

Fabian Roß, Christian Maack, Torsten Haas, Wolfgang Büscher und Peter Boeker

# Bewertung der Silagequalität mittels Chemosensor-System

Die Silagequalität ist nicht nur ein wichtiger Faktor für eine wirtschaftliche Rinderfütterung, sondern auch im Sinne des Verbraucherschutzes Bestandteil der europäischen Futtermittelhygieneverordnung. Die Qualitätsbewertung von Silagen erfolgt einerseits durch die analytische Bestimmung des Nährstoffgehaltes, der Gärensäuren sowie des Keimbesatzes, andererseits wird ein Sinnenschlüssel verwendet. Das Institut für Landtechnik der Universität Bonn arbeitet an einem Messverfahren zur objektiven Qualitätsbewertung von Silage, das auf Chemosensoren basiert. Erste Untersuchungsreihen im Labor wurden durchgeführt.

## Schlüsselwörter

Silagebewertung, Silage, Futterqualität, Elektronische Nase

## Keywords

Appraisal of silage, silage, fodder quality, electronic nose

## Abstract

Roß, Fabian; Maack, Christian; Haas, Torsten; Büscher, Wolfgang and Boeker, Peter

## Rating of silage quality using chemosensor-system

Landtechnik 65 (2010), no. 6, pp. 456-459, 4 figures, 6 references

Quality of silage is not only an important factor concerning economic feeding of cattle, but also related to consumer protection considering the European Regulation of feed hygiene. The evaluation of silage quality contains currently additional to analytic methods the rating of crop characteristics by human sense. Actually the Institute of Agricultural Engineering, Bonn University, works at experiments to evaluate silage quality in a technical and objective way by using chemosensors. First measurements at samples of corn silage were carried out.

lichkeit vom Erntezeitpunkt bis zur Verfütterung sowie dem Verbraucherschutz [1]. Die Silagequalität wird üblicherweise zum Zeitpunkt der Siloöffnung bewertet („Siliererfolg“). Meist kommt bei der Bonitur ein Punktesystem zur Anwendung, mit dessen Hilfe die Qualität des Gärfutters in Abhängigkeit von seinem Gehalt an Nährstoffen, den Gärprodukten Butter- und Essigsäure sowie dem erzielten pH-Wert dargestellt wird [2]. In [3] wird empfohlen, diese Untersuchungen durch eine sensorische Bewertung zu ergänzen. Bei der qualitativen Bewertung über die menschliche Sinneswahrnehmung wird die Silage je nach Geruch, Farbe und Gefüge klassifiziert und es werden ggf. Punktabzüge vorgenommen. Erhöhte Gehalte an unerwünschten Gärprodukten wie Butter- und Essigsäure, die charakteristisch für eine Fehlgärung sind, können auch ohne Analyse am Geruch erkannt werden.

Bei der Gärung werden verschiedene flüchtige Komponenten gebildet, die als Geruchsstoffe wahrgenommen werden können [4]. In diesem Zusammenhang sind neben den Gärensäuren vor allem verschiedene Aldehyde wie Propanal, Butanal, Pentanal und Hexanal zu nennen. Eine weitere Stoffgruppe mit Geruchseinfluss sind die Alkohole Ethanol, Propanol und Butanol sowie die Gruppe der Alkanole. Ebenso nehmen verschiedene Ester-Verbindungen Einfluss auf den Geruch einer Silage. Er ist damit immer das Ergebnis eines Gemisches vieler geruchswirksamer Stoffe, die in sehr unterschiedlichen Konzentrationen in einer Probe enthalten sein können und dann unterschiedlich dominant im Geruchsbild erscheinen. Gerade die Bewertung von Geruchsparametern ist jedoch stark von der subjektiven Sinneswahrnehmung der Person abhängig, was die Vergleichbarkeit erschwert. Eine Messung gasförmiger Verbindungen ist auch analytisch über die Gaschromatographie und Massenspektrometrie sowie deren Kopplung möglich. Der messtechnische Aufwand ist jedoch hoch und erfordert geschultes Personal sowie Erfahrung bei der Datenauswertung. Für den Einsatz vor Ort ist diese Methode des-

■ Die Konservierung von Raufutter durch das Verfahren der Silierung dient dem dauerhaften Schutz der Futtermittel vor Verderb ebenso wie dem bestmöglichen Erhalt der Futterwert-eigenschaften, auch im Hinblick auf hygienische Unbedenk-

halb nicht geeignet. Ein Messsystem, das für den praktischen Einsatz am Silo geeignet ist, sollte möglichst leicht anwendbar sein und zudem in kurzer Zeit gas-chemische Daten zur Verfügung stellen.

Alternativ zur Sensorik und chemisch-analytischen Messung können Gaszusammensetzungen auch mit elektronischen Sensorsystemen erfasst werden. Für spezifische Applikationen wurde am Institut für Landtechnik der Universität Bonn ein Online-Geruchsmessverfahren entwickelt [5].

Dabei werden mehrere Sensoren gleichen Messprinzips in Form von Sensor-Arrays verwendet, die sich in ihrer Empfindlichkeit gegenüber verschiedenen Substanzen unterscheiden. Methodisch abgeleitet wurde das Konzept der Sensor-Arrays aus der Funktionsweise des Geruchssinnes, der ebenfalls die Daten einer begrenzten Anzahl von Riech-Sinneszellen zur Gewinnung von komplexen Geruchseindrücken verwertet.

### Zielsetzung

In dem hier beschriebenen Projekt sollen folgende Ziele verfolgt werden:

- Objektivierung der Qualitätsbewertung
- Entwicklung einer Alternative zu mikrobiologischen und chemischen Analysen sowie Tierversuchen
- Reduzierung von Qualitätsverlusten
- Erhöhung der Produktions- und Produktsicherheit

Zum Erreichen der oben genannten Ziele sind mehrere Schritte vorgesehen. Zunächst muss eine Methode zur effizienten Entnahme der Silagegase gefunden werden. Das bedeutet einerseits, dass die im Silagegas vorhandenen flüchtigen Moleküle nicht in die Umgebungsluft entweichen dürfen. Andererseits darf die Umgebungsluft nicht die Messung beeinflussen. Zur Gewinnung geeigneter Daten ist es außerdem notwendig, das Chemosensor-System während der verschiedenen Untersuchungsphasen optimal einzustellen. Anhand einer geeigneten Methode sollten die Ergebnisse analysiert und abschließend eine Bewertung durchgeführt werden, inwieweit Chemosensor-Systeme zur Beurteilung der Silagequalität geeignet sind.

### Versuchsaufbau

Zum Messen der Silage wird vorgereinigte Luft durch den Aktivkohle-Filter angesaugt (**Abbildung 1 rechts**). Die Luft wird dann durch das Probeglas, in dem sich die Silageprobe befindet, geleitet und mit den Silagegasen angereichert. Anschließend wird die angereicherte Luft in einer Gasaufbereitung von Wasser und Partikeln gereinigt und zum Chemosensor-System weitergeleitet, in dem die Silagegase gemessen werden (**Abbildung 1 links**).

Bestimmte Silagen haben einen starken Eigengeruch, welcher die Probe- und Messtechnik kontaminieren kann. Die Probeapparatur darf jedoch mit Ausnahme des Probeglasses nicht mit Wasser gespült werden. Stattdessen werden die Gasaufbereitung und das Chemosensor-System sowie die Verbindungsleitungen mit Luft gereinigt. Dazu kann die „reine“ Luft aus dem Aktivkohle-Filter über eine Umgehungsleitung (ByPass) am Probeglas vorbei direkt zur Gasaufbereitung und zum Chemosensor-System geleitet werden. Alternativ ist es möglich, die Gasaufbereitung und das Chemosensor-System separat zu spülen. Diese Variante hat den Vorteil, dass größere Luftmengen durch die Gasaufbereitung strömen, was die Effektivität der Reinigung erhöht.

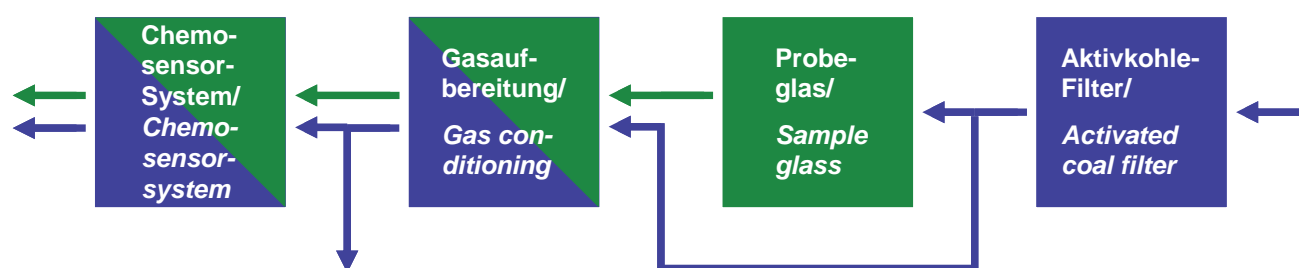
### Funktionsweise der Schwing-Quarz-Sensoren

Das eigentliche Messen der in dem Silagegas enthaltenen Moleküle geschieht mittels der sogenannten Schwing-Quarz-Technologie (**Abbildung 2**). Dazu wird ein Quarzplättchen durch den inversen Piezoeffekt zur Schwingung angeregt. Die Moleküle werden in der Sensorschicht absorbiert und die dadurch hervorgerufene Massenänderung des Quarzes führt zu einer Frequenzänderung der Quarz-Oszillation. Zur Steigerung der Messempfindlichkeit werden die Analytmoleküle zunächst in einem Adsorber angereichert, dann thermisch desorbiert und in konzentrierter Form zu den Quarz-Sensoren geleitet.

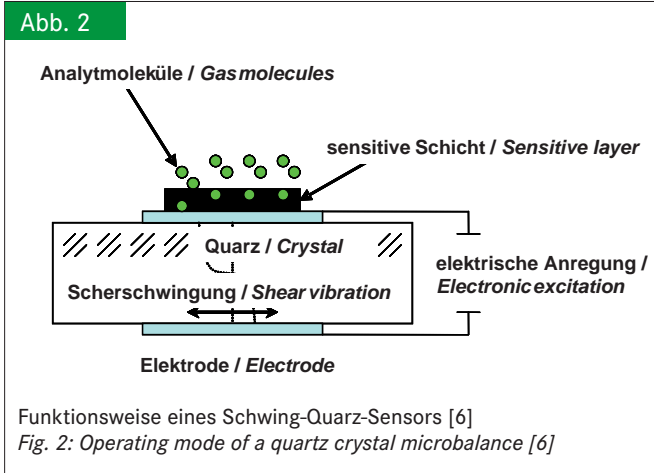
### Messungen mit Reinsäure

Um geeignete Einstellungen für die Anreicherungseinheit des Chemosensor-Systems zu finden, wurden verschiedene Messreihen mit reinen organischen Säuren durchgeführt. In **Abbildung 3** ist die Messreihe mit Essigsäure dargestellt.

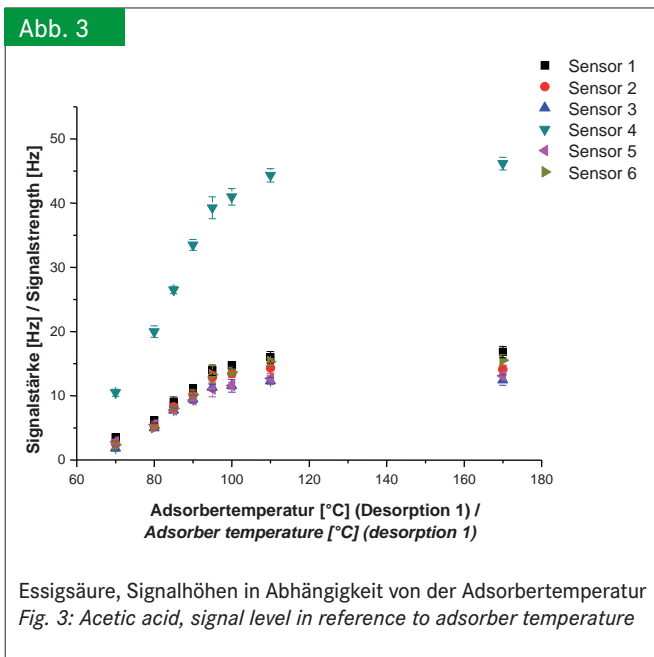
Abb. 1



Versuchsaufbau  
Fig. 1: Test preparation



Sie zeigt die Abhängigkeit der Signalstärke von der Temperatur der Desorption. Die Anreicherungseinheit sammelt in einer Adsorptionsphase bei niedriger Temperatur die von der Silage abgegebenen Gase und Geruchsstoffe. In den (bis zu drei) Desorptionsphasen werden die Gase bei erhöhten Temperaturen wieder freigesetzt. Durch eine längere Anreicherungszeit in der Adsorptionsphase bei hohem Durchfluss und eine schnelle Aufheizung bei niedrigem Durchfluss ergibt sich die erwünschte Erhöhung der Gaskonzentration für die Sensoren, also die Gasanreicherung. Nacheinander werden Gase bei verschiedenen Temperaturniveaus freigesetzt. So können leichtflüchtige Gase in der Desorptionsphase 1, mittel- und schwererflüchtige dagegen in den Desorptionsphasen 2 und 3 gemessen werden. Die in **Abbildung 3** dargestellte Messung zeigt den Anstieg der Signale mit ansteigender Temperatur. Bei 110 °C wird für Essigsäure bereits die vollständige Desorption und damit der maximale Signalwert erreicht. Messungen dieser Art werden zusätzlich zur Überprüfung der Messeigenschaften des Chemosensor-Systems während langer Versuchszeiträume eingesetzt.

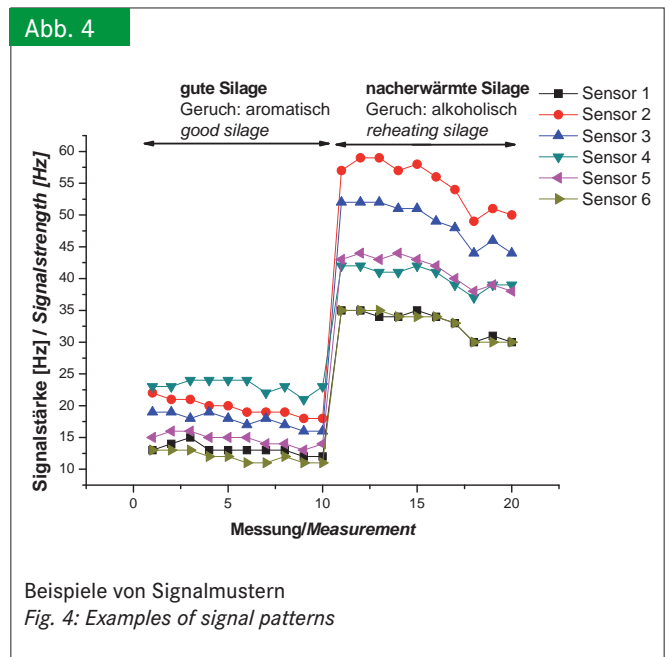


**Messungen mit Silage**

In Anlehnung an die betreffende DLG-Richtlinie [2] wurden Silierglasversuche angelegt. Während ein Teil der Probe ausnahmslos unter anaeroben Bedingungen lagerte, wurde der andere Teil durch zweimaliges Öffnen für zwölf Stunden zum Verderb angeregt und später aerob gelagert, sodass eine Erwärmung des Substrates einsetzte. Das Substrat wurde im Klimaschrank bei 25 °C gelagert. Durch die Verwendung von isolierten Boxen wurde eine Abkühlung der Proben durch die umgebende Luft verhindert. Die Proben wurden zur Untersuchung entnommen, sobald sich die Temperatur um 3K gegenüber der Umgebungsluft erhöht hatte. Auf diese Weise war es möglich, Silagen aus gleichem Ausgangssubstrat mit unterschiedlicher Qualität zu erzeugen. Die so erzeugten Silagen wurden nach dem DLG-Sinnesschlüssel [3] bewertet und mit dem Chemosensor-System untersucht.

Der Verderbsverlauf der Silagen war sehr unterschiedlich. Trotz gleichem Ausgangssubstrat sowie analoger Behandlung und Lagerung war der Zeitraum, in dem eine Erwärmung um 3K gegenüber der Umgebungsluft stattfand, sehr unterschiedlich. Das Gleiche gilt für den Geruch der Silagen, der ebenfalls stark voneinander abwich.

In **Abbildung 4** sind die Messergebnisse einer guten Maisilage (aromatischer Geruch) und einer nacherwärmten Maisilage (alkoholischer Geruch) dargestellt. Die Messdaten zeigen zwei Effekte, die für Messungen mit Chemosensor-Systemen charakteristisch sind. Das relative Verhältnis der Sensorsignale (die Reihenfolge) ist eine Signalmusterinformation, die von der Zusammensetzung der Silagegase abhängt. Unterschiedliche Muster zeigen unterschiedliche Zusammensetzungen an. Zusätzlich zeigt die Signalthöhe der Sensoren die Konzentration der gemessenen Gase an. Beide Informationen können zur Unterscheidung und Bewertung von Silagen verwendet werden.



Im Forschungsprojekt wird untersucht, welche Datenanteile, einzeln oder kombiniert, eine Prognose von Silagequalitäten erlauben. Die Ergebnisse unterscheiden sich dadurch, dass die Signale bei der alkoholisch riechenden Silage höher sind als bei der aromatischen Silage. Außerdem ist das Verhältnis der Sensoren zueinander bzw. die Rangfolge der Sensoren (Sensorenmuster) von Bedeutung. Sensor 4 ist bei der „guten“ Silage der Sensor mit der höchsten Signalstärke, bei der alkoholischen Silage bewegen sich dessen Werte dagegen im mittleren Bereich.

### Schlussfolgerungen

Der Versuchsaufbau ermöglichte eine effiziente Entnahme des Silagegases. Zur Auswahl geeigneter Einstellungen waren Messungen mit Reinsäure notwendig, allein aber nicht ausreichend. Vielmehr mussten die Versuche an Silagen unterschiedlicher Qualitäten durchgeführt werden. Sollten die Messungen mit unterschiedlichen Einstellungen wiederholt werden, so ergab sich die Schwierigkeit, identisches Material über einen längeren Zeitraum verfügbar zu haben. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass sich Silage als Produkt eines biologischen Prozesses trotz scheinbar gleicher Bedingungen sehr unterschiedlich entwickeln kann. Hinzu kommt, dass ein Anhalten des Verderbsprozesses zur Erzeugung eines bestimmten Verderbsstatus nicht möglich ist. Weitere Untersuchungen sollen klären, ob eine Qualitätseinstufung durch ein Chemosensor-System möglich ist.

### Literatur

- [1] Verordnung (EG) Nr. 183/2005 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Januar 2005 mit Vorschriften für die Futtermittelhygiene. Amtsblatt der Europäischen Union L 35, 1–22 (8.2.2005)
- [2] DLG-Ausschuss für Futterkonservierung (Hg.) (2006): Grobfutterbewertung. Teil B - DLG-Schlüssel zur Beurteilung von Grünfuttersilagen auf der Basis der chemischen Untersuchung, DLG-Information 2/2006, S. 1–4
- [3] DLG-Ausschuss für Futterkonservierung (Hg.) (2004): Grobfutterbewertung. Teil A - DLG-Schlüssel zur Beurteilung von Grünfutter, Silage und Heu mit Hilfe der Sinnenprüfung. DLG-Information 1/2004, S. 1–16
- [4] Cherney, J. H.; Cherney, D. J. R. (2003): Assessing silage quality. In: Silage Science and Technology (Eds.: Buxton, D.R.; Muck, R.E.; Harrison, J.H.). Agron. Ser. 42. ASA-CSSA-SSSA, Madison, Wisconsin, USA, 2003, pp. 141–198
- [5] Boeker, P. (2003): Die Objektivierung des Geruchseindrucks. Messung und Modellierung. Habilitationsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
- [6] Hamacher, T. (2004): Entwicklung eines Chemosensorsystems für die Online-Überwachung geruchsintensiver Quellen. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

### Autoren

**Fabian Roß** und **Dr. agr. Christian Maack** sind wissenschaftliche Mitarbeiter in der Abteilung Verfahrenstechnik der Tierischen Erzeugung (Leiter: **Prof. Dr. Wolfgang Büscher**) am Institut für Landtechnik der Universität Bonn, Nussallee 5, 53115 Bonn, E-Mail: ross@uni-bonn.de

**Dr. rer. nat. Torsten Haas** ist wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung „Systemtechnik in der Pflanzenproduktion“ am Institut für Landtechnik der Universität Bonn.

**Dr. rer. nat. Peter Boeker** ist Privatdozent am Institut für Landtechnik der Universität Bonn.