allerdings liegen bislang keine Erfahrungen vor, inwieweit die NIR-Spektroskopie geeignet ist, verbrennungstechnisch relevante Inhaltsstoffe in Presskuchen zu bestimmen. Hierzu zählen insbesondere die in der Biomasse enthaltenen Mineralstoffe Kalium, Chlorid und Phosphat sowie emissionsrelevante Parameter, wie beispielsweise Stickstoffgehalte.

Material und Methoden

Pflanzenmaterial

Die zur Kalibration verwendeten Presskuchen sind im Rahmen des 2006 abgeschlossenen Forschungsprojektes „Optimierung der energetischen Nutzung von feucht konservierten Pflanzenarten und Stroh durch Trennung in festen Brennstoff zur Herstellung von Pellets und flüssiges Biogassubstrat mittels Schneckenpresse“ (REULEIN et al., 2006) hergestellt worden. Die pflanzenbauliche Grundlage dieses Projektes stellt das Zwei-Kulturen-Nutzungs-System dar, woraus sich eine große Heterogenität der vorhandenen Proben ergibt. Ausgangsmaterialien für die Presskuchen waren, neben Reinsilagen aus Getreideganzpflanzen oder Mais, Mischsilagen aus Mais oder Weizen und Stroh bzw. Mais und Sonnenblume. Darüber hinaus wurden einige Presskuchen aus anderen, energetisch nutzbaren Pflanzen oder Pflanzengemengen hergestellt, wie beispielsweise Perko, Wintererbse, Hirse, Winterwicke, Hanf und Sorgum. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Pflanzenmaterials, der Presskuchenherstellung sowie der Bestimmung der Referenzwerte gibt REULEIN (2006).

Die Presskuchen sind bei 65°C getrocknet und unter Verwendung einer CYCLOTEC-Mühle auf 1mm vermahlen worden.

NIRS-Kalibration

Insgesamt steht ein Probensatz von 200 Presskuchen für die Kalibration zur Verfügung. Die Spektren sind in einem XDS-Spektrometer der Fa. Foss (Hillerød, Dänemark) aufgenommen worden. Jedes Spektrum setzt sich aus 25 Einzelmessungen der Probe zusammen. Die Kalibration erfolgt an neun Inhaltsstoffen: Stickstoff (N), Rohfaser (XF), Rohprotein (XP), Rohfett (XL), Nitrat freie Extraktstoffe (NfE), Rohasche (XA), Kalium (K), Phosphat (P) sowie Chlorid (Cl). Für die qualitative Bestimmung der Presskuchen im Hinblick einer energetischen Nutzung (Verbrennung) werden im Weiteren lediglich die Inhaltsstoffe N, XF, P, K und Cl betrachtet.

Die Kalibration erfolgt mittels der WIN-ISI-Software (Version 1.60; Infracore International, LLC; Silver Spring, USA) über den gesamten Wellenlängenbereich von 400 bis 2500 nm. Die chemometrische Vorbehandlung umfasst unter Berücksichtigung der großen Heterogenität des verwendeten Pflanzenmaterials zur Erzielung einer robusten Kalibration die Korrektur der Streueinflüsse (SNV and Detrend) sowie die mathematische Behandlung 1,4,4,1 (SHENK UND WESTERHAUS, 1993). Als Regressionsmethode wird MPLS gewählt.

Zur Beurteilung der Güte der Kalibration werden als statistische Kenngrößen der Kreuzvalidierung die Steigung der Regressionsgeraden (a), der Korrelationskoeffizient (R^2) sowie das Verhältnis der Standardabweichung der Laborwerte (SD) zum Standardfehler der Kalibration (SEPC), der sogenannte RPD, herangezogen (WILLIAMS, 2001). Ein RPD über 3 bezeichnet eine sehr gute Kalibration (PARK 1998, COZZILINO 2006, MORÓN 2007). Werte über 2,5 sind als ausreichend für die Kalibrationsgüte zu betrachten (NOUSIAINEN 2004, LIU 2006).

Ergebnisse und Diskussion

Die gewählten Kalibrationseinstellungen (1,4,4,1; SNV and Detrend; MPLS) liefern ausreichende bis sehr gute Ergebnisse für die Inhaltsstoffe Rohfaser (XF), Phosphat (P), Kalium und Chlorid. Für alle Inhaltsstoffe beträgt die Steigung der Regressionsgeraden etwa 1. Kalium und Rohfaser weisen zudem sehr gute Bestimmtheitsmaße (0,92 bzw. 0,95) sowie RPD-Faktoren (3,43 bzw. 4,25) auf. Trotz des sehr heterogenen Ausgangsmaterials können

somit gute bis sehr gute Kalibrationsergebnisse an Presskuchen für diese Inhaltsstoffe erzielt werden. Für Chlorid und Phosphat zeigen die Ergebnisse der Kreuzvalidierung mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,85 bzw. 0,87 und einem RPD-Faktor von 2,54 bzw. 2,64 ebenfalls eine ausreichend robuste Kalibration zur Bestimmung verbrennungstechnischer Qualitätsparameter in Presskuchen.

Im Gegensatz dazu liefert die Validierung mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,65 und einem RPD-Wert von 1,69 kein befriedigendes Ergebnis für die analytische Bestimmung von Stickstoff in diesem Probensatz. Die Ursache hierfür wird in der großen Heterogenität des Ausgangsmaterials und der damit unterschiedlichen Bindung des Stickstoffs in der molekularen Struktur der Pflanzen vermutet. Es wird zu prüfen sein, inwieweit eine pflanzenartspezifische Kalibration bessere Ergebnisse liefert.

Die statistischen Kenngrößen der Kreuzvalidierung zur Bestimmung der Kalibrationsgüte für Stickstoff, Chlorid, Phosphat, Kalium und Rohfaser sind in Tab. 1 zusammengefasst. In Abb. 1 sind die mithilfe der Kreuzvalidierung vorhergesagten Werte den Referenzwerten gegenübergestellt. Das horizontale Muster der P- und Cl-Datenpunkte liegt in der Auflösung der Analyseverfahren zur Erhebung der Referenzwerte begründet.

Tab. 1: Steigung der Regressionsgeraden (a), Korrelationskoeffizient (R^2) und das Verhältnis der Standardabweichung der Laborwerte zum Standardfehler der Kalibration (RPD) für die Kalibration an Presskuchen hinsichtlich energetisch relevanter Inhaltsstoffe N, XF, P, K und Cl

	a	R^2	RPD
N	1,04	0,65	1,69
XF	1,01	0,95	4,25
P	1,03	0,87	2,64
K	1,01	0,92	3,43
Cl	1,04	0,85	2,54

Schlussfolgerungen

Die NIR-Spektroskopie liefert sehr gute Ergebnisse für die Bestimmung der verbrennungstechnisch relevanten Gehalte an K, Cl, P sowie Rohfaser in Presskuchen aus mechanisch entwässerten Silagen von stark heterogenen Ausgangsmaterialien. N-Gehalte können im Gegensatz dazu anhand des hier vorliegenden Probensatzes nicht in ausreichender Güte vorhergesagt werden. In weiteren Kalibrationsschritten soll deshalb untersucht werden, inwieweit eine Unterteilung des Probensatzes in Abhängigkeit der Ausgangsstoffe (C3/C4-Pflanzen) eine Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit ermöglicht.

Literatur

- COZZOLINO, D., FASSIO, A., FERNÁNDEZ, E., RESTAINO, E.; LA MANNA, A. (2006): Measurement of chemical composition in wet whole maize silage by visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Animal Feed Science and Technology* 129, 329-336
- LIU, X., HAN, L. (2006): Prediction of chemical parameters in maize silage by near infrared reflectance spectroscopy. *Near Infrared Spectroscopy* 14, 333-339
- LOVETT, D.K.; DEAVILLE, E.R., GIVENS, D.I.; FINLAY, M.; OWEN, E. (2005): Near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) to predict biological parameters of maize silage: effects of particle comminution, oven drying temperature and the presence of residual moisture. *Animal Feed Science and Technology* 120, 323-332

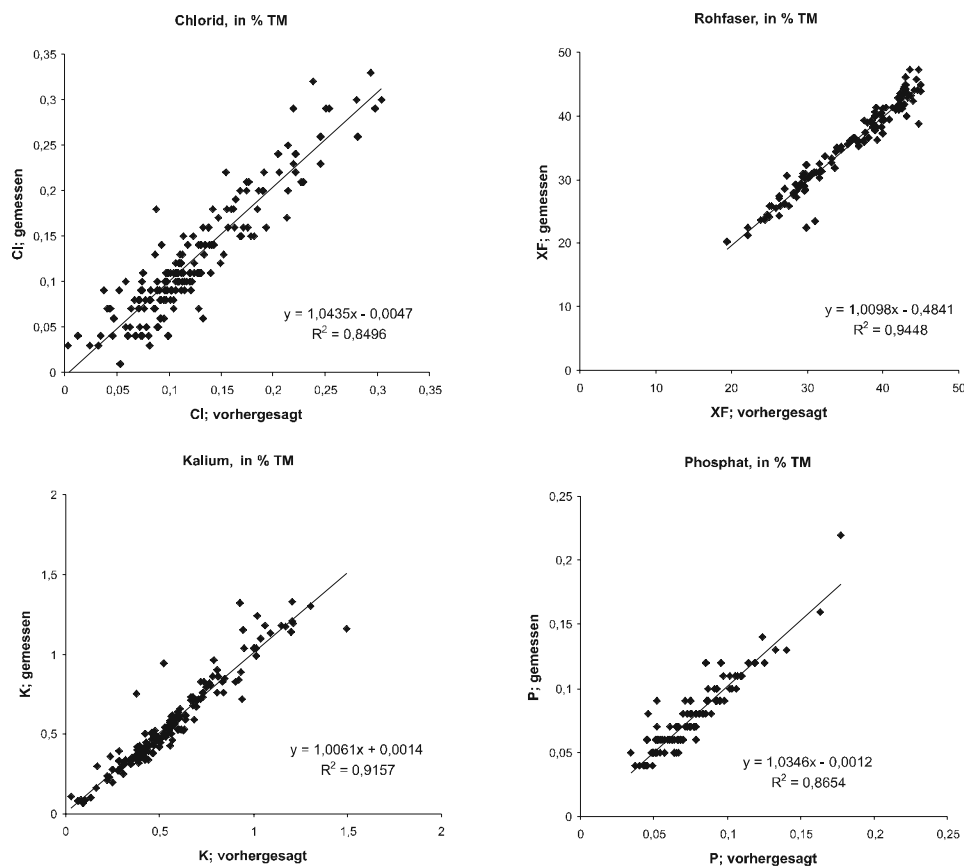


Abb. 1: NIRS-Schätzwerte und Referenzdaten für die Inhaltsstoffe Cl, XF, K und P (Kalibration mittels MPLS)

MORÓN, A.; GARÍA, A.; SAWCHIK, J.; COZZOLINO, D. (2007): Preliminary study on the use of near-infrared reflectance spectroscopy to assess nitrogen content of undried wheat plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 87, 147-152

NOUSIAINEN, J.; AHVENJÄRVI, S.; RINNE, M.; HELLÄMÄKI, M.; HUHTANEN, P. (2004): Prediction of indigestible cell wall fraction of grass silage by near infrared reflectance spectroscopy. *Animal Feed Science and Technology* 115, 295-311

PARK, R.S.; AGNEW, R.E.; GORDON, F.J.; STEEN, R.W.J. (1998): The use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) on undried samples of grass silage to predict chemical composition and digestibility parameters. *Animal Feed Science Technology* 71, 155-167

REULEIN, J., STÜLPNAGEL, R., SCHEFFER, K. (2006): Optimierung der energetischen Nutzung von feucht konservierten Pflanzenarten und Stroh durch Trennung in festen Brennstoff zur Herstellung von Pellets und flüssiges Biogassubstrat mittels Schneckenpresse. *Abschlussbericht*. Projektträger FNR

REULEIN, J., STÜLPNAGEL, R., SCHEFFER, K., WACHENDORF, M. (2007): Verbesserung der Brennstoffeigenschaften der Trockenmasse durch mechanische Entwässerung von Silagen. *Tagungsband der 51. AGGF, Göttingen* (in diesem Band)

SCHEFFER, K. (2005): Optimierte Konzepte für den Anbau und die energetische Nutzung landwirtschaftlicher Kulturpflanzen. Beitrag zum Internetportal „Vom Landwirt zum Energiewirt“;

<http://www.energiewirt.fechnermedia.de/downloads/pflanzenbau2.pdf>; (Stand: August 2006)

SHENK, J.S., WESTERHAUS M.O. (1993): Analysis of Agriculture and Food Products by Near-infrared Reflectance Spectroscopy. *Infrasoft*, Port Matilda

WACHENDORF M., FRICKE T., GRAß R., STÜLPNAGEL R. (2007): Ein neues Konzept für die bioenergetische Nutzung von Grünlandbiomasse. *Tagungsband der 51. AGGF, Göttingen* (in diesem Band).

WILLIAMS, P.C. (2001): Implementation of near-infrared technology. In: WILLIAMS, P.C., NORRIS, K.H.: (Eds.) *American Association of Cereal Chemist*. St. Paul, Minnesota, USA, 145-169
