

Institut für Landtechnik

**Experimentelle Untersuchungen zur
vergleichenden Qualitätsbeurteilung von Silagen
mit einem Chemosensor-System**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades

Doktor der Agrarwissenschaften

(Dr. agr.)

der

Landwirtschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von

Dipl.-Ing. agr. Fabian Heribert Roß

geb. in Lennestadt

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Büscher
Korreferent: Prof. Dr. Karl-Heinz Südekum
Tag der mündlichen Prüfung: 09. Mai 2014

Copyright 2014

Im Selbstverlag

Fabian Roß
Institut für Landtechnik
Verfahrenstechnik in der tierischen Erzeugung
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung und des Nachdrucks, sowie jede Art der
photomechanischen Wiedergabe, auch auszugsweise, bleiben vorbehalten.

Kurzfassung

In dem Verbundprojekt "Qualität von Gärfutter – komparative Bewertung mittels chemischer Analyse, Chemosensor-Systemen und Tierversuchen" wurden verschiedene Silagequalitätsvarianten systematisch hinsichtlich Schmackhaftigkeit, Siliererfolg, Verderb und Hygienestatus untersucht. Ziel des Verbundprojektes war es, die verschiedenen Bewertungsmethoden vergleichend zu betrachten. In diesem Gesamtkontext sollte das hier beschriebene Teilprojekt die Chemosensor-Daten liefern und so einen Beitrag zum Gesamtprojekt leisten. Zu diesem Zweck wurde ein Schwingquarz-basiertes Chemosensor-System speziell erweitert und angepasst.

Zur Optimierung des Versuchsaufbaus sowie der Einstellungen des Chemosensor-Systems wurden Experimente mit Reinsäure und Silagen durchgeführt. In den verschiedenen Messphasen des Chemosensor-Systems (Adsorptionsphase, Referenzphase, Desorptionsphase 1, Desorptionsphase 2 und Kühlphase) wurden geeignete Einstellungen hinsichtlich Durchfluss, Temperatur und Zeit ermittelt.

Die Daten des Chemosensor-Systems wurden in einem ersten Ansatz mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse transformiert und die Auswertung in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt. Mit dieser Methode konnte eine räumliche Trennung der Datenpunkte (Klassifizierung) in Abhängigkeit der Verderbsdauer für einen Teil der Silagevarianten erreicht werden. Für den größten Teil der Silagevarianten ergab diese Auswertungsmethode keine klare Auftrennung hinsichtlich der Verderbsdauer, obwohl in vielen Fällen mit den angewandten Untersuchungsmethoden Qualitätsverluste nachgewiesen werden konnten.

Deshalb wurde in einem zweiten Ansatz die Signalhöhe ausgewertet und deren Korrelation zur Futterraufnahme berechnet. Während die Korrelation für die Grassilagen schwach war, zeigte sich bei den Maissilagen eine negative Beziehung der Signalhöhe zur Futterraufnahme. Dabei wies Sensor 3 mit $r = -0,53$ ($p < 0,05$; $n = 90$) die stärkste Korrelation aller Sensoren auf. Die niedrigste Korrelation hatte Sensor 4 mit $r = -0,43$ ($p < 0,05$; $n = 90$).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Messungen mit dem Chemosensor-System das Potential haben, den Silageverderb bereits vor dem Zurückgang der Futterraufnahmemenge zu erkennen. Gleichzeitig hat sich jedoch auch gezeigt, dass bis jetzt keine Routinemessungen möglich sind.

Abstract

In the joint research project „Silage quality – comparative assessment with chemical analysis, chemosensor-systems and dietary choice trials“ different silage quality variants were investigated systematically with respect to palatability, success of ensiling, deterioration and hygiene status. The aim of the research project was to compare the different methods of quality assessment.

In this context, the subproject described here provided chemosensor data. To reach this objective, a chemosensor-system based on quartz crystal microbalance was amended and adapted. To optimize the experimental setup and the settings of the chemosensor-system, experiments with pure acid and silages were carried out. In the different measuring phases of the chemosensor-system (adsorption, reference, desorption 1, desorption 2 and cooling) suitable settings with respect to flow, temperature and time were identified.

The data derived from the chemosensor-system were in a first approach transformed with principal component analysis and depicted in a three-dimensional diagram. With this method, a spatial separation of the data points (classification) dependant from the deterioration time could be reached for a part of the silage variants. For the major part of the silage variants this evaluation method did not result in a clear separation with respect to deterioration time, even though in many cases degradation could be detected with the applied methods of investigation.

Therefore, in a second approach the signal level was evaluated and correlated with feed intake. While for grass silages the correlation was weak, maize silages showed a negative relationship of signal level to feed intake. Referring to the maize silages under study, sensor 3 with $r = -0.53$ ($p < 0.05$; $n = 90$) showed the strongest correlation of all sensors. Sensor 4 had the lowest correlation with $r = -0.43$ ($p < 0.05$; $n = 90$).

The investigations have shown that the measurements with the chemosensor-system have the capability to determine silage deterioration already before the decrease of the amount of feed intake. But routine measurements for silage with the chemosensor-system have not been possible so far.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract.....	II
Inhaltsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
1.1 Einführung und Problemsituation	1
1.2 Zielsetzung	2
2 Stand des Wissens.....	4
2.1 Silierung und Silagequalität	4
2.1.1 Der Prozess der Silierung und darauf einwirkende Einflüsse.....	4
2.1.2 Bedeutung der Silagequalität	19
2.1.2.1 Nährstoffaufnahme und Leistung	19
2.1.2.2 Immunsystem und Stoffwechselstörungen.....	20
2.1.3 Methoden zur Bewertung der Silagequalität.....	21
2.2 Chemosensor-Systeme	29
2.2.1 Einführung Chemosensor-Systeme.....	29
2.2.2 Abgrenzung von Chemosensor-Systemen und analytischen Messverfahren	30
2.2.3 Sensortypen für Chemosensor-Systeme	31
2.2.4 Verwendung von Chemosensor-Systemen zur Lebensmittelkontrolle.....	33
2.2.5 Chemosensor-Systeme zur Silagebewertung bei anderen Autoren	36
2.2.6 Messunsicherheit von Chemosensor-Systemen.....	37
3 Material und Methode	40
3.1 Herstellung der Versuchsvarianten	40
3.1.1 Kleinsilo	42
3.1.2 Silierglas	43
3.2 Versuchsaufbau	44
3.2.1 Versuchsaufbau mit Gasaufbereitung	44

3.2.2	Versuchsaufbau ohne Gasaufbereitung	47
3.3	Funktionsweise des Chemosensor-Systems	48
3.4	Experimente mit Reinsäure und Silage	50
3.4.1	Messungen mit Reinsäure	50
3.4.2	Messungen mit Silage	51
3.4.3	Auswertung der Sensordaten	52
3.5	Komparative Bewertung der Silage	54
4	Ergebnisse	55
4.1	Vorversuche	55
4.1.1	Untersuchungen mit Reinsäure	55
4.1.2	Versuche zum Einfluss des TM-Gehaltes	59
4.1.3	Versuche zum Einfluss der Vakuum-Lagerung	64
4.1.4	Anpassung und Optimierung der Parameter Durchfluss, Zeit und Temperatur	65
4.1.5	Vergleich des alten und des neuen Messsystems hinsichtlich Reinigungszeit	71
4.2	Hauptversuche	73
4.2.1	Mais	73
4.2.1.1	Auswertung des Signalmusters	73
4.2.1.2	Auswertung der Signalhöhe	76
4.2.2	Gras	78
4.2.2.1	Auswertung des Signalmusters	78
4.2.2.2	Auswertung der Signalhöhe	80
5	Diskussion	81
5.1	Reinsäuremessungen	81
5.2	Herstellung und Lagerung der Silagevarianten	81
5.3	Versuchsaufbau	85
5.3.1	Festlegung der Entnahmemethode	85
5.3.2	Ausführung des Probegefäßes	86
5.3.3	„Signal-Neutralität“ von Versuchsbestandteilen	87
5.3.4	Ausführung der Zuluftreinigung und der Luftführung	88
5.4	Wahl der optimalen Einstellungen des Sensorsystems	88

5.5	Vergleich des Chemosensor-Systems mit anderen Silagebewertungs-Methoden	89
5.6	Einordnung der Ergebnisse	92
5.6.1	Auswertung des Silagemusters	92
5.6.2	Silierglasversuche	92
5.6.3	Auswertung der Signalhöhe	93
5.6.4	Messunsicherheit.....	94
5.6.5	Vergleich mit anderen Publikationen zur Silagebewertung mittels Chemosensor-System.....	96
5.7	Ausblick.....	98
6	Zusammenfassung	100
7	Literaturverzeichnis	102
8	Anhang	115

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 : Anforderungen an die Verdichtung von Silage in Abhängigkeit vom Trockenmassegehalt unterschiedlicher Futterarten (HONIG, 1987)	6
Tabelle 2: Richtgrößen für die Dichte in kg Trockenmasse je m ³ Silage in Abhängigkeit vom Trockenmassegehalt (SPIEKERS, 1998).....	6
Tabelle 3: Dichteverteilung in Silagen (THAYSEN, 2006; RICHTER et al., 2009)	7
Tabelle 4: Temperaturanstieg und Verluste instabiler Silagen mit unterschiedlichen Trockenmassegehalten (HONIG und WOOLFORD, 1979)	14
Tabelle 5: Temperaturdifferenzen an der Anschnittfläche (RICHTER et al., 2009)	16
Tabelle 6: Wringprobe zur Bestimmung des Trockenmassegehalts (WEIß, 2005).....	41
Tabelle 7: Die Silagevarianten im Überblick	42
Tabelle 8: Korrelation des Sensorsignals (1. Desorption) zur TM-Aufnahme bei der Maissilage ($p < 0,05$, $n = 90$)	77
Tabelle 9: Korrelation des Sensorsignals (2. Desorption) zur TM-Aufnahme bei der Maissilage ($p < 0,05$, $n = 90$)	77
Tabelle 10: Korrelation des Sensorsignals (1. Desorption) zur TM-Aufnahme bei der Grassilage ($p < 0,05$, $n = 120$).....	80
Tabelle 11: Korrelation des Sensorsignals (2. Desorption) zur TM-Aufnahme bei der Grassilage ($p < 0,05$, $n = 120$).....	80
Tabelle 12: Vergleich der Methoden zur Silagebewertung.....	90
Tabelle 13: Grassilage: Korrelation der Sensorsignale zu den Ergebnissen der anderen Untersuchungsmethoden ($p < 0,05$; D=Desorption, S=Sensor).....	115
Tabelle 14: Maissilage: Korrelation der Sensorsignale zu den Ergebnissen der anderen Untersuchungsmethoden ($p < 0,05$; D=Desorption, S=Sensor).....	116
Tabelle 15: Dampfdruckberechnung von Stoffen in Silage (Quellenangaben in Kapitel 3.4.1).....	117
Tabelle 16: Dampfdruckberechnung von Stoffen in Silage (Fortsetzung, Quellenangaben in Kapitel 3.4.1).....	118
Tabelle 17: Ergebnisse der Siebturmfraktionierung beim Mais.....	119

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Temperatur-Messorte an der Anschnittsfläche in der Untersuchung von SPIEKERS et al. (2004)	15
Abbildung 2: Temperaturen in 60 Silos (SPIEKERS, 2004)	15
Abbildung 3: Wärmebild mit Temperaturunterschieden an der Silageanschnittsfläche (die Folie auf dem Silo erscheint kalt; Aufnahme: Dr. Christian Maack).....	25
Abbildung 4: Silageverdichtung im Kleinsilo mittels Gabelstapler	42
Abbildung 5: Versuchsaufbau	45
Abbildung 6: Detailfoto Gasaufbereitung und Pumpe	46
Abbildung 7: Sensorarray und Anreicherungsseinheit	48
Abbildung 8: Funktionsweise der Messung mittels Schwingquarz-Sensoren	49
Abbildung 9: Ziege im Präferenzversuch mit Maissilage (Foto: Dr. Katrin Gerlach)	54
Abbildung 10: Signalhöhe in der Desorption 1 bei zunehmender Desorptionstemperatur in Desorption 1 im Fall der Essigsäure.....	55
Abbildung 11: Vergleich von Essigsäuremessungen zu verschiedenen Zeitpunkten	57
Abbildung 12: Steigerung der Anreicherungszeit bei Essigsäure zum Vergleich des neuen mit dem alten Messsystems	57
Abbildung 13: altes und neues Messsystem im Vergleich anhand von zwei Silageproben	58
Abbildung 14: Zusammenfassung der Silierglasversuche Mais.....	60
Abbildung 15: Einfluss des TM-Gehaltes auf das Signalmuster bei Messungen mit dem alten Messsystem (mit Gasaufbereitung)	62
Abbildung 16: Einfluss des TM-Gehaltes auf das Signalmuster bei Messungen mit dem neuen Messsystem (ohne Gasaufbereitung)	63
Abbildung 17: Vergleich der Signale vor und nach der Vakuum-Lagerung.....	64
Abbildung 18: Schwingfrequenz bei einer Desorptionszeit von 60 s	65
Abbildung 19: Schwingfrequenz bei einer Desorptionszeit von 90 s	66
Abbildung 20: Schwingfrequenz bei einer Desorptionszeit von 120 s	67
Abbildung 21: Beispiel für die Parameterwahl: Desorption 1: 70 °C, Auswertung der Desorption 1	68
Abbildung 22: Beispiel für die Parameterwahl: Desorption 1: 100 °C, Auswertung der Desorption 1	69
Abbildung 23: Beispiel für die Parameterwahl: Desorption 1: 100 °C, Auswertung der Desorption 2	70

Abbildung 24: Reinigungsverlauf des alten (oben) und des neuen Messsystems (unten)..	72
Abbildung 25: dreidimensionale Signalauswertung der kurzgehäckselten Maissilage mit 30 % TM und 0,2 MPa Verdichtungsdruck	73
Abbildung 26: dreidimensionale Signalauswertung der kurzgehäckselten Maissilage mit 40 % TM und 0,2 MPa Verdichtungsdruck	74
Abbildung 27: Signalhöhe bei zunehmender Verderbsdauer (Auswertung der 1. Desorption Mais, für jeden Verderbstag sind alle 6 Sensoren dargestellt).....	76
Abbildung 28: dreidimensionale Auswertung der vakuumierten geschnittenen Grassilage mit 40 % TM und 0,1 MPa Verdichtungsdruck	78
Abbildung 29: dreidimensionale Auswertung der direkt gemessenen geschnittenen Grassilage mit 40 % TM und 0,1 MPa Verdichtungsdruck	79

Abkürzungsverzeichnis

ADF	saure Detergenfaser (acid detergent fiber)
ADL	saures Detergenlignin (acid detergent lignin)
BS	Buttersäure
d	Tag
D	Desorption, Heizphase
ES	Essigsäure
FM	Frischmasse
ME	umsetzbare Energie (metabolizable energy)
MS	Chemosensor-Messsystem
NDF	neutrale Detergenfaser (neutral detergent fiber)
NEL	Netto Energie Laktation
NfE	stickstofffreie Extraktstoffe
NIRS	Nahinfrarotspektroskopie
S	Sensor
TM	Trockenmasse
XA	Rohasche
XF	Rohfaser
XL	Rohfett (Rohlipide)
XP	Rohprotein

1 Einleitung

1.1 Einführung und Problemsituation

Das Ziel der Grobfutterkonservierung ist ein stabiler Schutz der Futtermittel vor dem Verderb und ein weitgehender Erhalt der Futterwerteigenschaften von der Ernte bis zur Futtervorlage. In den gemäßigten Breiten ist die Silierung das am meisten angewendete Verfahren zur Konservierung von Grobfutter. Beim Silierprozess wandeln Milchsäurebakterien unter Luftabschluss pflanzliche Kohlenhydrate in organische Säuren um und senken damit den pH-Wert des Siliersubstrates ab. Dies führt neben dem Luftabschluss selbst zur Konservierung, da der niedrige pH-Wert und der Luftabschluss die konkurrierenden Mikroorganismen und die meisten hydrolytisch wirksamen Enzyme inaktivierten.

Insgesamt sind Silagen von vielseitigen Verderbsrisiken wie Fehlgärungen, Nacherwärmung und Schimmelbildung bedroht, die sowohl während der anaeroben Vergärung als auch nach dem Öffnen der Silos bis zur Aufnahme durch die Tiere zum Verderb der Silage führen können. Seit dem 01.01.2006 gilt die europäische Futtermittelhygieneverordnung (ANONYMUS, 2005): „Hauptziel der in dieser Verordnung festgelegten neuen Hygienevorschriften ist es, [...] ein hohes Verbraucherschutzniveau hinsichtlich der Lebens- und Futtermittelsicherheit zu gewährleisten“. Danach besteht bei der Fütterung von zur Lebensmittelerzeugung bestimmten Tieren die Notwendigkeit, die Futtermittelsicherheit auf allen Stufen der Lebensmittelherstellungskette – von der Futtermittelprimärproduktion bis zur Fütterung der Tiere – zu garantieren. Die Futtermittelprimärproduktion umfasst neben dem Reinigen, Verpacken, Lagern und Trocknen auch das Silieren. Somit ist durch die neue Verordnung die Silageproduktion in die Lebensmittelkette einbezogen und es gelten die Vorgaben des Qualitätsmanagements.

Das mittelfristige Ziel der europäischen Hygienegesetzgebung ist die Anwendung einer Risikoanalyse („Hazard Analysis“) an so genannten kritischen Kontrollpunkten („Critical Control Points“) in der Futtermittelprimärproduktion. Das HACCP-System dient zur Abwehr von Gefahren, die zu identifizieren, zu bewerten, kontinuierlich zu erfassen und zu beherrschen sind.

In der Praxis stehen zwar unterschiedliche Informationsmöglichkeiten für eine Qualitätseinstufung von Silagen zur Verfügung, doch führt in der Regel keine dieser Bewertungsmethoden zu einer fundierten, tagesaktuellen Einschätzung über die unbedenkliche Verwendbarkeit der Silage. Derzeit kann lediglich der Nachweis erbracht werden, dass alle Gefahren, die eine Futtermittelsicherheit beeinträchtigen können, berücksichtigt bzw. minimiert wurden.

Die Risiken der Silageproduktion und die daraus resultierenden Qualitätsminderungen wurden bisher überwiegend qualitativ beschrieben bzw. durch mono- oder bikausale Erklärungsansätze im Tierversuch geprüft. Bisher mangelt es an systematischen Studien zur umfassenden Charakterisierung von Silagequalität, in denen mikrobiologische, chemisch-analytische und tierexperimentelle Methoden an identischen Substraten vergleichend betrachtet werden.

1.2 Zielsetzung

In dem Verbundprojekt "Qualität von Gärfutter – komparative Bewertung mittels chemischer Analyse, Chemosensor-Systemen und Tierversuchen" sollen verschiedene Silagequalitätsvarianten systematisch hinsichtlich Schmackhaftigkeit, Siliererfolg, Verderb und Hygienestatus untersucht werden. Ziel des Verbundprojektes ist es, die verschiedenen Bewertungsmethoden vergleichend zu betrachten. In diesem Gesamtkontext soll das hier beschriebene Teilprojekt die Chemosensor-Daten liefern und so einen Beitrag zum Gesamtprojekt leisten. Zu diesem Zweck wird ein Schwingquarz-basiertes Chemosensor-System speziell erweitert und angepasst.

Zur Etablierung und Anwendung des Chemosensor-Systems auf das neue Substrat ergeben sich folgende Aufgabenstellungen:

Zunächst wird ein Versuchsaufbau entwickelt, der eine Messung der flüchtigen Silagekomponenten ermöglicht. Der Aufbau der Probeapparatur soll eine Beeinflussung der Messungen durch Moleküle aus der Umgebungsluft ausschließen und damit sichere Messwerte auch in geruchsintensivem Milieu sicherstellen. Außerdem wird eine effiziente Verwertung der Silagegase angestrebt, um stabile Messwerte auch über einen längeren Zeitraum zu garantieren und damit das wiederholte Messen einer Silageprobe zu ermöglichen.

Einen weiteren Untersuchungsschwerpunkt stellen die optimalen Einstellungen des Chemosensor-Systems speziell für Mais- und Grassilage dar. Ziel ist es, durch Variation der Einstellungen die geeigneten Durchflussmengen, Zeiten und Temperaturen in den einzelnen Phasen des Messzyklus zu bestimmen.

Auf Basis der ermittelten Messergebnisse soll eine zweckentsprechende Methode zur Datenanalyse verwendet werden. Abschließend ist zu bewerten, inwieweit eine Beurteilung von Qualitätsverlusten durch aeroben Verderb mit einem schwingquarzbasiertem Chemosensor-System möglich ist.

2 Stand des Wissens

2.1 Silierung und Silagequalität

Das Konservierungsverfahren Silierung basiert auf einem anhaltenden Luftabschluss und einer intensiven Säurebildung aus Pflanzenzuckern (PAHLOW und HÜNTING, 2011). Als Produkt eines biologischen Prozesses sind Silagen von vielseitigen Verderbsrisiken wie Fehlgärungen, Nacherwärmung und Schimmelbildung bedroht, die sowohl während der anaeroben Vergärung als auch nach dem Öffnen der Silos bis zur Aufnahme durch die Tiere zum Verderb der Silage führen können.

Im Folgenden werden der Prozess der Silierung einschließlich der Einflussfaktoren auf die Silagequalität, die Bedeutung der Silagequalität und mögliche Methoden zur Bewertung der Silagequalität beschrieben.

2.1.1 Der Prozess der Silierung und darauf einwirkende Einflüsse

WEINBERG und MUCK (1996) beschreiben den Normalverlauf der Silierung von der Einlagerung bis zur Entnahme. Sie gliedern den Verlauf in vier Phasen mit unterschiedlichen Charakteristiken:

1. Aerobe Phase
2. Hauptgärphase
3. Lagerphase
4. Entnahmephase

Die einzelnen Phasen werden im Folgenden erläutert.

1. Aerobe Phase

Im Idealfall wird das Siliergut sofort nach der Ernte in einer Umgebung, die von der Außenluft abgeschlossen ist, einsiliert. Dies ist in der Praxis nicht immer möglich, weil viele Pflanzen zu viel Wasser enthalten und vor dem Einsilieren auf dem Feld angewelkt werden müssen. Außerdem haben viele landwirtschaftliche Silos eine solche Größe, dass sie nicht an einem Tag befüllt werden können (WILKINSON, 2005).

In dieser Phase ist noch Sauerstoff zwischen den Pflanzenteilen vorhanden und der pH-Wert der Pflanzen liegt im erntefrischen Zustand in der Regel zwischen 6,0 und 6,5. Diese Verhältnisse ermöglichen die Fortsetzung sowohl der Pflanzenatmung als auch der Aktivität von aerob und fakultativ aerob lebenden Mikroorganismen wie Schimmel, Hefen und Enterobakterien (WEINBERG UND MUCK, 1996).

Diese vermehren sich unter aeroben Verhältnissen sehr schnell und verbrauchen durch den Atmungsstoffwechsel viel „chemische“ Energie. Folglich kommt es zu einem Verlust an Energie, der auch an der Umwandlung zu Wärme deutlich wird (PAHLOW, 2006). Zudem erhöht sich durch das Hefenwachstum das Risiko für eine spätere Nacherwärmung (NUßBAUM, 2011 a; vgl. Abschnitt „4. Entnahmephase“).

Die meisten Schimmelpilze und alle sauerstoffabhängigen Bakterien werden durch Sauerstoffmangel erfolgreich unterdrückt (PAHLOW, 2006). Zur Verkürzung der aeroben Phase ist es deshalb notwendig, das Silo unmittelbar abzudichten (MC DONALD, 1991). Außerdem sollte verhindert werden, dass erstens Luft beim Silieren im Futterstock eingeschlossen wird und zweitens Luftkanäle in der Silage erhalten bleiben (PAHLOW, 2006). Während der erste Punkt eine untergeordnete Bedeutung hat, weil die Restluft innerhalb kurzer Zeit veratmet wird, kommt dem zweiten Punkt eine größere Bedeutung zu. Werden die Luftkanäle nicht ausreichend beseitigt, tritt ständig weitere Luft ein und steht damit den Mikroorganismen für den aeroben Stoffwechsel zur Verfügung (PAHLOW, 2006; DRIEHUIS, 2012).

Das Verdichten der Silage dient dazu, diese Luftkanäle zu beseitigen und so das Eindringen der Luft auf ein geringes Level zu reduzieren (MC GECHAN UND WILLIAMS, 1994). Mit zunehmenden Erntemassen wird die Verdichtung zur technischen Haupteinflussgröße hinsichtlich Konservierungserfolg und Langzeitstabilität (BÜSCHER, 2006). Deshalb ist die Lagerungsdichte eine wichtige Information für die Optimierung der Silageproduktion (SPIEKERS et al., 2009 b).

In Tabelle 1 und Tabelle 2 sind die Empfehlungen von HONIG (1987) und SPIEKERS (1998) zu den notwendigen Lagerungsdichten bei verschiedenen Trockenmassegehalten dargestellt.

Tabelle 1 : Anforderungen an die Verdichtung von Silage in Abhängigkeit vom Trockenmassegehalt unterschiedlicher Futterarten (HONIG, 1987)

Futterart	TM-Gehalt %	Verdichtung kg TM m⁻³	TM-Gehalt %	Verdichtung kg TM m⁻³
Gras	20	160	40	225
Luzerne	20	175	40	235
Gersten-GPS	35	230	45	260
Mais (4 ... 7 mm)	28	225	33	265
Ährenschrot (Gerste)	45	400	55	440
Corn-Cob-Mix	55	400	60	480

Tabelle 2: Richtgrößen für die Dichte in kg Trockenmasse je m³ Silage in Abhängigkeit vom Trockenmassegehalt (SPIEKERS, 1998)

Silage	Trockenmasse %	Dichte kg TM m⁻³
Gras	20	160
Gras	40	230
Mais	28	230
Mais	33	270

Bei der Dichtebestimmung ist auf eine geeignete Methode zu achten. MAACK (2009) hat zur Ermittlung der Lagerungsdichte einen Bohrstock mit einem Innendurchmesser von 102 mm entwickelt. Aufgrund des großen Durchmessers und einer Schneidkrone werden die Verdrängung des Siliersubstrates und die Verstopfung des Probebohrers vermieden. Diese Methode erlaubt eine hohe Genauigkeit der ermittelten Lagerungsdichte (MAACK und BÜSCHER, 2008; MAACK et al., 2008).

Zur Bestimmung der relativen Dichteverteilung in der Silage können Penetrometer-Daten verwendet werden (BUESCHER et al., 2009). Penetrometer erfassen die Lagerungsdichte anhand der Kraft, die aufgewendet werden muss, um den Eindringungswiderstand in die Silage zu überwinden (SUN et al., 2012 a). Penetrometer sind eine gute Alternative zu

radiometrischen Messverfahren, da sie ebenfalls eine dreidimensionale Charakterisierung der Lagerungsdichte ermöglichen und im Gegensatz zu den radiometrischen Messverfahren kein Strahlungsrisiko haben (SUN et al., 2012 b). Penetrometer eignen sich besonders in Kombination mit einer kartenunterstützten Analyse sehr gut zur Ermittlung und Darstellung der Dichteverteilung (SUN et al., 2010).

THAYSEN et al. (2006) haben die Lagerungsdichte von 210 Silagen untersucht und dabei festgestellt, dass die empfohlene Mindestverdichtung bei über 50 % der Proben nicht erreicht wurde (THAYSEN et al., 2006).

SPIEKERS et al. (2004) haben die Dichte von Maissilagen auf 63 Betrieben in Nordrhein-Westfalen untersucht. Die dabei ermittelten Lagerungsdichten lagen zwischen 137 kg TM m^{-3} und 232 kg TM m^{-3} . Die durchschnittliche Silagedichte betrug 186 kg TM m^{-3} . Der angestrebte Zielwert liegt nach SPIEKERS et al. (2004) allerdings deutlich höher. Silagen mit einem durchschnittlichen TM-Gehalt von 34,1 % sollten eine Dichte von 270 kg TM m^{-3} aufweisen, damit der Lufteintrag minimiert wird. Das bedeutet, dass auf keinem der untersuchten Betriebe der Zielwert erreicht wurde. Nur wenige Silagen näherten sich überhaupt diesem Wert. Bei den meisten Betrieben muss demzufolge mit Defiziten bei der Silierung gerechnet werden (SPIEKERS et al., 2004). RICHTER et al. (2009) haben im Vergleich zu den anderen Arbeiten relativ hohe Lagerungsdichten ermittelt.

Die Untersuchungen von RICHTER et al. (2009) und THAYSEN et al. (2006) zeigen eine inhomogene Verdichtung auf, insofern nimmt die Lagerungsdichte im Silo von unten nach oben ab. Es wird auch deutlich, dass die Silage im Randbereich deutlich geringere Verdichtungswerte aufweist.

Tabelle 3: Dichteverteilung in Silagen (THAYSEN, 2006; RICHTER et al., 2009)

Dichte in kg TM m^{-3}	RICHTER et al. (2009)		THAYSEN et al. (2006)	
	Silomitte	Silorand	Silomitte	Silorand
Oben (n)	219 (110)	208 (70)	175 (20)	146 (20)
Mitte (n)	249 (89)	232 (42)	203 (20)	175 (20)
Unten (n)	261 (110)	-	211 (20)	185 (20)

Die Verdichtung in der aeroben Phase ist der entscheidende Faktor zur Begrenzung von Lufteintrag und aeroben Verderb in den folgenden Silierphasen (THAYSEN et al., 2006). Diese Zusammenhänge werden in der später beschriebenen „Entnahmephase“ genauer beschrieben.

Die aerobe Phase ist beendet, sobald der Sauerstoff im Silo aufgebraucht ist. Ab diesem Zeitpunkt sind neben den Milchsäurebakterien nur noch die Bakterien und Hefen aktiv, die sich unter anaeroben Bedingungen vermehren können und die Gärung zur Energiegewinnung nutzen (PAHLOW, 2006).

2. Hauptgärphase

Der nächste Abschnitt der Silierung – die Hauptgärphase – umfasst einen Zeitraum von einigen Tagen bis hin zu einigen Wochen (WEINBERG und MUCK, 1996). Bei einer Umgebungstemperatur von 15 °C dauert sie in der Regel eine Woche. In dieser Zeit sorgt das Absterben des Pflanzenmaterials dafür, dass der Silagehaufen zusammenfällt und Zellinhaltsstoffe frei werden. Um die üblicherweise begrenzt verfügbaren Pflanzenzucker konkurrieren die erwünschten Milchsäurebakterien am Anfang der Hauptgärphase mit jenen Keimgruppen, die sich ebenfalls ohne Sauerstoff und bei einem pH-Wert von 6,5 vermehren können. Dies sind in erster Linie Clostridien, Enterobakterien, Listerien, bestimmte Bacillusarten und Hefepilze (PAHLOW, 2006).

Clostridien gelangen als bodenbürtige Gärschädlinge durch Schmutz in das Siliersubstrat (SPIEKERS et al., 2009 a) und kommen vor allem in Silagen mit niedrigem Trockenmasse-Gehalt vor (MÜLLER et al., 2007). Das Anwelken des Grassubstrates schafft Bedingungen, die die Aktivität dieser unerwünschten Gärschädlinge verhindern (MC ENIRY, 2009). Ein wichtiger Faktor zur Verhinderung der Clostridienvermehrung ist die schnelle Reduzierung des pH-Werts zu Beginn der Gärung (KAISER, 2009). Der Stoffwechsel der Clostridien führt neben hohen Energieverlusten auch zum Abbau von Eiweiß (NUßBAUM, 2011 a). Das dabei entstehende Ammoniak wirkt puffernd. Hinzu kommt, dass Clostridien Milchsäure in die schwächere Buttersäure (BS) umwandeln können. Beides führt zu einem Anstieg des pH-Wertes und damit zu einer Förderung der Clostridienvermehrung (SPIEKERS et al., 2009 a). Zur Reduzierung des Clostridien-eintrages sind ein rechtzeitiger Schnitt, ausreichendes Anwelken, gepflegte Grasnarben und schmutzfreies Siliersubstrat notwendig (NUßBAUM, 2005).

Enterobakterien werden durch eine langsame Einsäuerung und längeren Lufteinfluss begünstigt. Deshalb produzieren sie vor allem zu Beginn der Gärung Essigsäure (ES) (SPIEKERS et al., 2009 a). Dies führt neben hohen Verlusten zu negativen Effekten auf die Futteraufnahme (NUßBAUM, 2011 a). Die Enterobakterien können durch eine Förderung der Milchsäuregärung – wie z. B. eine gute Verdichtung und rasches Abdecken – wirkungsvoll gehemmt werden (SPIEKERS et al., 2009 a).

Hefepilze vermehren sich unter anaeroben Bedingungen nur langsam und vergären dabei mit geringen Energieverlusten Zucker zu Alkohol (SPIEKERS et al., 2009 a). Dennoch ist mit der Vermehrung der Hefen ein hohes Risiko verbunden, da mit erhöhten Hefengehalten auch das Risiko für Nacherwärmung bei erneutem Luftzutritt steigt. Siliertechnische Maßnahmen wie rasches Silieren und gutes Verdichten reduzieren den Luftzutritt am Anfang der Gärung und wirken damit der Vermehrung von Hefepilzen entgegen (NUßBAUM, 2011 a).

Schimmelpilze benötigen zwar zwingend Sauerstoff, doch können bestimmte Schimmelpilze die in der Restluft enthaltene geringe Sauerstoffkonzentration für ihr Wachstum nutzen. Bei zu geringen Sauerstoffgehalten können Schimmelpilze ein Ruhestadium einlegen, um bei erneutem Luftzutritt wieder zu wachsen. Zur Reduzierung des Schimmelwachstums sollte der Luftzutritt bereits am Anfang der Gärung möglichst gering sein (SPIEKERS et al., 2009 a).

Fäulnisbakterien vermehren sich bei Luft- und Wasserzutritt infolge von Folienbeschädigungen und nicht optimal abschließenden Abdeckungen (NUßBAUM, 2011 a).

Die oben erwähnten Mikroorganismen sind aus zwei Gründen unerwünscht. Erstens schränken sie das Wachstum der erwünschten Milchsäurebakterien ein, da sie mit diesen um Lebensraum und Nahrung konkurrieren. Zweitens sind ihre Stoffwechselprodukte wie Buttersäure, Enterotoxine und Alkohole qualitätsmindernd beziehungsweise giftig (PAHLOW, 2006).

Der Konservierungserfolg erfordert es, dass sich die am Anfang der Hauptgärphase zahlenmäßig unterlegenen Milchsäurebakterien stark vermehren und die oben genannten schädlichen Keimgruppen verdrängen (WEINBERG und MUCK, 1996). Der Trockenmassegehalt des Siliersubstrates hat einen großen Einfluß auf die bakterielle Zusammensetzung der Silage und das Ergebnis der Konservierung (MC ENIRY, 2009).

Die Milchsäurebakterien produzieren als Gärprodukte Milchsäure und – abhängig von Gärsubstrat und Stoffwechseltyp – Essigsäure (PAHLOW, 2006). Der pH-Wert sinkt infolge der zunehmenden Einsäuerung auf 3,8 bis 5,0 ab (WEINBERG und MUCK, 1996; HARMAN et al., 2009). Dieser Prozess verläuft in Abhängigkeit der vorhandenen Milchsäurespezien unterschiedlich schnell (HENDRICHSEN et al., 2012).

Im Gegensatz zu Milchsäurebakterien und Hefen, die in saurem Milieu überleben können, ist dies den konkurrierenden Bakterien nicht möglich. Außerdem hindern die Gärsäuren die Aktivität von Enzymen, die Eiweiß abbauen. Die Gärsäuren verhindern damit den Verlust von Eiweiß im Futter. Zusätzlich wird die Entstehung von basischen, puffernden Substanzen, die die Ansäuerung verlangsamen, reduziert. Eine schnelle Ansäuerung in der Hauptgärphase hat deshalb große Bedeutung (PAHLOW, 2006).

Zu frühes Öffnen des Silos birgt die Gefahr, dass die Gärung noch nicht abgeschlossen und die Silage noch nicht stabil ist (PAHLOW, 2006). Die Silage hat dann eine geringe aerobe Stabilität. Die Mindestsilierdauer sollte deshalb bei Grassilagen fünf bis sechs Wochen und bei Maissilagen drei bis vier Wochen betragen (SPIEKERS et al., 2009 a).

3. Lagerphase

Die Lagerphase beginnt sobald die Gärung weitestgehend abgeschlossen ist und endet mit dem Öffnen des Silos (PAHLOW, 2006). Solange verhindert wird, dass Luft in die Silage eindringen kann, ist die Silage stabil und es treten nur wenige Veränderungen auf (WEINBERG und MUCK, 1996). Die meisten Milchsäurebakterien sterben in der Lagerphase ab. Während in der Hauptgärphase bis zu einer Billion Milchsäurebakterien pro Gramm Silage vorhanden waren, sind es jetzt nur noch 0,1 % der oben genannten Menge. Außerdem bleiben nur wenige säuretolerante Enzyme aktiv, die in geringem Umfang Gerüst- und Speichersubstanzen abbauen. Hefen und einige Arten von Bacillus und Clostridium überdauern die Lagerphase in einem Ruhestadium. Die Menge an Luft, die während der Lagerphase in das Silo eindringt, hat einen bedeutenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Endproduktes und auf den Verlust von Nährstoffen (PAHLOW, 2006).

Schimmelpilze sind für ihr Wachstum auf Sauerstoff angewiesen. In der Praxis sind die Silagen jedoch nicht vollständig anaerob, da erstens das Abdeckmaterial nicht absolut undurchlässig ist und zweitens die Folie oft während der Lagerung beschädigt wird.

Deshalb kann es während der Silagelagerung zu Wachstum von zum Beispiel *Penicillium roqueforti*, *Penicillium paneum* und *Aspergillus fumigatus* kommen, die verschiedene Mykotoxine produzieren (DRIEHUIS, 2012).

Solange es zu keinem erneuten Luftzutritt kommt, finden in der Silage keine wesentlichen Veränderungen statt (PAHLOW, 2006). Deshalb sollte die Silofolie in der Lagerphase regelmäßig kontrolliert werden. Es besteht die Gefahr, dass die Folie durch Wind, Vögel, Menschen, Tierkrallen und andere potentielle Gefährdungen während der Silagelagerung beschädigt wird. Bei Beschädigung sollte die Folie sofort repariert werden, um dem Verderb der Silage vorzubeugen (WILKINSON, 2005).

Rein theoretisch ist es möglich, das Eindringen von Luft durch gründliches Abschließen des Silos mit einer Folie auszuschalten. Aber die Durchführbarkeit in der Praxis ist fraglich. Außerdem ist die optimale Sauerstoff-Durchlässigkeit der Folie nicht bekannt (MC GECHAN UND WILLIAMS, 1994).

Gewöhnliche Polyethylen-Folien sind für Sauerstoff nicht undurchlässig. Dreifach koextrudierte, 45 µm dicke Folien, die aus zwei äußeren Lagen aus Polyethylen mit einer zentralen Lage aus Polyamid bestehen, sind fast undurchlässig für Sauerstoff und können die Schimmelbildung im Vergleich zu einer 125 µm dicken Folie aus zwei Lagen reduzieren (WILKINSON, 2005). Der Einfluss der Folie als Sauerstoffbarriere wirkt sich vor allem auf die Silage im äußeren Randbereich des Silos aus (KUBER et al., 2008; BASSO et al., 2009; BERNARDES et al., 2009; MUCK und HOLMES, 2009).

Besonders bei Ballensilagen mit hohen Trockenmasse-Gehalten ist die Undurchlässigkeit der Folie von großer Bedeutung (BORREANI, 2009). WROBEL et al. (2008) haben den Einfluss der Folienlagen bei Rund- und Quaderballen auf den Fermentationsprozess und die Qualität der Silage untersucht. Es zeigte sich, dass sechs Lagen eine wesentlich effektivere Sauerstoffbarriere bilden als vier Lagen. Die Silage von Ballen mit wenigen Lagen hatten größere Trockenmasse-Verluste infolge Hefen- und Schimmelwachstum. Zudem waren sie von minderer Qualität, energieärmer und nicht so aerob stabil wie die mit sechs Lagen konservierte Silage (WROBEL et al., 2008). Die Farbe der Folie ist für die Silagequalität bedeutungslos (FYCHAN et al., 2009).

Alternativ zur Folie werden Silos in Einzelfällen vor allem auf Biogasbetrieben durch organisches Material abgedeckt. NUSSBAUM (2009) untersuchte sechs Silos, bei denen auf die Folie zum Schutz vor Sauerstoff verzichtet wurde. Es zeigte sich, dass durch das

Eindringen von Regenwasser und Sauerstoff erhöhter Verderb durch Schimmel, Hefen und Bakterien stattfindet. Weitere Folgen waren eine reduzierte Dichte und eine erhöhte Temperatur. Während der Mais bei der Ernte noch einen hohen Futterwert hatte, kam es infolge der Lagerung vor allem in der oberen Schicht zu Verlusten der Verdaulichkeit sowie des Energie- und Eiweißgehaltes. Deshalb sollte auf eine Abdeckung mit einer Folie nicht verzichtet werden (NUSSBAUM, 2009).

Die Lagerphase dauert in der landwirtschaftlichen Praxis im Allgemeinen nicht länger als bis zur nächsten Erntesaison, obwohl bei Silagen mit genügend gärfähigem Substrat die Lagerphase nahezu unbegrenzt ist (PAHLOW et al., 2003).

4. Entnahmephase

Komplette Silos können mit einem geringen Risiko von luftabhängigem Verderb entleert, transportiert und erneut einsiliert werden, solange die Silage nur kurze Zeit dem Lufteinfluss ausgesetzt und sie wieder ausreichend verdichtet wird (WILKINSON, 2005). Im Regelfall wird das Silo von einer Seite geöffnet und über einen längeren Zeitraum entleert. Dadurch kommt Luft an die Anschnittsfläche und dringt in die Silage ein (WEINBERG und MUCK, 1996; SAVOIE und JOFRIED, 2003).

GERLACH et al. (2012 b) haben gezeigt, dass bei einer aeroben Maissilage-Lagerung ab dem vierten Tag mit starken Veränderungen der Fermentationsprodukte zu rechnen ist. Das Ausmaß an Sauerstoff ist der entscheidende Schlüssel zur Kontrolle der aeroben Verderb verursachenden Mikroorganismen (PAHLOW und MUCK, 2009).

Die Eindringtiefe von Sauerstoff ist nach SPIEKERS (1998) von folgenden Faktoren abhängig:

- a) Porenvolumen bzw. Lagerungsdichte,
- b) Vorschub,
- c) Entnahmetechnik,
- d) Zeitpunkt und Art der Abdeckung.

Wurde beim Befüllen des Silos ausreichend verdichtet, ist das Porenvolumen in der Silage gering. Ein geringes Porenvolumen bedingt einen hohen Strömungswiderstand. Ein optimaler Strömungswiderstand beschränkt die Lufteindringrate auf höchstens $20 \text{ l h}^{-1} \text{ m}^{-2}$

und sorgt gleichzeitig dafür, dass die Luft nicht weiter als einen Meter in die Silage eintritt (HONIG, 1987).

Der Gasaustausch wird durch zwei Wirkmechanismen vorangetrieben. Erstens durch **Diffusion**, verursacht durch die Gaskonzentrationsdifferenz zwischen außen und innen. Zweitens durch die **Permeabilität**, verursacht durch Druckdifferenzen zwischen dem Äußeren und Inneren des Silos. Die Poren der Silage enthalten einen hohen Anteil an CO₂, das eine höhere Dichte als Luft hat. Am Anfang der Lagerung kann die CO₂-Konzentration in den Poren aufgrund des Fermentationsprozesses bis zu 90 % ausmachen. Später fällt der CO₂-Anteil auf 20 % ab. Aber dies reicht als Ursache für die Gasbewegung aus (MC GECHAN, 1991).

Bei nicht ausreichend verdichteten Silagen ist die Eindringrate höher als 20 l h⁻¹m⁻² und die Eindringtiefe weiter als einen Meter. Bei ungünstigen Bedingungen tritt der Luftsauerstoff sogar bis zu mehreren Metern in die Silage ein, so dass noch bei einer Tiefe von fünf Metern kritische Luftsauerstoffkonzentrationen von 0,5 bis 1,0 % gemessen werden können (HONIG, 1987).

Zur Reduzierung des aeroben Verderbs kommt dem Entnahme-Vorschub eine große Bedeutung zu. Ein ausreichender Vorschub kann nur über die Anpassung der Silogeometrie erreicht werden, da der tägliche Futterbedarf über den Tierbestand vorgegeben wird (BORREANI und TABACCO, 2012). Der Vorschub sollte im Winter mindestens 1,5 m je Woche und im Sommer mindestens 2,5 m je Woche betragen (SPIEKERS et al., 2004). Die Untersuchungen von RICHTER et al. (2009) zeigen, dass diese Werte in der Praxis im Allgemeinen nicht erreicht werden. Es wurde an 121 Grassilagen ein mittlerer Vorschub von 1,5 m je Woche und an 113 Maissilagen ein durchschnittlicher Vorschub von 1,2 m je Woche ermittelt. Dabei traten große Unterschiede zwischen den Betrieben auf (RICHTER et al., 2009).

Die Eindringtiefe wird neben der Verdichtung auch vom Wind und der Entnahmetechnik beeinflusst. Der Wind wirkt sich vor allem dann auf die Eindringtiefe aus, wenn Starkwind auf die Anschnittsfläche stößt. Deshalb sollte beim Bau einer Siloanlage die Hauptwindrichtung berücksichtigt werden (PAHLOW, 2006).

In Abhängigkeit der Entnahmetechnik wird der Anschnittsbereich unterschiedlich stark aufgelockert (THAYSEN und WAGNER, 2006). Die dabei entstehenden Luftkanäle begünstigen den unerwünschten Austausch von Kohlendioxid und Luftsauerstoff ebenfalls.

Das austretende Kohlendioxid erzeugt ein Vakuum, so dass Luftsauerstoff nachströmt und die kritische Luftsauerstoffkonzentration von 0,5 bis 1,0 % überschritten wird. Geringe Luftsauerstoff-Konzentrationen von 0,5 bis 1,0 % reichen aus, um das Ruhestadium der Mikroorganismen zu beenden. Es kommt zum Wachstum von Hefen, Sporen und Konidien bestimmter Schimmelpilze (PAHLOW, 2006). RICHTER et al. (2009) haben die Schimmelbildung an der Anschnittsfläche von 116 Grassilagen und 110 Maissilagen bonitiert und festgestellt, dass bei rund 66 % der Grassilagen und rund 84 % der Maissilagen sichtbarer Schimmel vorhanden war.

Lange Befüllzeiten und eine verzögerte oder undichte Abdeckungen führen zu einer starken Vermehrung der luftabhängigen Hefen auf 100.000 Hefen pro Gramm Silage. Diese vermehren sich bei erneutem Sauerstoffzutritt fast sprunghaft auf bis zu 100.000.000 Hefen pro Gramm Silage (PAHLOW, 2006). Das Auftreten von Hefen ist die Hauptursache für schlechte aerobe Stabilität von Maissilagen (WYSS und AEBY, 2009). Die Hefen bauen die Gärsäuren, die konservierende Wirkung hatten, zu Wasser und Kohlendioxid ab (SAVOIE und JOFRIED, 2003). Durch den Abbau der Gärsäuren steigt der pH-Wert wieder an, so dass bakterieller Verderb einsetzen kann. Es kommt zur Erwärmung der Silage (WILKINSON, 2005).

Der Verderb durch Nacherwärmung kann täglich über drei Prozent betragen – das entspricht einer mehrmonatigen Lagerung unter anaeroben Bedingungen (PAHLOW, 2006). Die nachfolgende Tabelle zeigt die Beziehung zwischen Temperaturerhöhung und Verlusten instabiler Silagen bei unterschiedlichen Trockenmassegehalten.

Tabelle 4: Temperaturanstieg und Verluste instabiler Silagen mit unterschiedlichen Trockenmassegehalten (HONIG und WOOLFORD, 1979)

TM-Gehalt in %	Erhöhung über Umgebungstemperatur				
	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
	Tägliche TM-Verluste in %				
20	1,6	3,2	-	-	-
30	1,2	2,3	3,5	-	-
50	0,7	1,5	2,2	2,9	3,7

SPIEKERS et al. (2004) untersuchten 63 Betriebe in Nordrhein-Westfalen auf Nacherwärmungen. An den Anschnittsflächen eines jeden Silos wurde die Temperatur gemessen. In der folgenden Abbildung sind die Messpunkte zu erkennen, an denen mit einem digitalen Messthermometer gemessen wurde (SPIEKERS et al., 2004).

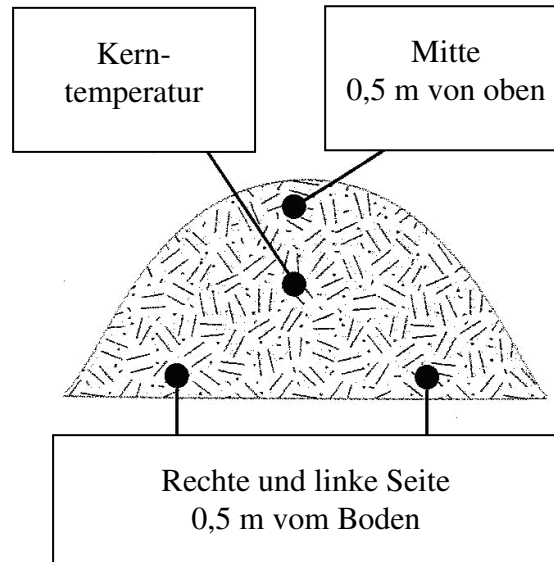


Abbildung 1: Temperatur-Messorte an der Anschnittsfläche in der Untersuchung von SPIEKERS et al. (2004)

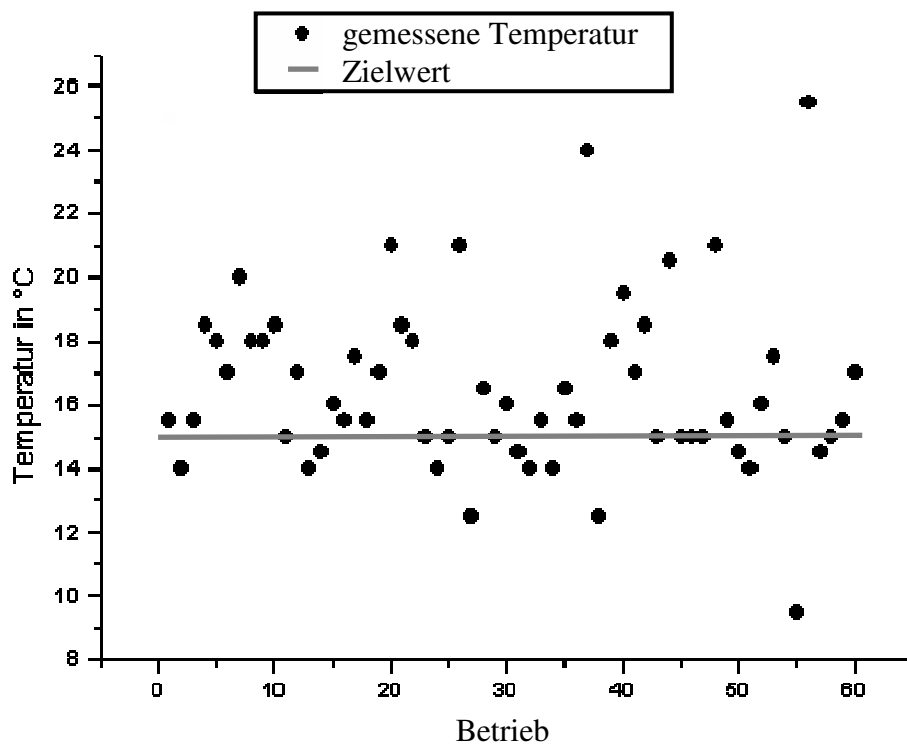


Abbildung 2: Temperaturen in 60 Silos (SPIEKERS, 2004)

Bei einem Zielwert von 15 °C ist davon auszugehen, dass keine Nacherwärmung in der Silage vorhanden ist. Es ist zu erkennen, dass die errechneten Temperaturmittelwerte von vielen Silagen über dem angestrebten Temperaturniveau liegen. Die Silagen von acht Betrieben hatten sogar mittlere Temperaturen von über 20 °C. In diesen Fällen kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass Nacherwärmung in der Silage vorhanden ist (SPIEKERS et al., 2004).

Temperaturunterschiede von mehr als 5 °C an der Anschnittfläche weisen ebenfalls auf Nacherwärmung hin. RICHTER et al. (2009) haben die Temperatur von 128 Grassilagen und 118 Maissilagen untersucht. Etwa ein Drittel der untersuchten Silos wiesen an der Anschnittfläche Temperaturunterschiede von mehr als 5 °C auf. Wie aus Tabelle 5 hervorgeht, treten die Temperaturunterschiede häufiger im oberen Bereich als im unteren Bereich des Silos auf (RICHTER et al., 2009).

Tabelle 5: Temperaturdifferenzen an der Anschnittfläche (RICHTER et al., 2009)

Klasse	Temperatur- Differenz in K	Grassilagen		Maissilagen	
		oben	unten	oben	unten
		%	%	%	%
1	< 3,0	41	46	41	46
2	3,0 – 5,0	24	24	29	25
3	> 5,0	31	20	30	25

Als Verursacher der aeroben Instabilität spielen neben Hefen auch Essigsäurebakterien eine Rolle. Diese lösen vor allem in Maissilage Nacherwärmung aus (PAHLOW und MUCK, 2009). Die Essigsäurebakterien vermehren sich unter aeroben Bedingungen, indem sie den im vergorenen Mais befindlichen Alkohol als Kohlenstoffquelle nutzen und durch Oxidation daraus Energie gewinnen. Bei diesem Prozess wird Essigsäure gebildet, so dass der pH-Wert im tiefen Bereich bleibt. Erst wenn der Alkohol aufgebraucht ist, wird die zuvor gebildete Essigsäure zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut. Durch den Abbau der Essigsäure kommt es zu einem deutlichen Anstieg des pH-Wertes. Dies ermöglicht es auch säureempfindlichen Bakterien, sich stark zu vermehren und so hohe Verluste zu verursachen (PAHLOW, 1991).

Flüchtige Silagekomponenten und deren Bedeutung für Geruch und Qualität

Aus Silagen können flüchtige organische Verbindungen (VOC) austreten. Diese sind in erster Linie Alkohole, wobei die höchsten Konzentrationen von Ethanol erreicht werden. Besonders in Maissilagen sind bedeutende Emissionen von Ethanol, Propanol und 2-Butanol nachgewiesen worden (MITLOEHNER et al., 2009). Die Emissionen der VOCs werden neben den Silageeigenschaften auch von der Öffnungsdauer, der Windgeschwindigkeit und der Temperatur beeinflusst (HAFNER et al., 2009; MONTES et al., 2009).

Der Geruch nach Alkohol ist ein Hinweis auf die Vermehrung von Hefepilzen unter Luftabschluss (NUßBAUM, 2011 a). Deshalb zeigt Alkohol ein erhöhtes Risiko von Nacherwärmung an (WEIß, 2009; NUßBAUM, 2011 a). Ethanol in der Silage kann mit hohen Verlusten verbunden sein (DRIEHUIS und VAN WIKSELAAR, 1999) und hat einen negativen Einfluss auf die Futteraufnahme (GERLACH et al., 2012 b). Ursache für die Vermehrung der Hefen ist ein langer Luftzutritt zu Beginn der Gärung aufgrund eines langen Silierzeitraums und mangelhafter Verdichtung (NUßBAUM, 2011 a). Daneben kann Alkohol auch als Produkt von heterofermentativen Milchsäurebakterien und Enterobakterien entstehen (WEISS, 2012).

Eine weitere wichtige Gruppe von Stoffen, die aus der Silage austreten, sind flüchtige Fettsäuren wie Essigsäure, Propionsäure, Iso-Buttersäure, Buttersäure, Iso-Valeriansäure, Valeriansäure, Iso-Caprinsäure, Caprinsäure und Heptansäure (MITLOEHNER et al., 2009). Die Konzentrationen der einzelnen Fermentationssäuren werden von den Silierbedingungen bestimmt (WEIß et al., 2009).

Essigsäure ist am stechenden und beißenden Geruch sowie am Geruch nach Essig zu erkennen (DLG, 2004). Essigsäuregehalte von über 3 % in der Trockenmasse lassen auf Mängel bei der Silierung wie längerer Lufteinfluss und langsame Einsäuerung schließen. Kann der stechende Geruch der Essigsäure wahrgenommen werden, deutet dies auf Energieverluste und eine verminderte Futteraufnahme hin (NUßBAUM, 2011 a). Es gibt jedoch auch Silagen mit hohen Essigsäuregehalten, die keine Reduzierung der Futteraufnahme verursachen. Deshalb wird zur Zeit diskutiert, ob die verminderte Futteraufnahme tatsächlich von der Essigsäure oder von anderen Stoffen beeinflusst wird, die von den Mikroorganismen parallel zur Essigsäure produziert werden. In den essigsäurereichen Silagen mit hoher Futteraufnahme wären demnach andere

Mikroorganismen für die Essigsäure verantwortlich, die zwar Essigsäure – nicht aber die Futteraufnahmereduzierenden Stoffe produzieren (MUCK, 2012).

Buttersäure kann über einen Geruch nach Schweiß und ranziger Butter wahrgenommen werden (DLG, 2004). Sie ist ein deutlicher Hinweis auf Eiweißabbau und hohen Energieverlusten. Eine Verfütterung ist solange möglich wie die Konzentration kleiner als 0,3 % in der Trockenmasse ist. In dieser Konzentration kann die Buttersäure nur anhand der Fingerprobe über den Geruch wahrgenommen werden. Kann die Buttersäure ohne Fingerprobe über den Geruch deutlich wahrgenommen werden, ist der Gehalt größer als 0,3 % und die Silage sollte nicht verfüttert werden (NUßBAUM, 2011 a). Im Herbst können Silagen besonders bei niedriger Schnitthöhe hohe Bodenverschmutzungen aufweisen (WYSS, 2009). Wenn dann das Siliersubstrat einen niedrigen Trockenmassegehalt hat und der pH-Wert der Silage nur langsam sinkt, können hohe Buttersäurekonzentrationen entstehen (KAISER et al., 2009).

Daneben können die folgenden Informationen vom Geruch der Silage abgeleitet werden:

Ein muffiger Geruch zeigt das Vorhandensein von Schimmel an (DLG, 2004), der sich negativ auf die sensorische Qualität der Silage und die Futteraufnahme auswirkt (BÖHM, 2006). Der muffige Geruch ist ein Hinweis, dass die Silage Toxine enthält und sie deshalb verworfen werden sollte. Ursache kann eine fehlerhafte Verdichtung und Abdeckung sein (NUßBAUM, 2009).

Ein Röstgeruch deutet auf Erwärmung von Grassilagen hin (DLG, 2004). Die geruchlichen Veränderungen deuten auf mangelnden Vorschub bei der Entnahme hin und resultieren aus Stoffab- und umbauprozessen, die Energieverluste, verminderte Futteraufnahme und hygienische Beeinträchtigungen zur Folge haben (NUßBAUM, 2009).

Grassilagen mit einem optimalen Konservierungsprozess riechen angenehm säuerlich, aromatisch und würzig. Sie haben keinen wahrnehmbaren Buttersäure- und Essigsäuregehalt und sind frei von anderen Fremdgerüchen. Abweichend davon können Herbstsilagen infolge fehlender oder schwacher Vergärung frisch und grasartig riechen. Diese Silagen haben jedoch eine geringe Lagerstabilität (DLG, 2004).

Maissilagen riechen bei optimalem Konservierungsprozess angenehm säuerlich, aromatisch und brotartig. Sie haben keinen wahrnehmbaren Geruch nach Alkohol, Buttersäure, Essigsäure und Fremdgerüchen. Außerdem riechen Sie nicht nach Hefen und Schimmel (DLG, 2004).

Die detaillierte Beurteilung der Silage anhand des Geruchseindrucks kann unter Anwendung eines Sinnenschlüssels durchgeführt werden.

2.1.2 Bedeutung der Silagequalität

Die Anforderungen an das Milchrind sind vor, in und nach der Laktation enorm. Dabei überlagern sich mehrere Erwartungen. Es wird über mindestens 305 Tage eine hohe Milchleistung erwartet und gleichzeitig ist 1. eine Erholung nach der Geburt mit regenerativen Prozessen im Reproduktionstrakt, 2. eine erneute Bereitschaft, wieder aufzunehmen zu wollen und 3. eine erneute Trächtigkeit notwendig (BOSTEDT, 2006). Im Folgenden wird beschrieben, welche Rolle dabei die Futterqualität spielt.

2.1.2.1 Nährstoffaufnahme und Leistung

Nach SPIEKERS et al. (2009 a) ist die Verfütterung von besten Silagen die „Voraussetzung einer an den Nährstoffansprüchen der Nutztiere orientierten Fütterung“. Eine hohe Futteraufnahme und eine hohe Milchleistung werden nur dann erreicht, wenn das Futter hohe Qualitätsanforderungen erfüllt. Grassilagen, die an Hochleistungskühe verfüttert werden, sollten beispielsweise mindestens 6,4 MJ NEL/kg TM (Netto-Energie Laktation / kg Trockenmasse) enthalten (SPIEKERS et al., 2009 a).

Fehlgärungen und Nacherwärmungen führen zu hohen Energie- und Masseverlusten, so dass die Energiekonzentration in der Silage sinkt. Außerdem kommt es durch Fehlgärungen und Nacherwärmung zu Geschmacksveränderungen der Silage (WILHELM und WURM, 1999). Das verderbsbedingte erhöhte Vorkommen von Essigsäure- und Fäulnisgerüchen führt zu einer Reduzierung der Futteraufnahme (NUßBAUM, 2011 a). Daneben wirken sich verschiedene Abbauprodukte des Futterproteins negativ auf die Futteraufnahme aus (SPIEKERS, 2011 b). Insgesamt hat der Silageverderb einen großen Einfluss auf die Futteraufnahme und das Präferenzverhalten der Tiere (GERLACH et al., 2012 b).

Ein weiterer Aspekt ist die Verdaulichkeit und der Energiegehalt der Silage. Der Verderb bedeutet neben Energie- und Eiweißverlusten auch eine reduzierte Verdaulichkeit des Futters (NUSSBAUM, 2009). Demnach sinkt die Futteraufnahme um circa 1 kg TM je Tag, wenn der Energiegehalt in der Silage um 1 MJ NEL je kg TM sinkt (SPIEKERS et

al., 2009 a). Die geringere Nährstoffkonzentration in der Silage einerseits und die verringerte Futterraufnahme andererseits verursachen eine reduzierte Nährstoffaufnahme und bei einer suboptimalen Nährstoffaufnahme kann das Leistungsvermögen der Tiere nicht ausgeschöpft werden (WILHELM und WURM, 1999). Verstärkend kommt eine reduzierte Futtersnutzung hinzu, wenn hygienisch nicht einwandfreie Silagen zu Störungen in der mikrobiellen Verdauung der Vormägen führen (PRIEPKE und LOSAND, 2012).

Speziell bei hohen Leistungen reicht das Futterraufnahmevermögen nicht aus, um den Bedarf zu Beginn der Laktation abzudecken. Selbst bei guter Futterqualität kommt es zu einem Energiedefizit (BOSTEDT, 2006). Dies führt zwangsläufig zu Lebendmasseverlusten, die bei ungenügenden Grundfutterqualitäten wesentlich höher ausfallen als bei gutem Grundfutter. Zwar können Nährstoffe auch über Konzentrate zugeführt werden, diese sollten zur Vermeidung von Strukturmangel jedoch auf einen Anteil von unter 40 % beschränkt bleiben (STEINWIDDER und WURM, 2005). Daneben kann es zu einer unzureichenden Versorgung mit Mineralstoffen, Vitaminen und Spurenelementen kommen. Zwar kann das Tier diese Lücken bis zu einem gewissen Punkt durch Mobilisierung eigener Reserven ausgleichen. Doch dem beschriebenen Ausgleich sind natürliche Grenzen gesetzt. Deshalb ist der Fütterung in allen Phasen ein besonderes Augenmerk zu schenken (BOSTEDT, 2006).

In der Rindermast führen ungenügende Futterqualitäten zu geringen Tageszunahmen. Folglich verlängert sich die Mastdauer und es kommt zu einem erhöhten unproduktiven Futterbedarf. Deshalb verursachen minderwertige Silagen erhöhte Futterkosten. Hinzu kommt eine verringerte Anzahl an Umtrieben und geringere Qualitäten der Masttiere (STEINWIDDER, 2003).

2.1.2.2 Immunsystem und Stoffwechselstörungen

Durch Fütterungsfehler - wie eine unzureichende Qualität der Futtermittel, von der Norm abweichende Inhaltsstoffe und ein fehlerbehaftetes Fütterungsregime – können versteckt vorkommende Infektionen aktiviert werden (BOSTEDT, 2006).

Den Silagen ist in diesem Zusammenhang besondere Aufmerksamkeit zu schenken (SCHWARZ, 2011). Verpilzte und erwärmte Silagepartien weisen teils erhebliche Gehalte an Toxinen auf (RICHTER et al., 2009). Diese Mykotoxine können im Pansen der

Wiederkäuer nur teilweise in weniger toxische Stoffe umgewandelt werden (DRIEHUIS, 2012) und verursachen Störungen z. B. im Kohlenhydrat-, Protein- und Lipidstoffwechsel, der Synthese von Nukleinsäuren und der mitochondrialen Atmung (GEDECK, 1995). Hohe Mykotoxingehalte erhöhen die Krankheitsanfälligkeit, da Mykotoxine Organschädigungen und eine Schwächung des Immunsystems bewirken. Dabei gibt es keine festen Grenzwerte für krankheitsauslösende Konzentrationen, da diese in Abhängigkeit der Umweltsituation stark schwanken (WILHELM und WURM, 1999).

Die Verfütterung von verdorbenen Silagen erhöht das Risiko, dass infektiöse Erreger aufgenommen werden. Beispiele für solche infektiösen Erreger aus verdorbener Silage sind *Aspergillus fumigatus* (Pilze) und Listerien (Bakterien), die beide Spätaborte verursachen können (MAHLKOW-NERGE et al., 2005).

Futtermittel mit einem hohen Hefenbesatz verursachen Blähungen und führen zu massiven Schädigungen der Schleimhaut. Daraus resultieren schwere Durchfälle, Fressunlust sowie Mangelzustände bei Mineralien und Vitaminen, die zu Leistungseinbußen führen (GALLER, 1999).

Eine mangelhafte Ernährung führt neben einer Beeinträchtigung von Stoffwechselvorgängen und Leistungsvermögen auch zu einer Schwächung der Abwehrsysteme. Deshalb sind ungenügend ernährte Tiere besonders infektionsanfällig (BOSTEDT, 2006).

2.1.3 Methoden zur Bewertung der Silagequalität

Insgesamt gibt es eine Reihe von Indikatoren, die für die Bewertung der Silagequalität relevant sind. Vor dem Hintergrund der Risikobetrachtung wird unterschieden zwischen der Silagequalität beim Öffnen der Konserve und der Silagequalität nach dem Öffnen der Konserve. Zur Bewertung des eigentlichen Silierererfolges muss die Silageprobe direkt beim Öffnen der Konserve genommen werden. Nach dem Öffnen des Silos gelangt Luft an die Silage und die Konserve ist nicht mehr stabil, so dass Veränderungen eintreten können. Eine Probennahme zu diesem Zeitpunkt kann zur Charakterisierung der aktuellen Futtereignung dienen. Die folgenden Methoden können Informationen zu den Qualitätsmerkmalen der Silage liefern.

Beurteilung der Gärqualität

Zur Beurteilung der Gärqualität werden in erster Linie der pH-Wert, verschiedene Gärsäuren und der Anteil des Ammoniak-N am gesamten N analytisch ermittelt (SPIEKERS, 2011 b).

Der pH-Wert sollte bei einem Trockenmasse-Gehalt der Silage von 20 bis 45 % zwischen 4,0 und 5,0 liegen. Der Anteil des Ammoniak-N am gesamten N sollte $< 8 \%$ betragen (SPIEKERS, 2011 b). Die unerwünschten Stoffabbauprodukte Essigsäure und Buttersäure spielen eine wesentliche Rolle für die Beurteilung der Gärqualität (KAISER und WEIß, 2003). In der Kennzahl „Essigsäure“ wird auch die Propionsäure mit erfasst. Die Kennzahl „Buttersäure“ umfasst neben der Buttersäure auch solche unerwünschten Säuren, die während der Buttersäuregärung entstehen. Dies sind n-, i-Buttersäure; n-, i-Valeriansäure und n-Caprinsäure (WEIß, 2011).

Silagen mit Essigsäuregehalten von $\leq 3,0 \%$ in der TM und Buttersäuregehalten von $\leq 0,3 \%$ in der TM werden als „sehr gut konserviert“ bezeichnet. Liegen diese Bedingungen vor, ist die Silage bestmöglich konserviert und die Gärverluste während der Lagerung sind nur minimal (WEIß, 2011).

Von „gut konservierten“ Silagen wird gesprochen, wenn der Essigsäuregehalt $\leq 0,3 \%$ in TM ist und der Buttersäuregehalt bis circa $0,5 \%$ in TM reicht. Ursache für den erhöhten Buttersäuregehalt ist nitratarmes Substrat, so dass zu Beginn des Gärverlaufs neben Milchsäure auch etwas Buttersäure gebildet wurde. Auch diese Silagen sind anaerob stabil und die Gärverluste sind gering (KAISER, 2006; WEIß, 2011).

Der bei fehlvergorenen und anaerob instabilen Silagen stattfindende Milchsäureabbau ist mit weiteren Stoffumsetzungen verbunden. Das Gärsäuremuster dieser Silagen fällt auch in vergleichbaren Gärungsstadien unterschiedlich aus, da es beispielsweise vom Nitratgehalt des Ausgangsmaterials abhängig ist (KAISER, 2006; WEIß, 2011).

Die analytische Ermittlung der Gärqualität kann nur einen Teilaspekt der Silagequalität beschreiben. Wichtige Futterwertkennzahlen wie Rohnährstoff- und Energiegehalt müssen durch andere Methoden gewonnen werden. Außerdem werden hygienische Mängel wie Nacherwärmung durch Hefen sowie Schimmelbefall und bakterielle Zersetzung durch die chemische Analyse nicht direkt erfasst. Deshalb wird empfohlen, die chemischen Analysen immer durch eine sensorische Beurteilung nach dem DLG-Sinnenschlüssel zu ergänzen (KAISER, 2006; WEIß, 2011).

Chemisch-analytische Untersuchungen zur Beurteilung des Futterwertes

Die zugeführten Nährstoffe haben einen großen Einfluss auf die Leistung des Tieres. Deshalb wurde bereits 1860 an der Versuchstation in Weende eine Untersuchungsmethode entwickelt, mit der die Nährstoffe im Futter ermittelt werden konnten. Bei diesem Verfahren werden die Nährstofffraktionen sowohl analytisch-chemisch als auch rechnerisch bestimmt. Bei der Weender-Futtermittelanalyse erfolgt eine Bestimmung der Konzentrationen von Rohwasser, Trockenmasse, Rohasche, Organische Substanz, Rohprotein, Rohfett, Rohfaser und N-freie Extraktstoffe (STANGL, 2011).

Die Weender Futtermittelanalyse ist relativ einfach durchzuführen, gut reproduzierbar und wird international einheitlich angewendet. Allerdings liefert diese Methode vorwiegend Daten zu Stoffgruppen, so dass weitere analytisch-chemische Methoden notwendig sind, um Informationen zu den einzelnen Nährstoffen (z. B. bestimmte Aminosäuren, Fettsäuren, Kohlenhydrate, Mengen und Spurenelemente, Vitamine und antinutritive Substanzen) zu erhalten (SIMON, 2008). Ausführliche Beschreibungen zur chemischen Untersuchung von Futtermitteln befinden sich im VDLUFA Methodenbuch (ANONYMUS, 1976)

Mikrobiologische Untersuchungen von Silagen

Die Analyse und Beurteilung des mikrobiologischen Keimbesatzes von Silagen dient der Einschätzung des hygienischen Zustandes von Silagen. Im Rahmen der Untersuchungen, die in Labors mit mikrobiologischer Ausstattung durchgeführt werden, werden routinemäßig die folgenden mikrobiologischen Parameter analysiert: Gesamthefen (verderbsanzeigend), lactatabbauende Hefen, Pilzkeimzahl (produkttypisch, verderbsanzeigend, Mucoraceen), Laktobazillen und Clostridiensporen. Häufig werden diese Untersuchungen durchgeführt nachdem die Sinnesprüfung Hinweise auf eine Belastung des Futters geliefert hat. Die Verdachtsproben sollen dann mikrobiologische Informationen liefern, ob die Silage verdorben und möglicherweise gesundheitsgefährdend ist (WEIß, 2011).

Für die Verwertbarkeit der Ergebnisse ist es unbedingt erforderlich, dass Probenahme sowie -aufbewahrung und -transport in einer bestimmten Weise erfolgen (WEIß, 2011).

Die Probe von 1000 g sollte an 5 – 10 verschiedenen Stellen entnommen werden (WEIß, 2011). Zur Verhinderung von Keim-Verschleppungen müssen nach jeder Probenahme die

verwendeten Wannen und andere Hilfsmittel gereinigt und desinfiziert werden. Außerdem sind bei der Probenahme Einweghandschuhe zu verwenden (RICHTER et al., 2009).

Wird die Probe nicht unmittelbar nach der Entnahme in einem Plastikbeutel luftdicht verschweißt und gekühlt, kann die Probe durch eine vorzeitige Vermehrung von Keimen verfälscht werden (RICHTER et al., 2009).

Die Zeitspanne zwischen Probenahme und Aufbereitung der Probe im Labor sollte möglichst kurz sein und die Probe sollte ohne Unterbrechung transportiert werden. Ansonsten wird das Untersuchungsergebnis negativ beeinflusst. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Probe nicht eingefroren werden darf, da dies - mit Ausnahme der Clostridien sporen – den Keimstatus verändert. Grundsätzlich ist die Einsendung von mikrobiologischen Proben nur dann sinnvoll, wenn eine unverzügliche Aufbereitung der Probe seitens des Labors zugesichert wurde (WEIß, 2011).

NIRS

Die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) ist eine verbreitete physikalische Methode zur Bestimmung von Silagequalität und Fermentationsprodukten. Außerhalb des Labors können variierende Umweltbedingungen die Genauigkeit der NIRS-Messung beeinflussen. Zur Zeit wird daran geforscht, inwieweit eine verbesserte Technologie auch für Messungen in der landwirtschaftlichen Praxis geeignet ist. Im Rahmen dieser Untersuchungen finden umfangreiche Kalibrationsmessungen statt (VOLKERS et al., 2009).

NIRS-Messungen könnten in Zukunft eine Bestimmung von Trockenmasse, Nährstoff- und Energiegehalt direkt am Silo ermöglichen. Damit ist die Hoffnung verbunden, dass die tagesaktuellen Werte der einzelnen Futterkomponenten bei der Erstellung der Rationsplanung berücksichtigt werden können (TWICKLER et al., 2012).

Futterwahlversuche

Die Präferenz von Futtermitteln ist ein wichtiger Faktor zur Bestimmung der quantitativen Futteraufnahme. Allerdings ist die Präferenz der Tiere nur durch aufwendige Untersuchungen zu ermitteln (BUNTINX et al., 1997). Vor dem eigentlichen Präferenzversuch lernen die Tiere in einer Adaptionsphase die verschiedenen Silagevarianten und ein Standardfutter kennen (GERLACH et al., 2010).

Tiere zeigen ein differenzierteres Fressverhalten, wenn sie die Möglichkeit zur Auswahl haben (BAUMONT, 1996). Deshalb sollten Futterwahlversuche so durchgeführt werden, dass die Tiere eine Wahlmöglichkeit haben (GERLACH et al., 2012 a). Dazu wird jedem Tier jede mögliche Kombination der verschiedenen Varianten ad libitum vorgelegt (GERLACH et al., 2010).

Temperaturmessung

Die normale Kerntemperatur von Silagen liegt unter 20 °C. Die Temperatur im Randbereich des Silos wird von der Umgebungstemperatur beeinflusst und ist deshalb ähnlich der Umgebungstemperatur. Nach SPIEKERS (2011 a) ist die Silage von Nacherwärmung betroffen, wenn die Temperaturunterschiede innerhalb des Anschnitts größer als 5 K sind. Es gilt die Faustzahl, dass eine Erwärmung um 10 K tägliche Energieverluste von 0,1 MJ NEL/kg TM bedeuten (SPIEKERS, 2011 a). In Tabelle 4 sind Angaben zur Bedeutung der Temperaturerhöhung für den TM-Verlust zu finden.

Die Temperaturmessung kann entweder mit einem Thermometer oder einer Wärmebildkamera durchgeführt werden (RICHTER et al., 2009). Der Einstich mit dem Thermometer sollte an verschiedenen Stellen erfolgen und mindestens 40 cm tief sein. Die äußeren 40 cm im Randbereich des Silos sollten nicht beprobt werden, da dieser Bereich durch die Umgebungstemperatur Schwankungen unterliegt (SPIEKERS, 2011 a).

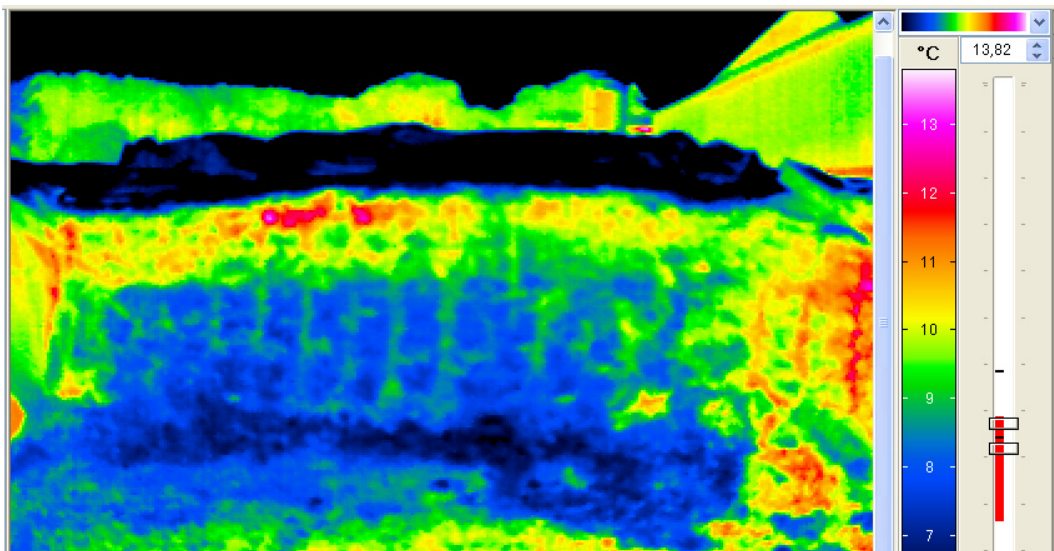


Abbildung 3: Wärmebild mit Temperaturunterschieden an der Silageanschnittsfläche (die Folie auf dem Silo erscheint kalt; Aufnahme: Dr. Christian Maack)

Wärmebildaufnahmen eignen sich für eine schnelle Kontrolle des Temperaturgeschehens. Mit der Wärmebildkamera kann grundsätzlich nur die Oberflächentemperatur an der Anschnittsfläche erfasst und farblich dargestellt werden. Wärmenester, die sich im Inneren der Silage befinden, können mit der Wärmebildkamera nicht festgestellt werden. Neben der jahreszeitlich bedingt schwankenden Umgebungstemperatur hat auch die Sonneneinstrahlung einen Einfluss auf die Oberflächentemperatur der Anschnittsfläche.

In Untersuchungen von RICHTER et al. (2009) konnte in 49 % der Silagen, die im oberen Bereich an der Anschnittsfläche Temperaturunterschiede von mehr als 5 °C aufwiesen, ein Erwärmungsgeschehen durch weitere Beprobung festgestellt werden. Im unteren Bereich war der Anteil mit 38 % noch geringer. Deshalb sollte die Wärmebildkamera möglichst nur bei günstigen äußeren Verhältnissen eingesetzt werden.

Die Wärmebildkamera eignet sich sehr gut für ein erstes Screening der Anschnittsfläche und liefert die Information, wo sich auffällige Stellen befinden. Diese können dann mit einem Einstechthermometer in größerer Eindringtiefe gemessen werden oder mit anderen Methoden genauer untersucht werden. (RICHTER et al., 2009).

Beobachtung von Fressverhalten und Pansenfüllung

Ein Abfall des Trockenmasseverzehrs der Kuhgruppe um mehr als 5 % im Vergleich zum langfristigen Mittel und ein nachfolgender Leistungsabfall deuten darauf hin, dass das Grobfutter Mängel aufweist (SPIEKERS et al., 2009 a).

Die Verdauungs- und Passagegeschwindigkeit wird von den Futtereigenschaften, der Futterstruktur und den Nährstoffen im Pansen beeinflusst. Beim Einzeltier kann die Pansenfüllung herangezogen werden, um die Futterraufnahme und die Passagegeschwindigkeit zu bewerten. Dabei werden „Pansennoten“ von 1 bis 5 vergeben. Eine tief eingefallene Hungergrube spricht dafür, dass das Tier – vorausgesetzt es ist gesund – aufgrund schlechter Futterqualität wenig gefressen hat. Ein weiterer Hinweis für eine geringe Futterraufnahme liegt vor, wenn eine Hautfalte senkrecht vom Hüftbeinhocker nach unten verläuft (HULSEN, 2004).

Bei gutem Grundfutter und damit verbundener hoher Futterraufnahme ist die Hungergrube in Abhängigkeit vom Laktationsstadium kaum oder gar nicht zu sehen. Ebenfalls nicht sichtbar ist die Hautfalte vor dem Hüftbeinhöcker (HULSEN, 2004).

Weitere Informationen zum Futter können das Wiederkauverhalten, die Pansenbewegung, Krankheiten und das Verhalten der Tiere am Futtertisch liefern (STEINWIDDER und WURM, 2005).

Sinnenschlüssel

Sensorische Eigenschaften wie Farbe, Gefüge und Geruch können wichtige Informationen zur Aufnahme und Akzeptanz des Futters liefern (PÖZSCH et al., 2010). Bereits in den dreißiger Jahren schlug KUCHLER (1931) eine Sinnenprüfung von Gärfutter auf Geruch, Struktur und Geruch vor.

Es existieren verschiedene Sinnenschlüssel, die in Abhängigkeit der jeweiligen Tierart und der Zielgruppe zum Einsatz kommen. Zur Beurteilung von Grobfutter in der Rinderfütterung steht der DLG-Sinnenschlüssel zur Verfügung. Weitere Sinnenschlüssel, wie sie z.B. in der Schweiz oder in Österreich angewendet werden, sind dem DLG-Schlüssel ähnlich und teilweise von diesem abgeleitet (BUCHGRABNER, 2001; BUCHGRABNER, 2002; NUßBAUM, 2011 b).

Beim DLG-Schlüssel zur Bewertung von Grünfutter, Silage und Heu mit Hilfe der Sinnenprüfung wird der Konservierungserfolg anhand des Geruchs, der Farbe und des Gefüges von Silagen sowie Dürrfutter beurteilt. Ausgehend von bester Futterqualität werden für Mängel beim Konservierungsprozess Punkte abgezogen (DLG, 2004).

Beste Grassilagen hinsichtlich des Konservierungsprozesses riechen angenehm säuerlich (aromatisch, würzig). Herbstsilagen können infolge fehlender oder schwacher Vergärung grasartig und frisch riechen. Im allgemeinen haben sie dann nur eine geringe Lagerstabilität. Abzüge gibt es bei Grassilagen für einen Geruch nach Buttersäure, Essigsäure, Erwärmung, Hefen und Fremdgerüchen (DLG, 2004).

Beste Maissilagen im Hinblick auf den Konservierungserfolg riechen angenehm säuerlich (aromatisch, brotartig). Qualitätsabzüge gibt es für einen Geruch nach Alkohol, Buttersäure, Essigsäure, Hefen, Schimmel und Fremdgerüchen (DLG, 2004).

Ein Punktabzug soll nur dann durchgeführt werden, wenn ein Mangel zweifelsfrei erkannt wird (DLG, 2004). Deshalb ist es zur Reduzierung von Fehleinschätzungen notwendig, dass die Person, die den DLG-Sinnenschlüssel anwendet, ihre Sinne ausreichend geschult hat und in der Praxis regelmäßig übt (Buchgrabner, 2001; Buchgrabner, 2002; Nußbaum,

2011 b). **Geschulte Sinne** erhöhen die „Treffsicherheit“ des Sinnenschlüssels. Doch auch geschulte Sinne unterliegen äußeren Einflüssen. So besteht unter anderem das Risiko, dass die eigene **Sinnensleistung** durch die Einnahme von Nahrungs- und Genussmitteln mit starkem Eigengeruch verschlechtert wird (NUßBAUM, 2011 b).

Weitere wichtige Einflussfaktoren auf das Ergebnis des Sinnenschlüssels sind die **Probenahme**, die **Raum- und Lichtverhältnisse** sowie die **Umgebungstemperatur**. Das Material für die Untersuchung sollte an einer frischen Anschnittstelle oder mittels Probebohrer entnommen werden. Für eine homogene und repräsentative Untersuchung des Silagehaufens zur Rationsgestaltung empfiehlt sich die Entnahme einer Mischprobe an verschiedenen Stellen - z.B. rechts, mittig, links, in oberen und unteren Teilpartien. Mit dem Probebohrer kann der Silostock an drei bis vier Stellen von oben nach unten eine Probe gebohrt werden. Zur Untersuchung einer bestimmten Problemzone oder Schicht wird eine einfache Probe dieser Stelle beurteilt (NUßBAUM, 2011 b).

Für eine sorgfältige Sinnenbeurteilung ist ein geschützter Raum hilfreich. Eine helle und weiße Unterlage bzw. Tischfläche erleichtert die Erkennung von Verschmutzungen im Futter. Zur Bewertung von Farbunterschieden, Pflanzenarten und Entwicklungsstadien ist eine helle und gleichmäßige Beleuchtung notwendig (NUßBAUM, 2011 b).

Eine Beurteilung der Silageprobe wird am besten bei Raumtemperatur durchgeführt. Zuvor sollte sich die Probe auf Raumtemperatur erwärmt haben. Besonders die Durchführung der Sinnenprüfung bei Minusgraden kann leicht zu Fehleinschätzung führen (NUßBAUM, 2011 b).

2.2 Chemosensor-Systeme

Chemosensor-Systeme werden auch als „Elektronische Nasen“ oder „Multigas-Sensorsysteme“ bezeichnet.

2.2.1 Einführung Chemosensor-Systeme

Bei Elektronischen Nasen wird das physikalische Phänomen genutzt, dass eine chemische Bindung (Adsorption) in ein elektronisches Signal umgewandelt werden kann (GARDNER und BARTLETT, 1994).

Mit einer elektronischen Nase sollen – wie mit der menschlichen Nase – viele verschiedene Geruchsstoffe identifiziert werden, die aus vielen Hundert verschiedenen chemischen Komponenten bestehen können. Deshalb werden Sensoren benötigt, die auf eine Vielzahl an Molekülen ansprechen. Die in Multigas-Sensorsystemen verwendeten Gassensoren sind unspezifisch und damit nicht selektiv für Einzelstoffe. Deshalb werden von den jeweiligen Sensoren nicht bestimmte Gase sondern ein Gasspektrum mit mehreren Gasen gemessen (GARDNER und BARTLETT, 1994). Während spezifische Gassensoren nur bestimmte Komponenten messen können, decken die unspezifischen Gassensoren einen großen chemischen Messbereich ab. Gegenüber den spezifischen Gassensoren haben die unspezifischen Gassensoren jedoch den Nachteil, dass sie keinen Rückschluss auf die Gaszusammensetzung ermöglichen (BOEKER, 2010 b). Spezifische Gassensoren müssen jedoch für jeden Analytstoff speziell entwickelt werden (NIMSUK und NAKAMOTO, 2007).

Der Erfassungsbereich von Multigas-Sensorsystemen kann durch die Kombination von mehreren verschiedenen unspezifischen Gassensoren in einem Sensor-Array zusätzlich erweitert werden (GARDNER und BARTLETT, 1999). Das Erfassen eines großen chemischen Messbereichs ist ein großer Vorteil der Multigas-Sensorsysteme (BOEKER, 2010 b). Die Ansteig- und Abfallzeit der Signale dabei ist von folgenden Parametern abhängig (GARDNER und BARTLETT, 1994):

1. dem Beförderungssystem, mit dem die Gase von der Gasquelle zum Sensorarray befördert werden,
2. der Natur der Analytmoleküle wie Typ und Konzentration,
3. der Diffusion der Analytmoleküle in die sensitive Schicht der Sensoren,
4. der Art der sensitiven Schicht wie physikalische Struktur und Porosität,

5. dem Material, das die sensitive Schicht trägt,
6. den äußeren Bedingungen wie Temperatur der sensitiven Schicht, Luftfeuchte und Luftdruck.

Ob die Gase vom jeweiligen Sensor erfasst werden, hängt von der Wechselwirkung zwischen Gas und Sensor ab. Deshalb wird es auch bei Multigas-Sensorsystemen immer Gase geben, die nicht im Erfassungsbereich der Sensoren liegen oder unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der Sensoren liegen. Andererseits ist es möglich, dass ein bestimmtes Gas von mehreren Sensoren erfasst wird. Dies wird als „Querempfindlichkeiten“ der Sensoren bezeichnet (BOEKER, 2010 b). Aus den beschriebenen Eigenschaften resultiert, dass Elektronische Nasen zuvor an den jeweiligen Anwendungsbereich angepasst werden sollten (GARDNER und BARTLETT, 1994).

2.2.2 Abgrenzung von Chemosensor-Systemen und analytischen

Messverfahren

Traditionell wird die Frage, worin sich zwei Proben unterscheiden, unter Anwendung laboranalytischer Methoden beantwortet (SCHALLER et al., 1998). Dabei werden zunächst detaillierte chemische Informationen gewonnen. In einem weiteren Schritt werden die chemischen Daten so verarbeitet, dass die analytische Fragestellung gelöst werden kann (BOEKER, 2010 a).

Beim Messverfahren „Multigas-Sensorsystem“ soll dagegen die Erhebung detaillierter chemischer Daten als Zwischenschritt entfallen. Zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Arbeitsweisen von klassischer Analytik und Multigas-Sensorsystemen wird an dieser Stelle das Beispiel störender „Fehlgeruch“ beschrieben. In diesem Fall soll die Aufgabe gelöst werden, Materialproben mit Fehlgeruch zu erkennen, damit sie aussortiert werden können (BOEKER, 2010 a).

Beim Lösungsweg „klassisches laboranalytisches Messverfahren“ werden die Proben mit Fehlgeruch zur Ermittlung der Geruchsursachen chemisch analysiert. Dies erfordert aufwendige Verfahren. So ist neben einer leistungsfähigen Analytik auch eine humansensorische Bewertung notwendig. Beispielsweise kann für diese Aufgabe Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Kombination mit Olfaktometrie eingesetzt werden. Im Rahmen dieser Herangehensweise werden die zu analysierenden

Gasmischungen zunächst in einer Trennsäule per Gaschromatographie zeitlich aufgetrennt. Die einzelnen Komponenten der Gasmischung treten dann nacheinander am Trennsäulenende aus und werden parallel per Massenspektrometrie analysiert sowie von Probanden olfaktorisch beurteilt. Auf diese Weise wird einerseits die chemische Zusammensetzung der Gasmischung analysiert und andererseits werden die Gaskomponenten erkannt, die geruchsverursachend sind. Die Kenntnis über die geruchsaktiven Stoffe ermöglicht schließlich die Entwicklung eines vereinfachten Messverfahrens zum Auffinden der geruchsverursachenden Komponenten (BOEKER, 2010 a).

Beim Lösungsweg „Multigas-Sensorsystem“ werden Proben mit Normalgeruch und Proben mit Fehlgeruch durch ein Multigas-Sensorsystem vermessen. Im Idealfall unterscheidet sich das Signalmuster der Normalgeruchsproben von dem Signalmuster der Fehlgeruchsproben, so dass sich Probenklassen für Normalgeruchsproben und Fehlgeruchsproben bilden (BOEKER, 2010 a). Dieser Vorgang wird als „Trainieren“ des Chemosensor-Systems bezeichnet (SCHALLER et al., 1998).

Spätere Signalmuster, die sich bei der Vermessung weiterer Proben ergeben, können dann mit den typischen Signalmustern für Normalgeruch und Fehlgeruch verglichen werden. Im besten Fall ist so eine Identifizierung der Proben hinsichtlich Normalgeruch oder Fehlgeruch möglich, ohne – wie es beim ersten Lösungsweg notwendig gewesen wäre – detaillierte chemische Daten erheben zu müssen (BOEKER, 2010 a).

2.2.3 Sensortypen für Chemosensor-Systeme

Im Folgenden werden Sensoren beschrieben, die im Rahmen von Chemosensor-Systemen Verwendung finden.

Sensoren auf Basis von leitfähigen Polymeren

Die Sensoren auf Basis von leitfähigen Polymeren messen die elektrische Leitfähigkeit, die sich in Abhängigkeit der Interaktion von flüchtigen Komponenten und Analysematerial reversibel verändert (AMPUERO und BOSSET, 2003). Diese Sensorart hat Vorteile in der Breite der Selektivität und der hohen Empfindlichkeit. Als nachteilige Eigenschaft ist die hohe Querempfindlichkeit gegenüber Wasser zu nennen. Dadurch ist diese Art von

Sensoren für Geruchsmessungen nur eingeschränkt nutzbar (BLACKWOOD und JOSOWICZ, 1991).

Halbleitersensoren

Das Messsignal von Halbleitersensoren (Metal oxid semiconductors, MOS) basiert auf einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit (GRAMM, 2001). In der sensitiven Schicht der Metalloxidsensoren ist Sauerstoff gebunden, der mit dem Analytgas reagiert und so die Leitfähigkeit der Halbleiterschicht verändert. Über Elektroden wird die Leitfähigkeit gemessen. Nachteilig wirkt sich die starke Beanspruchung der sensitiven Schicht aus, wodurch es innerhalb kurzer Zeit neben Drifteffekten auch zur irreversiblen Zerstörung des Sensors kommen kann (MEIXNER und LAMPE, 1996; UWIRA, 1999).

Oberflächenwellensensoren

Beim Oberflächenwellensensoren (surface acoustic wave, SAW) wird durch eine hochfrequente Wechselspannung eine Schwingung auf der Oberfläche des Quarzkristalls erzeugt, die sich über die sensitive Schicht ausbreitet. Die Adsorption der Analytmoleküle bewirkt eine Veränderung der Schichteigenschaften, so dass sich die Frequenz verändert. Oberflächenwellensensoren haben eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Analytmolekülen. Die Schwäche der Oberflächenwellensensoren ist, dass bereits eine geringe Änderung der Viskosität der sensitiven Schicht - hervorgerufen durch Adsorption von Analytmolekülen oder Temperaturänderung - zu einer Beeinflussung der Messstabilität führen (BECKER, 1995).

Massensensitiver Sensor

Dieser Typ von Chemosensoren wird auch Quarz-Mikrobalance-Sensoren genannt (HAAS et al., 2008). Massensensitive Sensoren basieren auf dem physikalischen Grundmechanismus des inversen Piezoeffekts. Dazu wird ein Quarzkristall durch das Anlegen einer elektrischen Wechselspannung zum Schwingen mit einer bestimmten Eigenfrequenz angeregt. Eine spezielle sensitive Beschichtung des Schwingquarzes ermöglicht durch Adsorption die Aufnahme verschiedener Moleküle (LUCKLUM und HAUPTMANN, 2000).

Die Adsorption führt zu einer Massenerhöhung der Schwingquarze und folglich kommt es zu einer Verringerung der Schwingfrequenz. Diese Änderung wird vom System gemessen. Die Frequenzänderung folgt der Sauerbrey-Formel (HAAS et al., 2008). Diese Formel

beschreibt eine lineare Regression zwischen der Frequenzänderung und der Massenänderung (SAUERBREY, 1959).

Variierende Beschichtungen führen dazu, dass die Schwingquarze verschiedene Sensitivitäten aufweisen und unterschiedlich stark bei identischer Gaszusammensetzung reagieren. (HORNER, 1990).

In der vorliegenden Forschungsarbeit fiel die Wahl auf diesen Sensortyp, der im Kapitel 3.3 detaillierter beschrieben wird.

2.2.4 Verwendung von Chemosensor-Systemen zur Lebensmittelkontrolle

Chemosensor-Systeme wurden bisher nur in wenigen Projekten zur Futtermittelkontrolle erprobt (vgl. Kapitel 2.2.5). CAMPAGNOLI und DELL'ORTO (2013) geben zwar eine Übersicht zu möglichen Anwendungen von elektronischen Geruchsmessungen bei Futtermitteln, die dabei verwendete Literatur basiert jedoch zum überwiegenden Teil auf Untersuchungen im Lebensmittelbereich, da es umfangreichere Forschung zum Einsatz von Chemosensor-Systemen in der Lebensmittelkontrolle gibt.

In der Lebensmittelproduktion findet die Überwachung des Produktionsprozesses und der Produktqualität traditionell anhand von physiko-chemischen Messungen statt. Dabei werden unter anderem der pH-Wert gemessen, die Farbe beurteilt, die chemische Zusammensetzung des Produktes untersucht und Spektrometrie-Analysen durchgeführt (AMPUERO und BOSSET, 2003).

Die meisten Lebensmittel haben komplexe Aromen, die nur sehr schwer mit konventionellen Techniken wie Massenspektrometrie beschrieben werden können (PERIS und ESCUDER-GILABERT, 2009). Die übliche sensorische Prüfung durch die menschlichen Sinne ist ein zeit- und kostenaufwendiger Vorgang, da er nur von speziell ausgebildeten Experten ausgeübt werden kann (COLE et al., 2011). Die Ausbildung erfolgt nach einer speziellen Norm (DIN 10961:1996-08) zur „Schulung von Prüfpersonen für sensorische Prüfungen“ (ANONYMUS, 1996). Eine weitere Norm (DIN 10950:2012-10) definiert die Vorgehensweise bei der sensorischen Prüfung wie zum Beispiel die Methodik der sensorischen Prüfung, die Auswahl geeigneter Prüfverfahren, die Entnahme der Proben und die Bewertung auf einer Identitätsskala (ANONYMUS, 2012). Dennoch bleibt das Risiko bestehen, dass die Geruchswahrnehmung von Person zu Person unterschiedlich

ausfällt und damit eine subjektive Lebensmittelbewertung erfolgt. Deshalb besteht seitens der Lebensmittelbranche Interesse an Instrumenten, deren Messungen eine hohe Empfindlichkeit aufweisen und deren Ergebnisse mit den Daten aus den sensorischen Untersuchungen der Experten korrelieren (PERIS und ESCUDER-GILABERT, 2009).

PERIS und ESCUDER-GILABERT (2009) sehen in der Anwendung von Chemosensor-Systemen die Vorteile eines kostengünstigen, zeitsparenden sowie nicht zerstörenden Überwachungsinstruments und teilen die Anwendungsgebiete von Chemosensor-Systemen in der Lebensmittelanalyse in folgende Bereiche auf:

- Prozesskontrolle,
- Beurteilung der Echtheit,
- Bewertung der Frische,
- Ermittlung der Haltbarkeitsdauer.

PERIS und ESCUDER-GILABERT (2009) weisen darauf hin, dass umfangreiche Forschungsarbeiten hinsichtlich Sensortechnologie, Datenverarbeitung sowie Interpretation und Validation der Ergebnisse vor der Anwendung notwendig sind. Es folgt eine Auswahl bedeutender Untersuchungen zum Einsatz von Chemosensor-Systemen in der Lebensmittelproduktion.

Zur **Prozesskontrolle** wurden unter u. a. Untersuchungen zur Einteilung von Fermentationsstadien beim Weinmost (PINHEIRO et al., 2002), zur Überwachung des Verderbs bei der Schinkenreifung (GARCÍA et al., 2005), zur Abgrenzung von Milchsäurebakterien-Genotyp-Stämmen bei der Fermentation von Milch (MARILLEY et al., 2004), zur Einteilung der Geruchsintensität bei der Fermentation von Milch (GUTIÉRREZ-MÉNDEZ et al., 2008), zur Bewertung von Verderbsprozessen beim Rotwein (CYNKAR et al., 2007; BERNA et al., 2008), zur Überwachung des Entwässerungsprozesses von Tomaten (PANI et al., 2008), zur Kontrolle des Reifeprozesses von Mangos (LEBRUN, 2008) und zur Abschätzung der optimalen Fermentationszeit von schwarzem Tee (BHATTACHARYA et al., 2008) durchgeführt.

Experimente zur **Beurteilung der Echtheit** gab es u. a., um die Getränke Tequila, Whisky, Wodka und Rotwein voneinander zu unterscheiden und Rotweine einer Herkunftsregion zuzuordnen (RAGAZZO et al., 2001), Fälschungen italienischer Weine zu erkennen und zu quantifizieren (PENZA et al., 2004), spanische Weinarten zu klassifizieren (LOZANO

et al., 2007; ALEIXANDRE et al., 2008; LOZANO et al., 2006; MARTÍ et al., 2004), Fälschungen bei nativem Olivenöl festzustellen (CERRATO OLIVEROS et al., 2002), Olivenöl nach der Herkunftsregion zu unterscheiden (CERRATO OLIVEROS et al., 2005; COSIO et al., 2006), Orangensaft dem Herkunftsland zuzuordnen (STEINE et al., 2001), Emmentaler Käse hinsichtlich Herkunftsgebiet zu prüfen (PILLONEL et al., 2003), schweizerischen Honig auf den botanischen Ursprung des Honigs zu untersuchen (AMPUERO et al., 2004) und Balsamessig nach dem Alter zu klassifizieren (COCCHI et al., 2007).

Hinsichtlich **Ermittlung der Lebensmittel-Frische** wurden u. a. Untersuchungen zur Einschätzung der Lagerungsdauer von Kabeljau (DI NATALE, 2001), zur Klassifizierung des Verderbs von frischem Atlantik-Lachs bei verschiedenen Lagerungstemperaturen (DU et al., 2002), zur Bewertung der Frische von kalt geräuchertem Atlantik-Lachs (OLAFSDOTTIR et al., 2005), zur Einteilung des Verderbs von Alaska-Lachs bei variierenden Lagerungsbedingungen (CHANTARACHOTI et al., 2006), zur Untersuchung unterschiedlicher Lagerungszeiten von Barschfilet (KOREL et al., 2001), zur Vorhersage von Geruchsänderungen bei Muscheln (TOKUSOGLU und BALABAN, 2004), zur Vorhersage der Frische und Etablierung von Frischekategorien bei Eiern (DUTTA et al., 2003), zum Nachweis der Ranzigkeit bei Rinderfleisch (MC ELYEA et al., 2003) und zur Klassifizierung des Verderbs bei Rind- und Schafsfleisch (EL BARBRI et al., 2008) durchgeführt.

Zur **Ermittlung der Haltbarkeitsdauer** gab es u. a. Projekte, bei denen Reifestadien von Äpfeln eingeteilt und Qualitätsparameter bewertet wurden (BREZMES et al., 2001; HERRMANN et al., 2002), Reifestadien von Tomaten bewertet und Einteilungen nach Tomatensorten vorgenommen wurden (BERNA et al., 2004; HERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2006), Verderbsprozesse von Äpfeln untersucht wurden (SAEVELS et al., 2004), bei denen die Qualitätsparameter von Mandarinen unter verschiedenen Behandlungsverfahren vorhergesagt werden sollten (HERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2007), bei denen die Haltbarkeitsdauer von Tomaten unter zwei verschiedenen Lagerungsbedingungen eingeschätzt werden sollten (HERNÁNDEZ-GÓMEZ et al., 2008), Sortenunterschiede von Pfirsichen hinsichtlich Reifeverhalten bewertet wurden (BENEDETTI et al., 2008), Grenzwerte für die Käselagerung unter verschiedenen Umgebungstemperaturen festgesetzt wurden (BENEDETTI et al., 2005), das Bakterienwachstum in der Milch und die Beziehung zur Haltbarkeitsdauer untersucht wurden (LABRECHE et al., 2005) und der

Einfluss von Sauerstoff auf Olivenöl unter verschiedenen Lagerungsbedingungen bestimmt wurde (COSIO et al., 2007).

Außerdem gab es Untersuchungen zur Kontrolle von Getreide. Beispiele sind u. a. bei OLSSON et al. (2002), FALASCONI et al. (2005), PAOLESSE et al. (2006), PRESICCE et al. (2006), BALASUBRAMANIAN et al. (2007), CAMPAGNOLI et al. (2011) und EIFLER et al. (2011) zu finden.

GOBBI et al. (2011) haben im Labor (Petrischalen) Kulturen mit Mais angesetzt. Die Maisproben wurden teilweise mit Fusarium-Sporen geimpft. Als Referenz dienten sterilisierte Maisproben. Unter Verwendung eines Chemosensor-Systems mit Halbleitersensoren konnte eine Einteilung hinsichtlich niedrigem und hohem Pilzbesatz erreicht werden.

CHELI et al. (2009) haben Maisproben (Maismehl) auf die Kontamination mit Aflatoxinen untersucht. Mit einem Halbleitersensor-basierten Chemosensor-System war es grundsätzlich möglich, die belasteten und unbelasteten Proben zu unterscheiden.

Diese Arbeiten zeigen potentielle Anwendungen von Chemosensor-Systemen für die Futtermittelbewertung auf, da Getreide sowohl für die menschliche als auch für die tierische Ernährung verwendet wird.

2.2.5 Chemosensor-Systeme zur Silagebewertung bei anderen Autoren

DIETRICH et al. (2002) haben erstmalig Untersuchungen durchgeführt, in denen sie eine elektronische Nase zur Klassifizierung von Grassilagen eingesetzt haben. Ziel dieser Experimente war es, die Einsatzmöglichkeiten der elektronischen Nase als ein kontinuierliches und objektives Messverfahren zu untersuchen. DIETRICH et al. (2002) verwendeten sowohl Schwingquarzsensoren als auch Metalloxidsensoren. Die ermittelten Rohdaten wurden mittels einer Hauptkomponentenanalyse aufbereitet und in einem zweidimensionalen Diagramm abgebildet. Sich ähnelnde Proben liegen dann in Form von Punktwolken nah beieinander. In diesen Experimenten wurden 21 Grassilagen der Güteklasse 1 bis 3 des DLG-Schemas von Weißbach und Honig je dreifach vermessen. Während zwischen den Güteklassen 1 (sehr gut) und 3 (verbesserungsbedürftig) eine Trennung erzielt wurde, kam es bei der Güteklasse 2 zu Überlappungen mit der Güteklassen 1, so dass hier keine deutliche Trennung erreicht wurde. Die Ergebnisse

zeigten, dass es mit diesem System im Einzelfall möglich ist, Grassilagen nach Güteklassen zu unterscheiden. DIETRICH et al. (2002) weisen darauf hin, dass ein breiteres Probensortiment verwendet werden sollte, um dieses Ergebnis zu bestätigen.

GIBAUD et al. (2003) haben mit dem modularen Sensorsystem „Moses 2“ der Firma Lennartz Eletronic (Tübingen) gearbeitet, um ungetrocknete Grassilagen zu untersuchen. Dieses System basiert auf jeweils 8 Schwingquarz- und Metalloxidsensoren.

Die Schwingquarzsensoren haben eine Beschichtung aus verschiedenen Polymeren, an denen unterschiedliche Substanzen reversibel adsorbieren. Die daraus resultierende Massenänderung bewirkt eine messbare Änderung in der Frequenz der Schwingquarze. Tendenziell reagieren Schwingquarzsensoren insbesondere auf größere organische Moleküle.

Die Metalloxidsensoren reagieren auf kleine anorganische Moleküle, die eine oxidierende oder reduzierende Wirkung besitzen. Das Funktionsprinzip besteht darin, dass sich durch Redoxreaktionen an der Sensoroberfläche die Leitfähigkeit ändert, so dass eine Signalwirkung erzeugt wird. GIBAUD et al. (2003) verwendeten für ihre Untersuchungen tiefgefrorene Grassilagen mit variierenden Trockenmassegehalten, die auf Praxisbetrieben gesammelt wurden.

Die Untersuchungen dienten nicht dazu, einzelne Stoffe zu bestimmen, sondern einen Gaskomplex zu erfassen. Nach Durchführung einer Hauptkomponentenanalyse konnte eine Differenzierung der Silageproben in schlecht und gut konservierte Grassilagen erreicht werden. Es zeigte sich, dass der Wassergehalt der Silageproben für die Messungen ohne Bedeutung war (GIBAUD et al., 2003).

MASOERO et al. (2007) haben unter anderem auch an einem Chemosensor-System gearbeitet, um Silagen zu untersuchen. Sie haben jedoch keine konkreten Ergebnisse zur Klassifizierung der Silagen veröffentlicht.

2.2.6 Messunsicherheit von Chemosensor-Systemen

Multigas-Messsysteme werden in erster Linie zur Klassifikation von Gasmischungen eingesetzt. Für die Bildung von Klassen müssen die Unterschiede und Ähnlichkeiten der Gasmischungen festgestellt werden (BOEKER, 2010 a). Speziell natürliche Produkte haben jedoch die Besonderheit, dass selbst dann, wenn eine Klassifizierung mit einem

Multigas-Sensorsystem möglich ist, oft eine erhebliche Variabilität innerhalb der Klasse vorhanden ist. Vor diesem Hintergrund ist es notwendig, dass die Experimente an natürlichen Produkten auf einem großen Probenumfang basieren müssen. Viele in der Literatur beschriebene Experimente sollten im Probenumfang erweitert werden, damit die Klassifizierung bei der natürlicherweise vorkommenden Variabilität untersucht werden kann (AMPUERO und BOSSET, 2003).

Grundsätzlich können in den zu untersuchenden Proben viele Gaskomponenten vorhanden sein, deren Konzentration für das zu untersuchende Merkmal nicht relevant ist. Daraus ergibt sich das Risiko, dass diese Begleitgase die Messsignale beeinflussen oder gar dominieren (BOEKER, 2010 b).

Folglich besteht das Risiko, dass Klassen gebildet werden, obwohl sich die Proben in ihren relevanten Eigenschaften nicht unterscheiden. Während beispielsweise ein Fehlgeruch auf einem oder einigen Geruchsstoffen zurückzuführen ist, beruht die Klassifizierung auf der Gesamtheit der vom Messsystem erfassten ausgasenden Komponenten. Die beiden Probenklassen müssen nicht in jedem Fall durch den Fehlgeruch resultieren, da auch Unregelmäßigkeiten beim Herstellungsprozess oder eine unterschiedliche Vorgeschichte für die Unterschiede verantwortlich sein können. So kann eine zeitlich variierende Lagerung Grund sein, dass bestimmte Komponenten in einem Teil der Proben bereits ausgegast sind, in dem anderen Teil dagegen noch ausgasen (BOEKER, 2010 a). Die Konzentration von Geruchsstoffen weist nämlich eine hohe Fluktation auf, so dass sich die Konzentrationen schnell und unregelmäßig verändern können (NIMSUK und NAKAMOTO, 2007).

Ein weiteres potentiell Risiko besteht darin, dass auch bei in ihrer Zusammensetzung abweichenden Gasmischungen quasi „zufällig“ ein identisches Signalmuster erzeugt werden kann. Dies ist auf zweierlei Wegen möglich. Erstens kann es sein, dass die abweichenden Gaskomponenten mit den verwendeten Gassensoren nicht erfasst werden. Zweitens können identische Sensorsignale durch wechselwirkungsähnliche Gase verursacht werden (BOEKER, 2010 a).

Außerdem beruht die Klassifizierung nicht ausschließlich auf den Eigenschaften der Probe. Neben der Probe spielen auch die Messeigenschaften des Messsystems eine Rolle (BOEKER, 2010 a). Die Eigenschaften von Chemosensor-Systemen variieren in

Abhängigkeit der verwendeten Bestandteile wie Sensoren, Signalverarbeitung und Mustererkennung (GARDNER und BARTLETT, 1996).

Grundsätzlich kann die Verwendung zweier Messsysteme für eine Fehlklassifizierung verantwortlich sein. Daneben können sich aber auch die Messeigenschaften ein und desselben Messsystems über die Zeit verändern. Diese als „Drift“ oder „Alterung“ bezeichneten Veränderungen kommen häufig bei Gassensoren vor und schließen damit den Ersatz von Gassensoren innerhalb eines laufenden Versuchs aus (BOEKER, 2010 a).

Eine weitere Unsicherheit der technisch-sensorischen Geruchsmessung besteht in der Ermittlung geeigneter Referenzgrößen. Als Referenz wird häufig die durch Probanden durchgeführte Olfaktometrie verwendet, die aber selbst wiederum z. B. von der Auswahl der Probanden beeinflusst wird. Folglich wird ein genau messendes Messsystem mit einer Messmethode kalibriert, deren Genauigkeit zur Wahrnehmung des Geruchseindrucks gering ist (BOEKER und HAAS, 2007).

3 Material und Methode

3.1 Herstellung der Versuchsvarianten

Als Substrat für die Silagevarianten wurde Mais und Feldgras verwendet. Beide wurden in Abstimmung auf die geplanten Experimente auf dem Versuchsgut Frankenforst angebaut. Zur Kultur wurden homogene Flächen verwendet, die ein möglichst gleichmäßiges Reifen des Maises und ein gleichmäßiges Anwelken des Grases gewährleisten. Dieses sollte vor allem für das Abtrocknen der Mais- bzw. Graspflanzen eine besondere Bedeutung haben. Der Trockenmasse-Gehalt wurde beim Mais im Trockenschrank bestimmt. Da dieser Trocknungsvorgang nach 16 Stunden abgeschlossen sein kann, konnte so an einem Tag die Maisprobe genommen werden und - im Falle eines geeigneten Trockenmassegehalts - am folgenden Tag geerntet werden. Der Trockenmasse-Gehalt verändert sich in dem für die Trockenschrank-Methode benötigten Zeitraum nur sehr geringfügig, da die Maispflanze bis zur Bergung mit der Wurzel – die die Wasserversorgung sicherstellt – verbunden bleibt. Anders sieht der Trocknungsprozess beim Gras aus. Hier wird das Gras von der Wurzel getrennt und es erfolgt der Prozess des Anwelkens, bevor die Bergung erfolgt. Dadurch kann der Trocknungsprozess in Abhängigkeit vom aufstehenden Bestand, der Wind- und Temperaturverhältnisse sowie der Strahlungsintensität sehr schnell voranschreiten. In diesem Fall wurde der Trockenmassegehalt nach der Wringprobe (vgl. Tabelle 6) und der Mikrowellenmethode bewertet. Die Mikrowellenmethode wird wie folgt durchgeführt (ANONYMUS, 2006):

Ausstattung: Mikrowelle; Waage, mindestens auf 1 g genau; Wasserglas; Schale oder Teller; Taschenrechner. Vorgehensweise:

1. Repräsentative Proben von mindestens fünf Stellen nehmen, vermischen und zerkleinern. Davon ca. 50 g einwiegen.
2. Halb volles Wasserglas in die Mikrowelle zur Vermeidung der Brandgefahr stellen.
3. Zum Trocknen der Probe max. 200 Watt benutzen, fünfminütiges Trocknungsintervall so lange nutzen, bis keine Gewichtsveränderung mehr eintritt.
4. Bei TM-Werten < 35 % dauert das ca. 30 Minuten, bei ca. 50 % TM ca. 15 Minuten.
5. Das Endgewicht des Futters durch das Einwaagegewicht teilen und mal Hundert nehmen; Ergebnis: TM-Gehalt in %.

Tabelle 6: Wringprobe zur Bestimmung des Trockenmassegehalts (WEIB, 2005)

Saftaustritt	TM-Gehalt
Starker Saftaustritt schon bei leichtem Händedruck	< 20 %
Starker Saftaustritt bei kräftigem Händedruck	25 %
Beim Wringen Saftaustritt zwischen den Fingern, Hände werden nass	30 %
Beim Wringen kein Saftaustritt zwischen den Fingern, Hände werden noch feucht	35 %
Nach dem Wringen glänzen die Hände noch	40 %
Nach dem Wringen nur noch schwaches Feuchtegefühl auf den Händen	45 %
Hände bleiben vollständig trocken	> 45 %

Für die Untersuchungen mit Silage wurden verschiedene Varianten angelegt (vgl. Tabelle 7). Zum einen unterscheiden sich die Varianten hinsichtlich der theoretischen Häcksel- bzw. Schnittlänge. Beim Mais wurde Material mit 10 und 21 mm theoretischer Häcksellänge verwendet; beim Feldgras wurde geschnittenes sowie unzerkleinertes Material verwendet. Zur Ermittlung der Partikelgrößenverteilung bei den Maissilagen wurden Siebtürme verwendet. Für die Siebturmfraktionierung wurden die Proben vor dem Sieben vorgetrocknet (vgl. LEURS et al., 2004; LEURS, 2005). Die Einteilung der Größenklassen ist der Tabelle 17 im Anhang zu entnehmen.

Außerdem unterscheiden sich die Varianten im angestrebten Trockenmasse-Gehalt. Sowohl beim Mais als auch beim Feldgras wurden 30 % und 40 % als Zielwert für den Trockenmasse-Gehalt festgelegt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind diese Varianten im weiteren Verlauf der Arbeit mit den Zielwerten 30 % und 40 % bezeichnet, obwohl der tatsächliche Trockenmasse-Gehalt teils abwich.

Zur Erzeugung unterschiedlicher Lagerungsdichten wurde mit einem Druck von 0,1 MPa und 0,2 MPa verdichtet. Die Silagen wurden aus den Tonnen entnommen und aerob gelagert, um aeroben Verderb herbeizuführen. Zur Staffelung der aeroben Lagerungsdauer wurde direkt beim Öffnen sowie 2, 4, 6 und 8 Tage nach dem Öffnen Material entnommen.

Tabelle 7: Die Silagevarianten im Überblick

Parameter	Einheit	Mais	Feldgras
Theoretische Häcksel- bzw. Schnittlänge	mm	10 (Kurzschnitt) 21 (Langschnitt)	Langschnitt Unzerkleinert
Trockenmasse-Gehalt	%	30; 40	30; 40
Verdichtungsdruck	MPa	0,2; 0,1	0,2; 0,1
Tage mit Sauerstoffeinfluss	d	0, 2, 4, 6, 8	0, 2, 4, 6, 8

3.1.1 Kleinsilo

Zur Realisierung der verschiedenen Varianten wurde das Material in Anlehnung an LEURS (2005) in Deckelfässern verdichtet. Dazu wurde eine Konstruktion verwendet, die auf den Zinken des Gabelstaplers lagert und die mit Gewichten beschwert worden ist. Die Konstruktion hatte einen Stempel, der in die Fässer drückte.



Abbildung 4: Silageverdichtung im Kleinsilo mittels Gabelstapler

Geteilte Unterlegplatten in verschiedenen Größen dienten dazu, das Gewicht über den gesamten Durchmesser des Fasses, dessen Öffnung schmaler als der Fassbauch war, auf

das Siliergut zu bringen. Zur Herstellung einer homogenen Lagerungsdichte wurde das Siliermaterial in dünnen Schichten (ca. 25 cm) in das Fass gefüllt und dann mit einem Gewicht von 1800 kg (entspricht 0,1 MPa Verdichtungsdruck) beziehungsweise 3600 kg (entspricht 0,2 MPa Verdichtungsdruck) verdichtet. Dieser Vorgang wurde bis zur vollständigen Füllung wiederholt und anschließend wurde das Fass luftdicht verschlossen. Danach folgte eine anaerobe Lagerung über mindestens 90 Tage.

Zur Herbeiführung des aeroben Verderbs wurde die Silage aus den drei Fässern der gleichen Variante entnommen und zur Homogenisierung durchmischt. Danach wurde die Silage in einem Haufen mit einer Grundfläche von 3 m x 3 m gelagert. Am Öffnungstag und in einem Zwei-Tage-Intervall (Tag 2, Tag 4, Tag 6 und Tag 8 nach der Öffnung) wurden Silageproben für die Messungen mit dem Chemosensor-System und für die Parallelversuche genommen. Die Silageproben für die Messungen mit dem Chemosensor-System (ca. 1,0 kg) und für die Fütterungsversuche (1,5 bis 2,0 kg) wurden in einer Einkammer-Vakuumaschine (MAX-F 46, Helmut Boss Verpackungsmaschinen KG, Bad Homburg) in Polyethylen-Beutel (170 µm, 400 mm x 600 mm, Innovapac GmbH, Durach) verpackt. Die vakuumverpackten Silageproben wurden in einem dunklen, trockenen und kühlen Raum (ca. 15 °C) bis zur Untersuchung gelagert (vgl. GERLACH et al., 2013; GERLACH et al., 2014). Je Silagevariante (d.h. je aeroben Lagerungstag) wurden drei Silageproben mit dem Chemosensor-System untersucht.

3.1.2 Silierglas

Für die Vorversuche und zur Charakterisierung des in den Kleinsilos verwendeten Substrates wurden Silagen in 1,5 l - Glasgefäßen hergestellt. Dies erfolgte in Anlehnung an die „DLG-Richtlinien für die Prüfung von Siliermitteln auf DLG-Gütezeichen-Fähigkeit“ (vgl. DLG, 2000). Während ein Teil der Gläser unbehandelt blieb und die darin befindlichen Silagen ohne Sauerstoffstress mit dem Chemosensor-System untersucht wurden, hatten die anderen Gläser verschließbare Öffnungen zur gezielten Anwendung von Sauerstoffstress. Diese Öffnungen befanden sich jeweils im Boden und im Deckel der Gläser. Durch Entfernen der darin befindlichen Gummistopfen wurde am 28. und 42. Tag für jeweils 24 h die Sauerstoffzufuhr ermöglicht. Nach 49 Tagen wurden die so behandelten Silagen in Plastikbehälter umgefüllt, die ebenfalls im Boden und im Deckel je eine Öffnung hatten. Diese Behälter wurden zur Vermeidung von Wärmeverlusten mittels

Styroporboxen gedämmt und es erfolgte eine regelmäßige Erfassung der Temperatur. Im Rahmen der eintretenden Nacherwärmung kam es zu einem Temperaturanstieg. Die nacherwärmten Proben wurden für die Chemosensor-Messungen verwendet, sobald der festgelegte Grenzwert von 3,0 K gegenüber der Umgebungstemperatur überschritten wurde.

Zusätzlich konnte so die aerobe Stabilität gemäß den DLG-Richtlinien ermittelt werden. Für die Bestimmung der aeroben Stabilität ist entscheidend, wie viel Zeit vergeht, bis sich die Silage 3,0 K gegenüber der Umgebungstemperatur erwärmt hatte. Diese Zeit ist die Kennzahl, wie resistent die Silage gegenüber Sauerstoffeinfluss ist. Die Qualität der um 3,0 K nacherwärmten Silagen wurde jeweils nach dem DLG-Sinnschlüssel bewertet.

3.2 Versuchsaufbau

Zur Methodenfindung hinsichtlich Entnahme der Silagegase wurden zunächst drei mögliche Lösungswege geprüft.

Methode 1: Eine Saugglocke wird an der Anschnittsfläche oder an einer anderen Oberfläche des Silostocks angesetzt. Die Konstruktion ist so auszuführen, dass zwischen Saugglocke und Anschnittsfläche keine Öffnungen verbleiben, durch die Umgebungsluft angesaugt werden könnte.

Methode 2: Die Entnahme des Silagegases erfolgt durch eine hohle Lanze, die im vorderen Bereich perforiert ist und in die Silage gestochen wird.

Methode 3: Eine definierte Menge Silage wird in ein Probegefäß gegeben. Ein Teil des Silagegases wird zur Messung abgesaugt und durch vorgereinigte Luft ersetzt.

Die Entscheidung fiel auf die Methode 3.

3.2.1 Versuchsaufbau mit Gasaufbereitung

Der Versuchsaufbau mit Gasaufbereitung wird im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit auch „altes Messsystem“ genannt, da das Messsystem komplett überarbeitet wurde. Mit dem „alten Messsystem“ wurden alle Maisvarianten im Hauptversuch gemessen. Die

Umstellung auf das in Kapitel 3.2.2 beschriebene „neue Messsystem“ erfolgte dann mit dem Wechsel zu den Grassilage-Messungen.

Die wesentlichen Komponenten des Versuchsaufbaus – wie er in Abbildung 5 zu sehen ist – sind der Aktivkohlefilter, das Probeglas, die Gasaufbereitung, die Pumpe und das eigentliche Chemosensor-System.

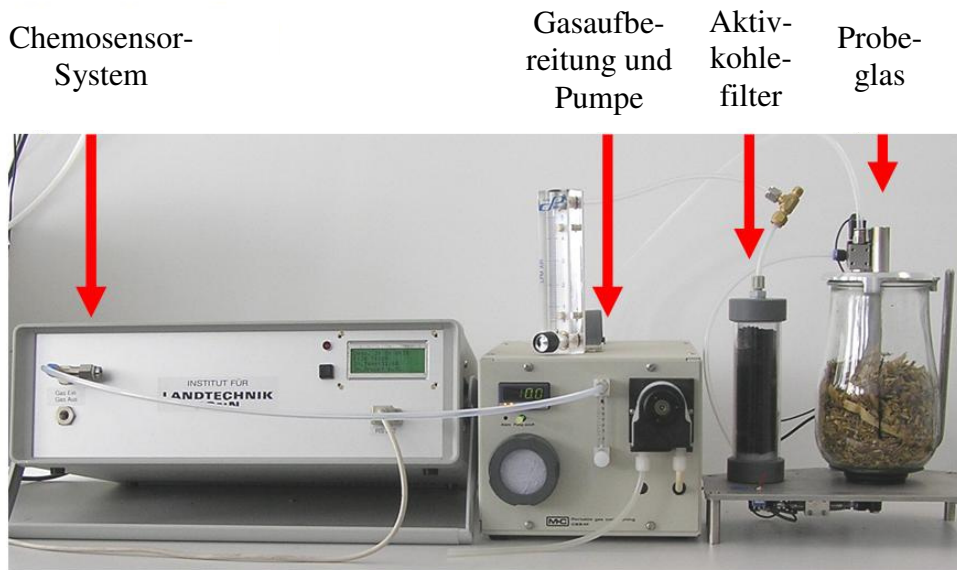


Abbildung 5: Versuchsaufbau

Für den eigentlichen Messprozess wird Luft durch den Aktivkohlefilter und das Probeglas gesaugt. Im Aktivkohlefilter wird die Luft gereinigt, um einen Einfluss der Umgebungsluft auf das Signalmuster – und damit auf das Messergebnis – auszuschließen. Die gereinigte Luft (Nullluft) wird danach im Probeglas mit dem Silagegas angereichert. Die mit flüchtigen Silagestoffen angereicherte Luft (Silagegas) wird anschließend in der Gasaufbereitung auf 10 °C abgekühlt. Zum Vergleich dazu beträgt die Temperatur der Luft, die auf die Sensoren geleitet wird, mindestens 20 °C. Durch die Temperaturreduzierung und spätere Temperaturerhöhung der Luft wird die Bildung von Kondensat auf den Sensoren und damit eine Beeinflussung der Messung verhindert. Anschließend fördert die Pumpe das Silagegas zum Chemosensor-System.

Beim Versuchsaufbau wurde darauf geachtet, dass dem Chemosensor-System wahlweise Silagegas oder Nullluft zugeführt werden kann. Auf diese Weise kann der gesamte

Versuchsaufbau - mit Ausnahme des Probeglasses, das separat gespült wird - einschließlich der Sensoren gespült werden. Zur Beschleunigung der Reinigung wurde eine zweite Pumpe eingesetzt, mit der die Gasaufbereitung – die sich als besonders anfällig für Verunreinigungen erwiesen hatte – separat mit hohen Durchflussmengen gespült werden konnte.

Das Chemosensorsystem benötigt in den verschiedenen Messphasen unterschiedliche Durchflussmengen. Gleichzeitig förderte die Pumpe über alle Messphasen hinweg die gleiche Durchflussmenge, so dass überschüssiges Silagegas zwischen Pumpe und Chemosensorsystem über ein Überdruckventil entwich und damit für die Messungen nicht zur Verfügung stand. Angesichts der Tatsache, dass das Silagegas in der Silageprobe nur begrenzt vorhanden ist, kam es schnell zu einer Ausschöpfung des Silagegas-Vorkommens.

Bei einer verbesserten Variante des Versuchsaufbaus konnte die Gasverwertung durch Einbau eines weiteren Überdruckventils und einer Rückfuhrleitung wesentlich effizienter gestaltet werden (siehe Abbildung 6).

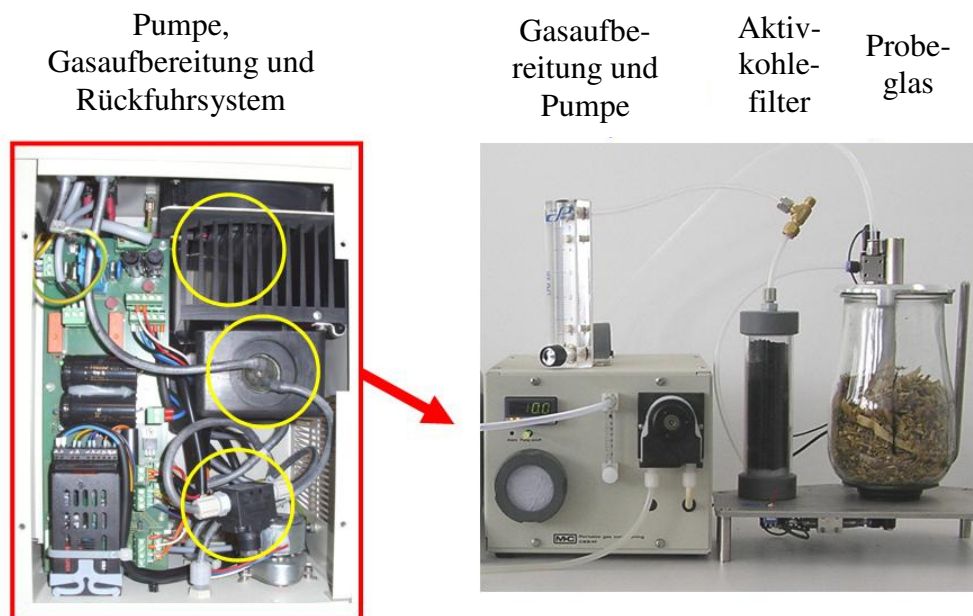


Abbildung 6: Detailfoto Gasaufbereitung und Pumpe

Überschüssiges Silagegas konnte so nach Durchlaufen der Pumpe über ein Überdruckventil in die Rückführleitung entweichen und wurde wieder vor der Pumpe in das System eingespeist.

Obwohl die Rückführleitung möglichst kurz gehalten wurde, musste mit dieser Veränderung der Nachteil in Kauf genommen werden, dass Stoffe durch das Rückfuhrsystem – welches einen Kreislauf darstellt – länger im Versuchsaufbau verbleiben. Dadurch bedingt war bei jedem Probenwechsel eine längere Spülzeit erforderlich.

3.2.2 Versuchsaufbau ohne Gasaufbereitung

Der Versuchsaufbau ohne Gasaufbereitung stellt hohe Anforderungen an das Messsystem. Bei diesem Versuchsaufbau wird das Silagegas nicht auf 10 °C gekühlt und es besteht das potentielle Risiko, dass die Messung durch Kondenswasser beeinflusst wird. Dank eines neu konzipierten Messsystems konnten die Anforderungen bei den eigenen Untersuchungen erfüllt werden. Deshalb wird dieser Versuchsaufbau im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit als „neues Messsystem“ bezeichnet (vgl. Kapitel 3.2.1).

Eine effiziente Verwertung des Silagegases wird erreicht, indem in Phasen mit geringem Gasbedarf nur eine Pumpe in Betrieb ist und in Phasen mit hohem Gasbedarf eine Zusatzpumpe angesteuert wird, mit deren Hilfe die benötigte Menge Silagegas aus der Probe entnommen werden kann.

Bei diesem Versuchsaufbau entfallen zusammen mit der Gasaufbereitung auch die Risiken von Verschleppungen im Rückfuhrsystem und Verunreinigungen in der Gasaufbereitung. Das ermöglicht einen zügigen Probenwechsel ohne lange Spülzeiten.

3.3 Funktionsweise des Chemosensor-Systems

Im Rahmen der Untersuchungen wurde mit dem Chemosensor-System „OdourVector“ der Firma Altrasens, Bonn, gearbeitet. Dieses basiert auf Schwingquarzsensoren der Firma „five technologies GmbH“, die prädestiniert sind, Geruchsmoleküle zu adsorbieren. Eine einführende Beschreibung zu solchen „Massensensitiven Sensoren“ befindet sich im Kapitel 2.2.3.

Das Messsystem hat eine Anreicherungseinheit zur Steigerung der Gesamtempfindlichkeit. In dieser werden die Gaskomponenten zunächst auf einem gekühlten Adsorbermaterial gesammelt und danach durch schnelles Aufheizen in hochkonzentrierter Form wieder freigesetzt. So können viele charakterische Geruchsstoffe schon unterhalb der Geruchsschwelle gemessen werden (BOEKER et al., 2003).

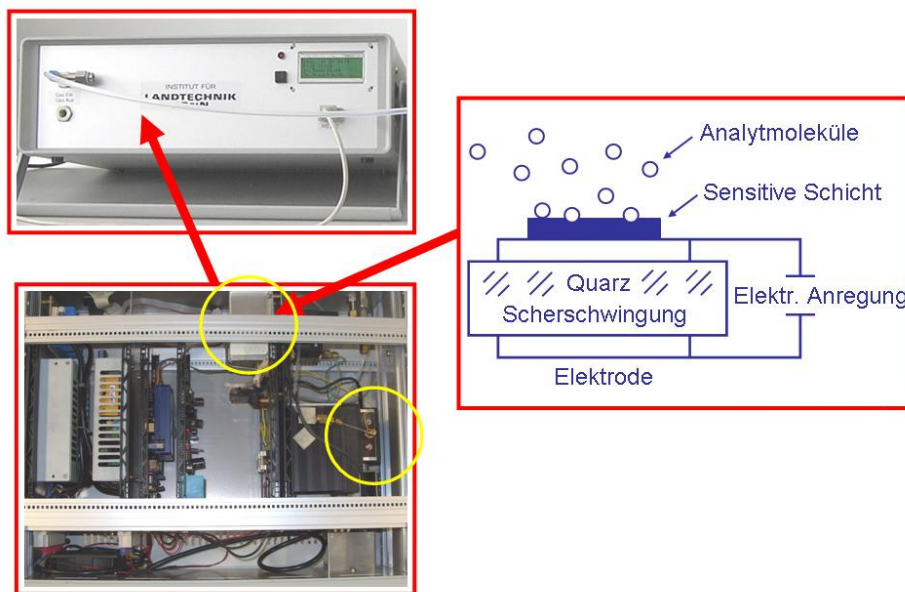


Abbildung 7: Sensorarray und Anreicherungseinheit

Genauer beschrieben werden die Analytmoleküle in der Anreicherungseinheit zurückgehalten und demzufolge gibt es in der Nähe der Schwingquarz-Sensoren kaum Moleküle, die sich an diese anlagern könnten. Die Folge ist, dass die Quarze eine geringe Masse haben und dadurch mit einer hohen Frequenz schwingen, die messbar ist (vgl. Abbildung 8).

Anschließend kommen bis zu drei Heizphasen, die eine Auftrennung in leicht-, mittel- und schwerflüchtige Verbindungen ermöglichen. In den Heizphasen wird die

Anreicherungseinheit aufgeheizt, so dass die Analytmoleküle, die zunächst adsorbiert wurden, desorbiert werden. Gleichzeitig wird die Durchflussmenge reduziert, so dass die Analytmoleküle in aufkonzentrierter Form zu den Sensoren gespült werden. Diese Analytmoleküle lagern sich nun in Abhängigkeit von ihrem Aufbau an die sensitive Schicht der Sensoren an und bewirken somit eine Massenerhöhung. Diese Massenerhöhung hat zur Folge, dass der Quarz mit einer geringeren Frequenz schwingt.

Entscheidend ist nun die Frequenz-Differenz des freischwingenden Quarzes gegenüber dem belagerten Quarz. Diese Differenz stellt das eigentliche Signal dar, das zu verwerten ist.

Die unterschiedliche Beschichtung der Schwingquarze bewirkt, dass sich die Moleküle in Abhängigkeit von Ihrem Aufbau unterschiedlich stark an die sechs Sensoren anlagern.

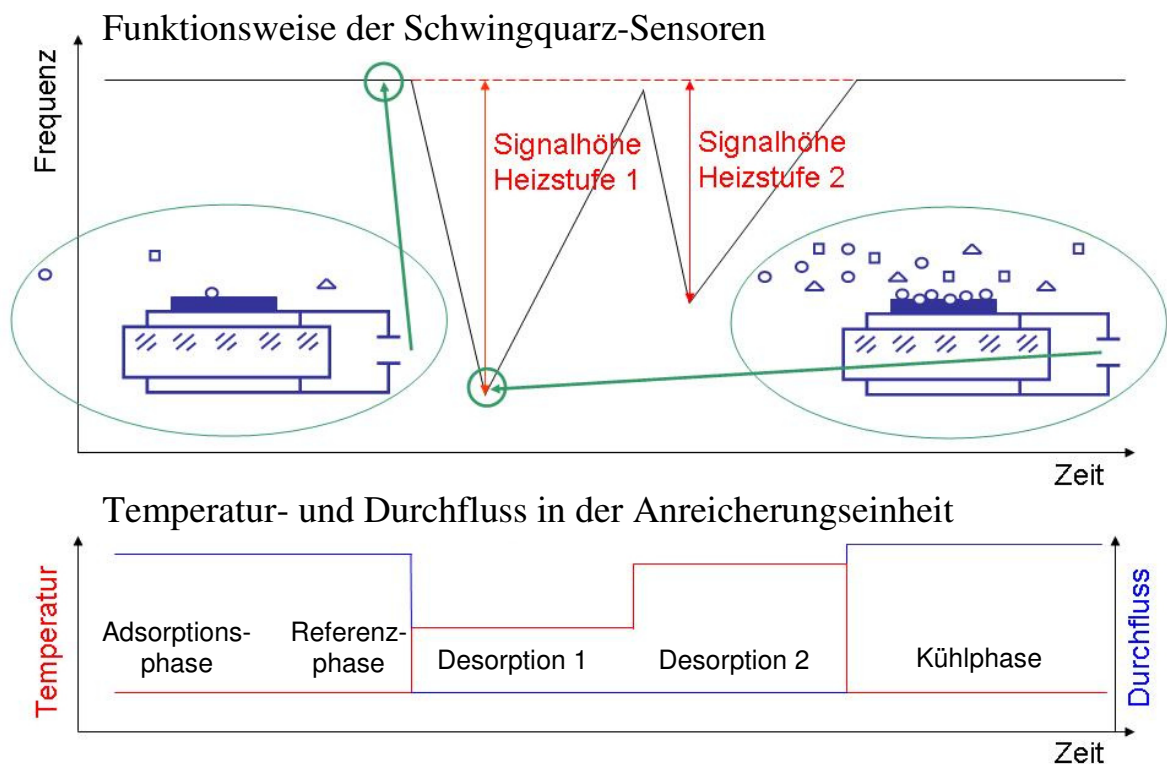


Abbildung 8: Funktionsweise der Messung mittels Schwingquarz-Sensoren

Durch den unterschiedlich starken Schwingfrequenzabfall der 6 Sensoren ergibt sich ein bestimmtes Muster. Dieses ist im Idealfall bei einer guten Silage ein anderes als bei einer schlechten.

Das Muster ist auch davon abhängig, wie die Parameter (Zeit, Temperatur, Durchflussmenge) in den einzelnen Phasen gewählt werden. Ist zum Beispiel die Heizphase 1 zeitlich zu kurz, werden in der Heizstufe 2 Stoffe gemessen, die eigentlich in der Heizstufe 1 gemessen werden sollten. Umgekehrt können in einer unnötig langen Heizstufe 1 Stoffe zu den Sensoren gespült werden, die eigentlich erst in Heizstufe 2 desorbiert werden sollten.

Die optimale Parameterwahl ist im Silagebereich mit einer besonderen Schwierigkeit verbunden: Messungen können nicht an exakt derselben Silage wiederholt werden, da sich der Status quo aufgrund von biologischen Prozessen in der Silage weder über einen mittelfristigen Zeitraum festhalten noch rekonstruieren lässt. Alternativ zu den Silagemessungen wurden deshalb auch Messungen mit Reinsäure durchgeführt.

3.4 Experimente mit Reinsäure und Silage

3.4.1 Messungen mit Reinsäure

Vor den eigentlichen Messungen mit Silage wurden Versuche mit Reinsäure durchgeführt. Die Auswahl geeigneter Reinsäuren erfolgte unter Berücksichtigung von Literaturangaben (vgl. KIBE und KASUYA, 1979; CHERNEY und CHERNEY, 2003; KRIZSAN et al. 2006; CHMELOVA et al., 2009; WEIß et al., 2009) und des jeweiligen Dampfdrucks der Säuren, der mit Hilfe der Antoine-Parameter berechnet wurde (vgl. Anhang). Die Messungen mit Reinsäuren ließen sich – im Gegensatz zu den Messungen mit Silage – auch nach längerer Zeit reproduzieren. Diese Reproduzierbarkeit ermöglicht eine Überprüfung der Sensor-Konstanz über einen längeren Zeitraum hinweg. Lässt zum Beispiel die Empfindlichkeit des einen Sensors im Vergleich zu den anderen Sensoren stark nach, so kann es zu einer Musteränderung kommen. Die Ursache ist dann nicht eine andere Gaszusammensetzung, sondern ein verändertes Signalverhalten der Sensoren.

Eine für das Silageprojekt modifizierte Gasmischanlage ermöglichte es, die Reinsäuren bei einer bestimmten Temperatur zu verflüchtigen und mit einer bestimmten Menge an Luft zu mischen. Vor der Messung mit dem Chemosensor-System wurde die Konzentration mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) gemessen. Erstens konnte so überprüft werden, ob die Konzentration des Gasgemisches für die Sensoren im tolerierbaren Bereich ist, so

dass die Sensoren keinen Schaden nahmen. Zweitens konnte auf diese Weise die Genauigkeit der Gasmischanlage kontrolliert werden. Auf diesem Weg wurde sichergestellt, dass die Überprüfung auf Konstanz der Sensoren immer mit der gleichen Mischkonzentration durchgeführt wurde.

Ein weiterer wichtiger Aspekt der Reinsäuremessungen lag in der Optimierung der Systemeinstellungen. In der Silage kommen die bedeutenden Säuren nur in Kombination mit anderen Stoffen und mit wechselnden Anteilen vor. Die Messungen mit Reinsäure ermöglichten eine Konzentration der Untersuchung auf die qualitätsbestimmenden Stoffe. So konnte zum Beispiel in einer Messreihe untersucht werden, welche Adsorbtemperatur mindestens notwendig ist, um eine maximale Signalstärke für die Essigsäure zu erhalten.

Außerdem wurden Messungen mit Milchsäure, Buttersäure, Ameisensäure und n-Butanol durchgeführt.

3.4.2 Messungen mit Silage

Im Rahmen der Vorversuche wurden Untersuchungen mit Silage zur Festlegung des Versuchsaufbaus und der methodischen Vorgehensweise durchgeführt. Für wichtige Fragestellungen – wie der Einfluss des Trockenmassegehalts und der Vakuumverpackungen auf die Signale – wurden separate Messungen durchgeführt, von denen die bedeutendsten im Ergebnisteil genauer dargestellt sind.

Für die Hauptversuche wurden verschiedene Silagevarianten gemessen, die sich hinsichtlich Substrat, Trockenmassegehalt, Häcksellänge, Lagerungsdichte und Verderbsdauer unterschieden. Eine Übersicht der verschiedenen Varianten ist in Tabelle 7 zu sehen.

Je Variante und Probetag wurden drei Proben genommen und zur Lagerung evakuiert (vgl. Kapitel 3.1.1). Die Öffnung der Proben erfolgte unmittelbar vor der Messung. Zur Durchführung der Messung wurde das Probeglas einheitlich mit jeweils 300 g FM (Frischmasse) der entsprechenden Variante befüllt. Vor und nach der eigentlichen Silageprobe-Untersuchung wurden mehrere Messungen mit Reinluft durchgeführt. Dies diente der Sicherheit, dass alle Messungen das gleiche Grundniveau hatten. Für die eigentliche Silagebewertung wurden zunächst zehn Einzelmessungen je Silageprobe durchgeführt. Durch Verbesserungen der Messmethode konnten die Einzelmessungen je Silageprobe im Laufe des Projektes auf fünf reduziert werden.

3.4.3 Auswertung der Sensordaten

Das Sensorarray liefert durch die Kombination von sechs Sensoren eine Vielzahl an Werten. Es handelt sich um unspezifische Sensoren, so dass diese Werte keine direkten Informationen zu bestimmten Stoffen liefern. Deshalb wurden verschiedene Methoden verwendet, um den Informationsgehalt der Sensorergebnisse zu nutzen.

Die Sensordaten wurden auf drei Wegen ausgewertet:

- a) Rangfolge der Sensoren in der Signalhöhe,
- b) Korrelation der Signalhöhe zu den Ergebnissen aus den Parallelversuchen,
- c) Dreidimensionale Darstellung.

Die „Rangfolge der Sensoren in der Signalhöhe“ wurde vor allem in den Vorversuchen betrachtet, wenn wenige Proben miteinander auf Abweichungen verglichen werden sollten. Ein Beispiel hierfür ist der Vergleich der Rangfolge bei Silageproben, die vor und nach der Vakuumlagerung gemessen wurden (vgl. Abbildung 17). Im Vergleich kann schon an der unterschiedlichen Rangfolge der Sensoren erkannt werden, dass die beiden Varianten unterschiedliche Signalmuster aufweisen.

Die Rangfolge ist nur eine Teilinformation des Signalmusters. Das Signalmuster wird auch durch die Differenzen der Signalhöhen der verschiedenen Sensoren (Abstände der Sensoren im zweidimensionalen Diagramm) beschrieben.

Die Informationen aus solchen multivariaten Datensätzen können mit statistischen Verfahren extrahiert werden (HENRION et al., 1987). Deshalb wurde eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt und die Daten in einer „Dreidimensionalen Darstellung“ ausgewertet (vgl. Abbildung 23). Die Datenpunkte von Silagen mit ähnlichem Signalmuster haben dabei eine geringe Entfernung und erscheinen als Gruppierung im dreidimensionalen Raum. Die Datenpunkte von Silagen mit unterschiedlichem Signalmuster unterscheiden sich dagegen in der räumlichen Anordnung. Im besten Fall ist anhand der Gruppierungen eine Klassifizierung der Silagen in Bezug auf deren Qualität möglich.

Für die Darstellungsform müssen zunächst aus den Daten der sechs Sensoren (6-dimensional) Faktoren für den 3-dimensionalen Raum berechnet werden. Dazu wurde eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt.

Mit der Hauptkomponentenanalyse wird eine Datenreduktion erreicht, indem eine große Anzahl an Merkmalen (Variablen) zu wenigen Hauptkomponenten zusammengefasst wird. Sind beispielsweise die Variablen V1 bis V10 gegeben, könnten die Variablen V1, V7, V8 und V10 zu Faktor 1, die Variablen V2 und V4 zu Faktor 2 sowie die Variablen V3, V5, V6 und V9 zu Faktor 3 zusammengefasst werden. So ist die Reduktion eines 10-dimensionalen Raums der Originaldaten auf einen 3-dimensionalen Faktorenraum möglich (KESSLER, 2007).

Bei der Auswahl der drei Faktoren wird berücksichtigt, dass der einzelne Faktor möglichst viel Anteil an der Gesamtvarianz der Ursprungsdaten haben muss. Umso mehr Gesamtvarianz der Faktor erklärt, desto bedeutender ist der Faktor zur Beschreibung der Originaldaten (KESSLER, 2007).

Da es sich bei der 3-dimensionalen Darstellungsform um einen Faktorenraum handelt, sind die Abbildungen dimensionslos und die einzelnen Achsen nicht mit Einheiten versehen.

Die umfangreichen Daten der zu vergleichenden Bewertungsmethoden ermöglichte es, die „Korrelation der Signalhöhe zu den Ergebnissen aus den Parallelversuchen“ zu berechnen (vgl. Anhang). Als Referenzgröße stand dabei die Futteraufnahme der Ziegen aus dem Präferenzversuch im Vordergrund.

3.5 Komparative Bewertung der Silage

Während der gesamten Projektlaufzeit bestand eine Zusammenarbeit mit dem Institut für Tierwissenschaften der Universität Bonn – Abteilung Tierernährung – in der Form, dass die Silagevarianten gemeinsam erzeugt und verwendet wurden. Die dort durchgeführten Untersuchungen wie Fütterungsversuche (vgl. Abbildung 9) und nasschemische Analysen ermöglichten eine umfangreiche Beschreibung der verwendeten Silagevarianten.



Abbildung 9: Ziege im Präferenzversuch mit Maissilage (Foto: Dr. Katrin Gerlach)

Weiterführende Daten, wie zum Beispiel die Schmackhaftigkeit der Silagevarianten, standen auf diese Weise als Referenz zur Evaluierung der Sensordaten zur Verfügung. Diese Parallelversuche sind bei GERLACH (2013) ausführlich beschrieben.

4 Ergebnisse

4.1 Vorversuche

4.1.1 Untersuchungen mit Reinsäure

Im Anhang ist eine Übersicht zum berechneten Dampfdruck verschiedener Reinsäuren zu sehen, die nach Literaturangaben in Silagen vorkommen. Anhand des Dampfdrucks kann abgeschätzt werden, ob es sich um leicht-, mittel- oder schwerflüchtige Stoffe handelt.

Messungen mit Reinsäuren wurden unter anderem durchgeführt, um geeignete Einstellungen des Chemosensor-Systems zu finden. Die Gasmoleküle werden wie in Kapitel 3.3 beschrieben im Adsorber bei einer niedrigen Temperatur angereichert und durch Erhöhung der Temperatur weitergeleitet. Leichtflüchtige Stoffe verflüchtigen sich schon bei einer geringen Temperatur, schwerflüchtige Stoffe dagegen erst bei einer hohen Temperatur. Mit verschiedenen Reinsäuren wurden Temperatursteigerungsversuche durchgeführt, um zu untersuchen, bei welcher Temperatur maximale Signale gemessen werden können.

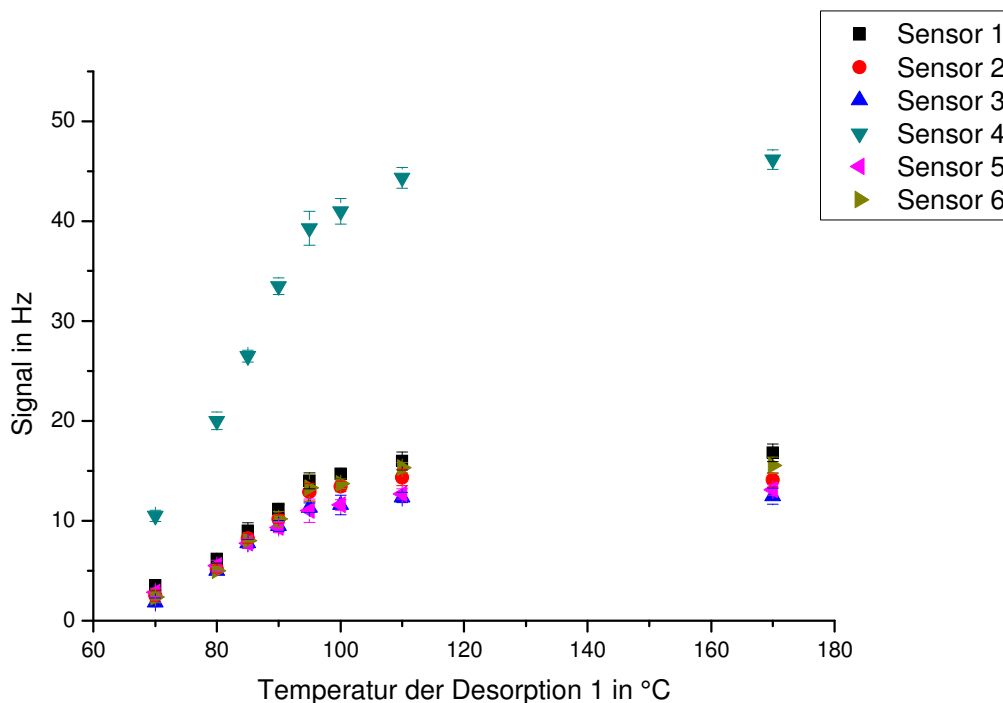


Abbildung 10: Signallhöhe in der Desorption 1 bei zunehmender Desorptionstemperatur in Desorption 1 im Fall der Essigsäure

In Abbildung 10 sind die Ergebnisse aus einem Steigerungsversuch mit Essigsäure dargestellt. In der ersten Messung wurde eine Desorptionstemperatur von 170 °C eingestellt, um die maximale Signalstärke zu messen. Dann wurde mit 70 °C eine geringe Temperatur gewählt. Mit den folgenden Messungen wurde die Temperatur dann solange erhöht bis die maximale Signalstärke erreicht wurde.

Auf diese Weise konnte festgestellt werden, welche Desorptionstemperatur notwendig ist, um eine maximale Signalstärke im Fall der Essigsäure zu erhalten. Bei der Essigsäure wird ab einer Desorptionstemperatur von 110 °C eine maximale Signalstärke erreicht.

Außerdem ist es durch die Messungen mit Reinsäure möglich, die Sensoren auf Konstanz zu überprüfen, da das gemessene Signalmuster und die gemessenen Signalhöhen als Referenz dienen. Anhand der Gasmischanlage können zu einem späteren Zeitpunkt die Essigsäuremessungen wiederholt werden und die Sensoren anhand des bekannten Signalmusters für Essigsäure auf eventuelle Drift überprüft werden.

Im linken Teil von Abbildung 11 sind die Signalhöhe und das Signalmuster für Essigsäure zu sehen. In beiden Fällen wurde mit dem alten Messsystem gemessen. Der erste Messtermin war am 05.08.09 und der zweite am 10.02.11.

Es ist zu erkennen, dass die Empfindlichkeit der Sensoren über einen Zeitraum von 18 Monaten deutlich abgenommen hat. Besonders hat sich die Empfindlichkeit von Sensor 4 reduziert (um ca. 10 Hz). Eine Ausnahme bildet Sensor 1, der nahezu konstant geblieben ist. Dadurch bedingt ist der Abstand von Sensor 1 zum höheren Sensor geringer geworden und zu den niedrigeren Sensoren größer geworden, so dass sich auch eine Änderung des Signalmusters ergibt.

Der Vergleich des alten Messsystems mit dem neuen Messsystem zeigt, dass bei den Messungen mit dem alten Messsystem größere Signale auftreten. Zum genaueren Vergleich der Signalmuster wurde in einem Steigerungsversuch die Anreicherungszeit so lange erhöht, bis die Signalstärke bei beiden Messsystemen auf ähnlich hohem Niveau war. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt.

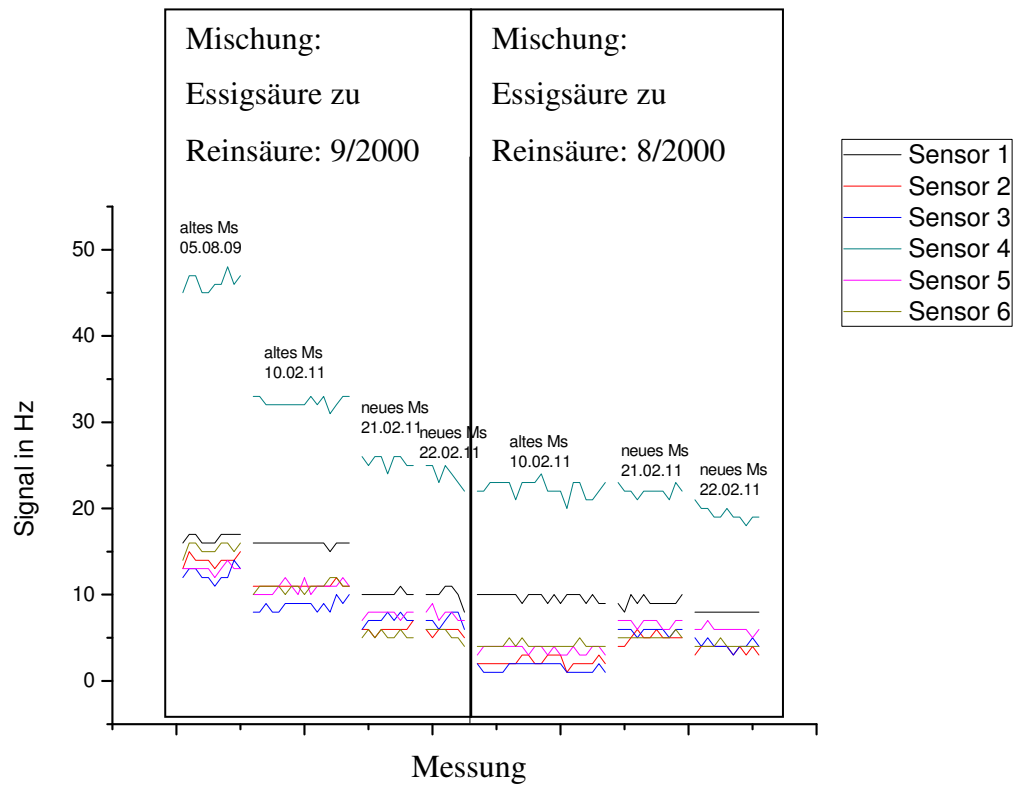


Abbildung 11: Vergleich von Essigsäuremessungen zu verschiedenen Zeitpunkten

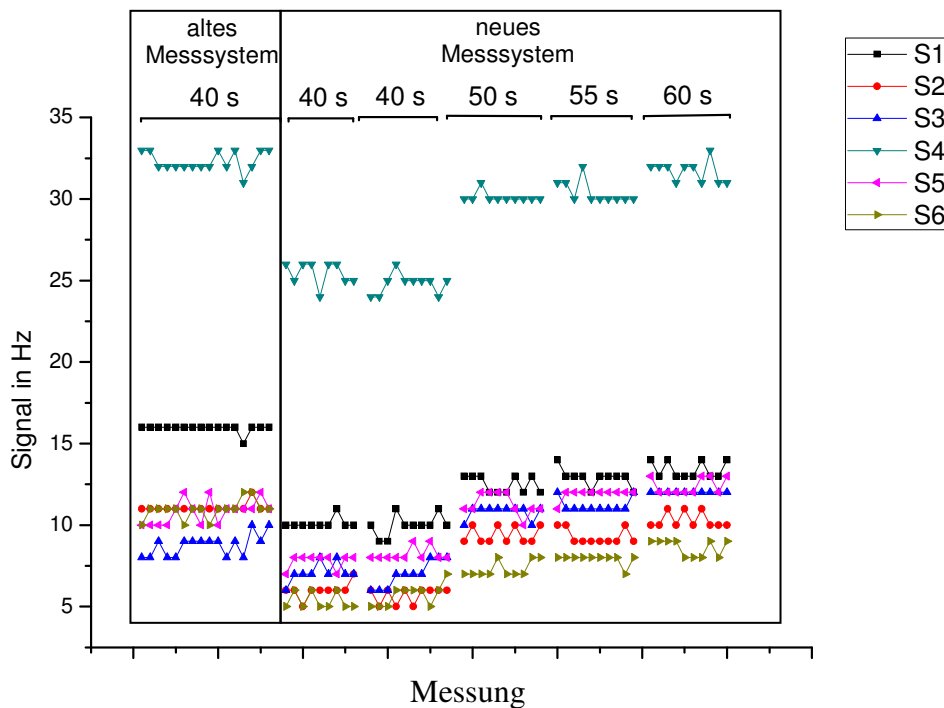


Abbildung 12: Steigerung der Anreicherungszeit bei Essigsäure zum Vergleich des neuen mit dem alten Messsystems

Sensor 4 als Sensor mit größter Signalstärke konnte durch Erhöhung der Anreicherungszeit auf gleiche Höhe wie beim alten Messsystem erhöht werden. Demgegenüber hatte Sensor 3 durch die Erhöhung der Anreicherungszeit ein höheres Signal als beim alten Messsystem. Die Sensoren 1, 2 und 6 sind dagegen trotz längerer Anreicherungszeit gesunken, so dass es insgesamt durch den Umbau auf das neue Messsystem zu einer Verschiebung des Musters für Essigsäure gekommen ist. Das hat erstens zur Folge, dass die Silagemessungen von altem und neuem Messsystem nicht verglichen werden können. Zweitens bedeutet es auch, dass hinsichtlich Messung auf Langzeitkonstanz gegen Ende des Projektes nicht mit dem Essigsäuremuster des alten Messsystems, sondern mit dem Essigsäuremuster des neuen Messsystems verglichen werden muss.

Beim Tausch des alten Chemosensor-Systems gegen das neue Chemosensor-System sind die bisher verwendeten Sensoren in das neue Chemosensor-System umgebaut worden. Damit sollte die Reproduzierbarkeit von Ergebnissen gewährleistet sein. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden zwei Silagen vor dem Umbau mit dem alten Messsystem untersucht und nach dem Umbau dieselben Silageproben mit dem neuen Messsystem. In Abbildung 13 sind die Ergebnisse dieses Experiments zu sehen.

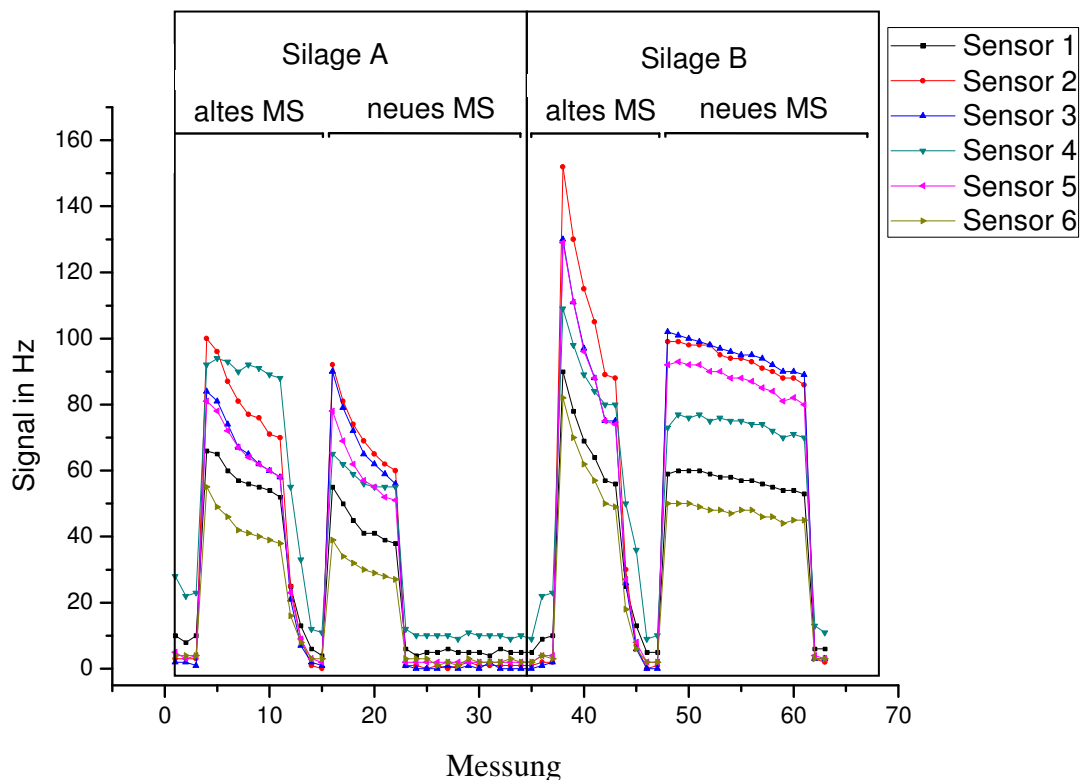


Abbildung 13: altes und neues Messsystem im Vergleich anhand von zwei Silageproben

Sowohl die Signalmuster von Silage A als auch das von Silage B unterscheiden sich, wenn mit den verschiedenen Messsystemen gemessen wird. So ist bei Silage A der Sensor 4 beim alten Messsystem an erster Stelle in der Signalstärke, beim neuen Messsystem dagegen an vierter Stelle. Bei Silage B ist beim alten Messsystem Sensor 2 an erster Stelle, gefolgt von Sensor 3 und 5, die sich nicht unterscheiden. Beim neuen Messsystem ist Sensor 3 dagegen an erster Stelle, gefolgt von den Sensoren 2 und 5. Ein weiterer Unterschied liegt im Abstand von Sensor 3 zu 5. So ist zwischen diesen Sensoren beim alten Messsystem kein Abstand vorhanden, beim neuen Messsystem ist ein deutlicher Abstand festzustellen.

Die unterschiedlichen Abfallzeiten hängen mit dem Umbau der Entnahmeapparatur auf das neue Messsystem zusammen, da die vergleichenden Messungen und der Umbau der Entnahmeapparatur am selben Tag durchgeführt werden musste. An den Nullluft-Signalen ist zu erkennen, dass sich das Signalmuster und die Signalhöhen in beiden Entnahmeapparaturen nicht unterscheiden.

4.1.2 Versuche zum Einfluss des TM-Gehaltes

In Abbildung 14 sind die Signalmuster von den Silierglasversuchen Mais zusammengefasst. Mit grünen Balken ist der Bereich gekennzeichnet, in denen die Daten der guten Silagen abgebildet sind und mit roten Balken ist der Abschnitt kenntlich gemacht, in denen die Ergebnisse der um 3 K erwärmten Silagen dargestellt sind. Im Bereich des gelben Balkens sind die Daten der Maissilage vom frühen Erntetermin mit 30 % TM. Im Abschnitt des grünen Balkens sind die Ergebnisse der Maissilage vom späten Erntetermin mit 40 % TM.

Es ist zu sehen, dass sich die Signalmuster vom frühen Erntetermin in Abhängigkeit des Verderbsstatus unterscheiden. Die Signalmuster der guten Silagen haben einen geringen Abstand zwischen Sensor 4 und den restlichen Sensoren. Die Signalmuster der um 3 K erwärmten Silagen weisen dagegen einen größeren Abstand zwischen Sensor 4 und den restlichen Sensoren auf. Außerdem unterscheidet sich das Signalmuster der verdorbenen Silagen zum Teil dadurch von dem Signalmuster der guten Silagen, dass Sensor 1 verhältnismäßig hoch ist.

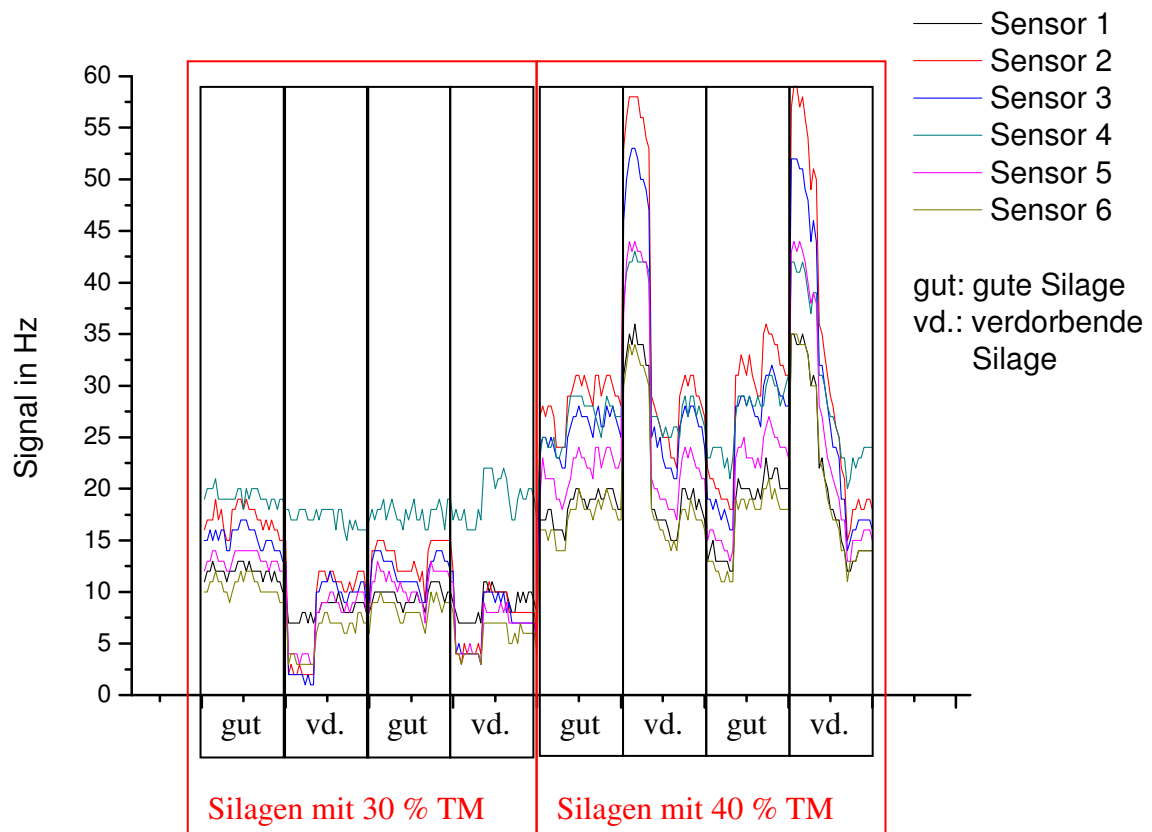


Abbildung 14: Zusammenfassung der Silierglassversuche Mais

Bei den Signalmustern vom zweiten Erntetermin weisen zwei von sechs verdorbenen Silagen ein anderes Signalmuster als bei den guten Silagen auf. Bei diesen Silagen ist Sensor 3 verhältnismäßig hoch und die Signalstärke ist insgesamt wesentlich höher als bei den anderen Silagen.

Insgesamt ist in Abbildung 14 zu sehen, dass sich die Signalmuster vom frühen und späten Erntetermin sowohl in der Rangfolge als auch in der Signalstärke wesentlich unterscheiden. Der Unterschied der Signalmuster ist zwischen den Ernteterminen größer als zwischen den Qualitätsabstufungen eines einzigen Erntetermins.

Als Ursache für die großen Unterschiede von Erntetermin zu Erntetermin wurden drei Möglichkeiten betrachtet.

Möglichkeit 1 besteht darin, dass Wasser aus der feuchteren Silage vom ersten Erntetermin im Adsorber kondensiert und so die Messung beeinflusst.

Möglichkeit 2 geht davon aus, dass das Wasser in und auf der Silage die Verflüchtigung von leicht flüchtigen Verbindungen reduziert und so zu einer Reduzierung der Signalstärke sowie zu einer Verschiebung des Signalmusters führt.

Möglichkeit 3: Es gibt von Erntetermin zu Erntetermin Unterschiede der Silagen, die auf das Chemosensor-System großen Einfluss haben, die durch die Anwendung des DLG-Sinnesschlüssels aber nicht entdeckt werden.

Zur Bewertung von Möglichkeit 1: In der Gasaufbereitung wurde das Silagegas auf 10 °C heruntergekühlt, so dass Wasser kondensierte und der Taupunkt reduziert wurde. Die Mindesttemperatur im Adsorber lag bei 20 °C, so dass durch diesen Vorgang ein Kondensieren im Adsorber ausgeschlossen sein sollte. Diese Funktionsweise wurde im folgenden Versuch untersucht: Es wurden Silagegase aus sehr trockenen und sehr feuchten Silagen durch die Gasaufbereitung gepumpt. Danach folgte die Messung des Taupunktes mittels Hygrometer. Der Taupunkt lag sowohl bei den sehr feuchten als auch sehr trockenen Silagen zwischen 13,7 und 13,9 °C. Bei einer Mindesttemperatur von 20 °C im Adsorber kann Möglichkeit 1 somit ausgeschlossen werden.

Möglichkeit 2 wurde untersucht, indem eine Silageprobe nach guter Durchmischung in zwei Einzelproben aufgeteilt wurde und einer Einzelprobe Wasser zugesetzt wurde. Auf diese Weise konnten zwei Silageproben untersucht werden, die sich nur in einem Punkt unterschieden: dem TM-Gehalt. In Abbildung 15 sind die Ergebnisse der Untersuchung am Beispiel einer Silage mit 27 und 34 % TM dargestellt.

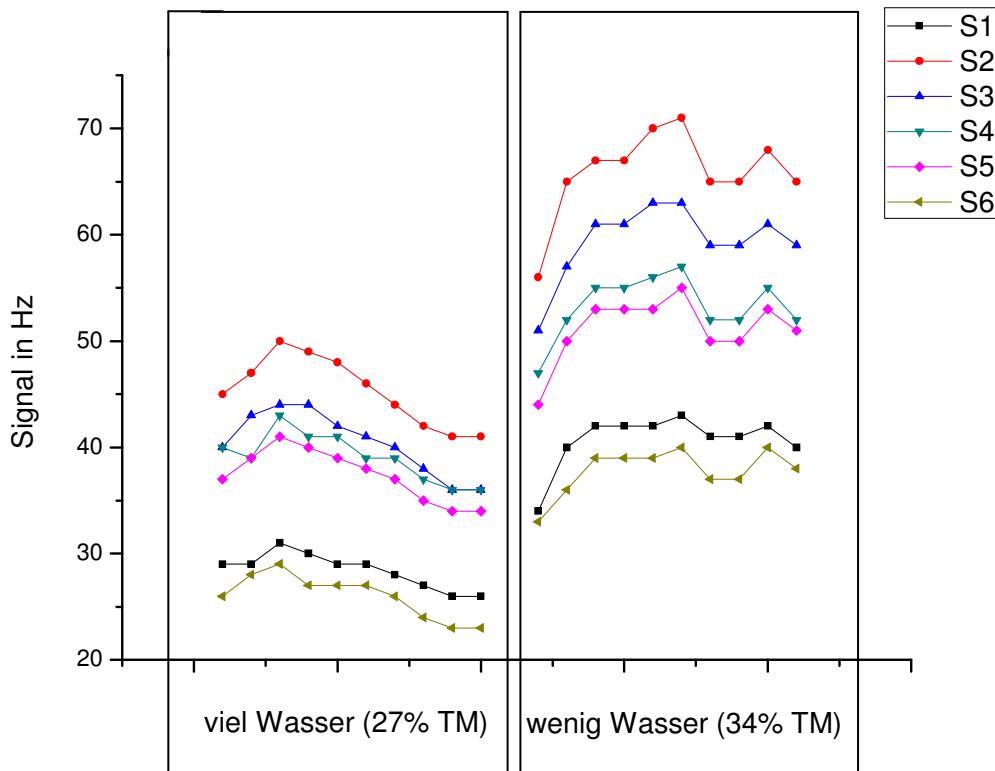


Abbildung 15: Einfluss des TM-Gehaltes auf das Signalmuster bei Messungen mit dem alten Messsystem (mit Gasaufbereitung)

Das Ergebnis war bei allen Messungen dieser Art gleich. Zwar war die Signalhöhe bei höherem TM-Gehalt größer, aber es waren keine oder nur sehr geringe Änderungen im Signalmuster zu sehen.

Bei den Silierglasversuchen war dagegen neben einer erhöhten Signalstärke auch eine deutliche Veränderung des Signalmusters aufgetreten. Möglicherweise liegt der hier zu sehende Unterschied in der Signalhöhe zudem an einer längeren Standzeit oder Sickersaftbildung nach der Zugabe des Wassers. Demnach kann die Silagefeuchte als Ursache für die großen Unterschiede von Erntetermin zu Erntetermin ausgeschlossen werden.

Nachdem die Möglichkeiten 1 und 2 als Ursachen für die erheblichen Unterschiede im Signalmuster ausgeschlossen worden sind, blieb nur Möglichkeit 3 als Ursache übrig. Danach entstehen beim Silierprozess in Abhängigkeit vom Erntetermin bzw. TM-Gehalt unterschiedliche Substanzen und die flüchtigen Stoffe können vom Chemosensor-System gemessen werden. Die Variation an Substanzen führt dann zu unterschiedlichen Signalmustern.

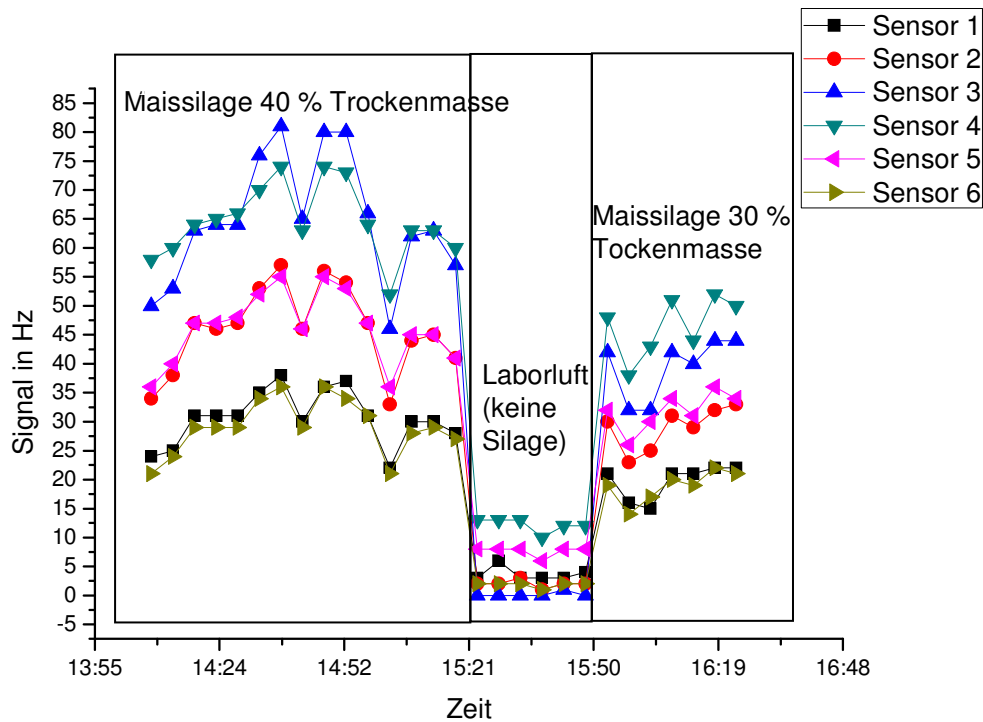


Abbildung 16: Einfluss des TM-Gehaltes auf das Signalmuster bei Messungen mit dem neuen Messsystem (ohne Gasaufbereitung)

Für die Messungen mit dem neuen Messsystem wurde zur Vermeidung von Verunreinigungen auf die Gasaufbereitung verzichtet. Zur Beschreibung des Trockenmasseeinflusses auf die Messung wurden mehrere Messungen mit Silagen durchgeführt, die sich nur im Trockenmassegehalt unterschieden. Abbildung 16 zeigt ein charakteristisches Ergebnis dieser Messungen am Beispiel einer Maissilage mit 40 % und 30 % TM. Es ist zu sehen, dass auch bei den Messungen mit dem neuen Messsystem trotz Verzicht auf die Gasaufbereitung keine sichtbare Veränderung des Signalmusters auftritt. Auch bei diesen Messungen wiesen die Silagen mit dem höheren Wassergehalt die niedrigeren Signalhöhen auf.

4.1.3 Versuche zum Einfluss der Vakuumlagerung

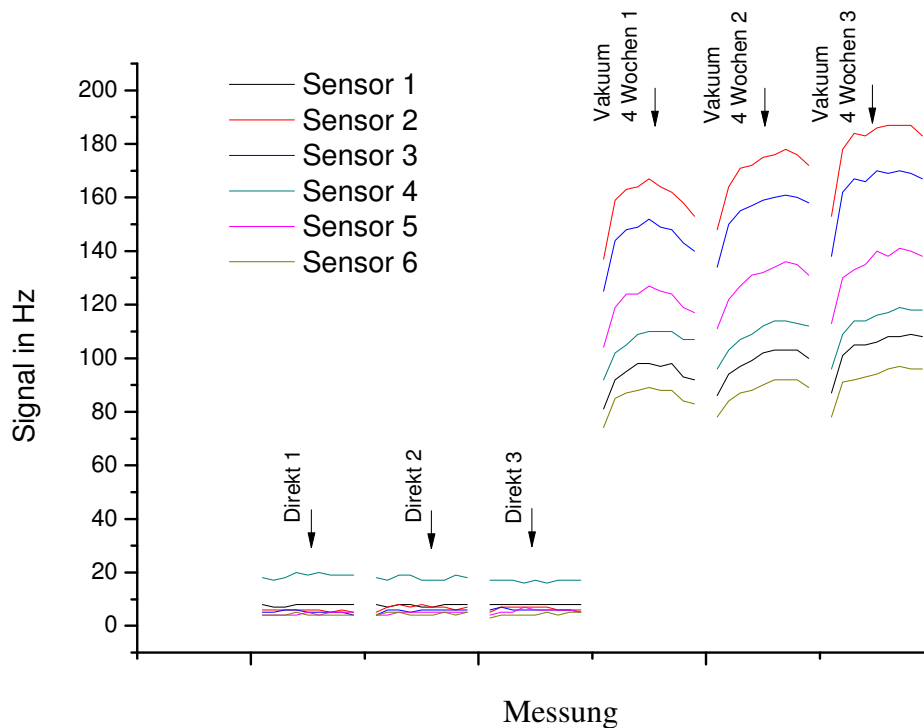


Abbildung 17: Vergleich der Signale vor und nach der Vakuumlagerung

Zur Durchführung des Fütterungsversuches musste die Silage einvakuumiert werden. Zur Beschreibung der Veränderungen, die sich zwischen nicht einvakuumierter und einvakuumierter Silage ergeben, wurden Experimente durchgeführt.

Dafür wurden Silageproben aufgeteilt, wobei ein Teil direkt untersucht und der andere Teil zur späteren Untersuchung einvakuumiert wurde. In Abbildung 17 ist zu sehen, dass das Einvakuumieren nicht nur erhebliche Unterschiede in der Signalstärke bedingt, sondern dass es auch zu einer Verschiebung des Signalmusters kam.

4.1.4 Anpassung und Optimierung der Parameter Durchfluss, Zeit und Temperatur

Zur Verbesserung der Silagemessungen mussten die Parameter Durchfluss, Zeit und Temperatur optimiert werden. In den folgenden Abbildungen ist eine Auswahl an Ergebnissen aus einem Steigerungsversuch zu sehen, bei dem die Desorptionszeit erhöht wurde. Es ist der Originalverlauf von Sensor 2 zu sehen. Gemessen wurde eine lang gehäckselte Maissilage mit einem Trockenmassegehalt von 40 %, einem Verdichtungsdruck von 0,2 MPa und 0 Tagen Verderbsdauer.

In Abbildung 18 beträgt die Desorptionszeit 60 s. Es ist zu sehen, dass Desorption 1 und Desorption 2 ineinander übergehen. Dies führt dazu, dass ein Teil der Stoffe, die sich eigentlich bei der geringeren Temperatur in Desorptionzeit 1 verflüchtigen, erst in Desorption 2 mit den Sensoren gemessen wird. Diese Stoffe werden dann fälschlicherweise Desorption 2 zugeschrieben und es kommt zu einer erhöhten Ungenauigkeit der Messung. Deshalb ist die Desorptionzeit von 60 s für diese Silage zu kurz.

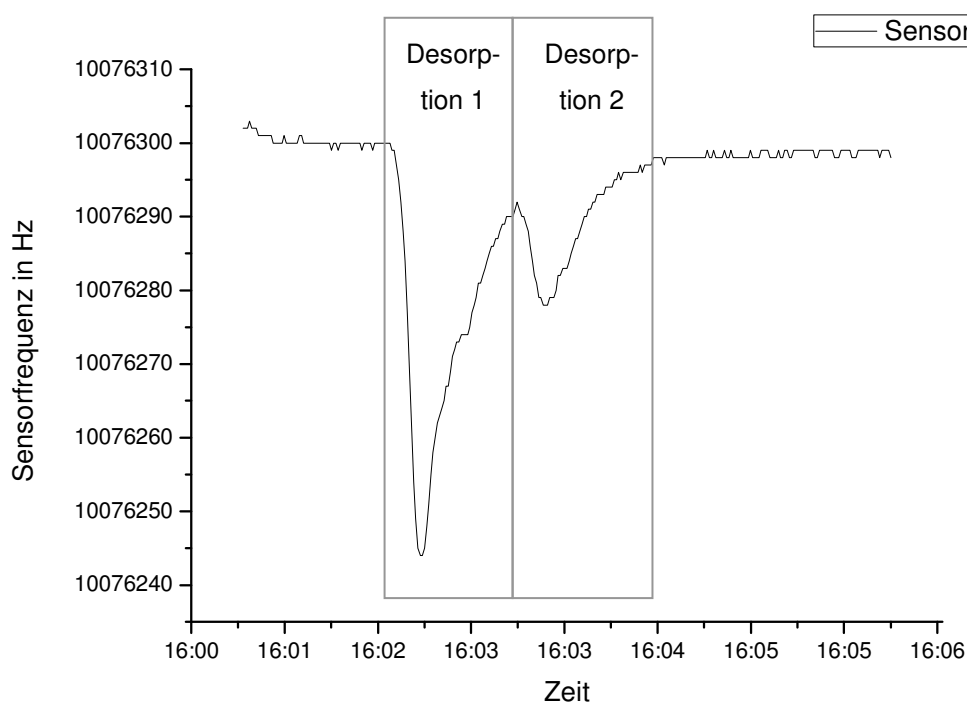


Abbildung 18: Schwingfrequenz bei einer Desorptionszeit von 60 s

In Abbildung 19 ist eine Desorptionzeit von 90 s gewählt worden. Die Peaks in Desorption 1 und Desorption 2 sind deutlich voneinander getrennt und sind außerdem direkt hintereinander gemessen worden. So sieht der optimale Verlauf der Originaldaten aus. Eine Desorptionzeit von 90 s ist für diese Silage optimal.

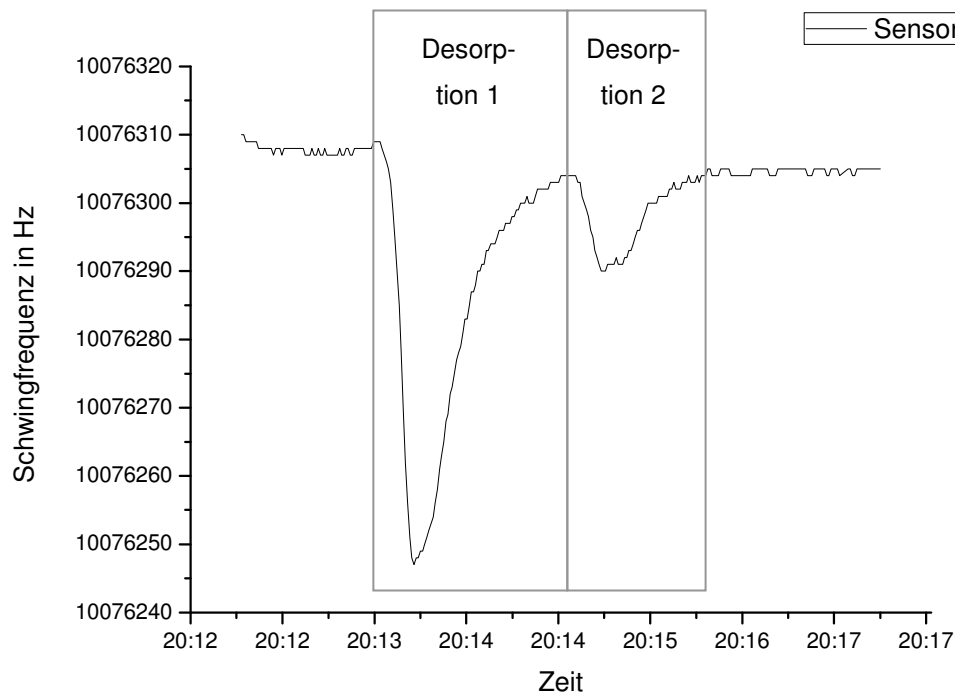


Abbildung 19: Schwingfrequenz bei einer Desorptionszeit von 90 s

In Abbildung 20 beträgt die Desorptionszeit 120 s. Die Peaks von Desorption 1 und 2 sind deutlich voneinander getrennt. Die Desorptionszeit 1 ist jedoch zu lang gewählt, da die Stoffe, die in Desorption 1 gehören, bereits deutlich vor dem Ende der Desorption 1 gemessen worden sind. Dies ist am konstanten Verlauf des Graphen zwischen den beiden Peaks zu sehen. Ein unnötig langes Anhalten der Temperatur von Desorption 1 kann dazu führen, dass sich über die Zeit gesehen bereits Stoffe verflüchtigen, die sich eigentlich erst bei der höheren Temperatur in Desorption 2 verflüchtigen sollten. Auf diese Weise werden Stoffe der Desorption 1 zugeordnet, obwohl sie tatsächlich in Desorption 2 gehören. In diesem Fall kommt es ebenfalls zu einer erhöhten Ungenauigkeit der Messung. Deshalb ist eine Desorptionszeit von 120 s für diese Silage zu lang.

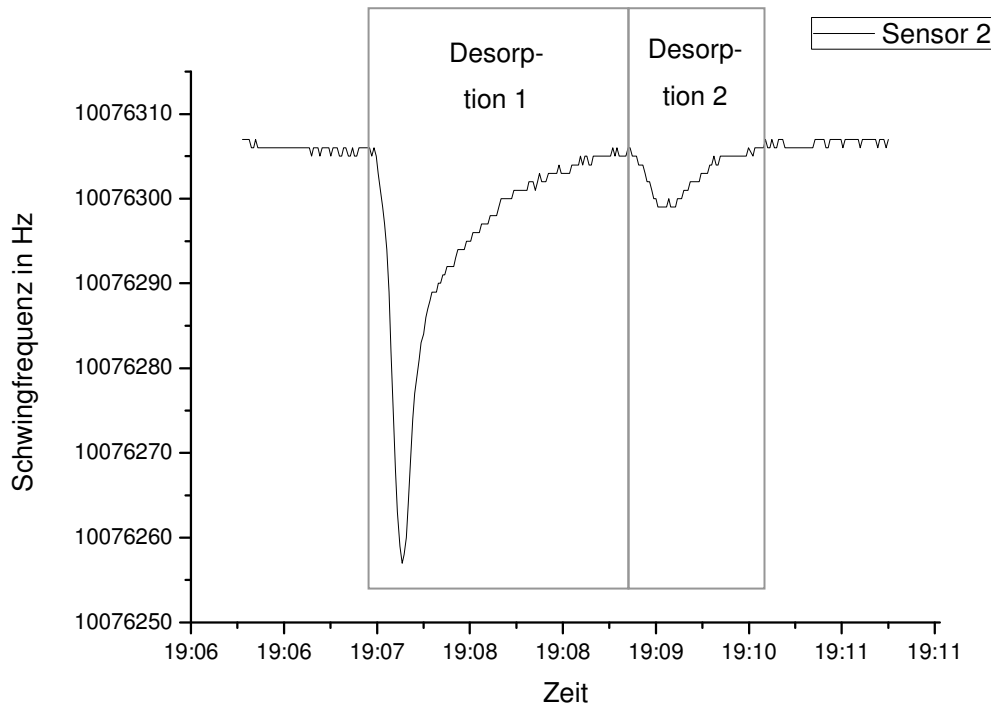


Abbildung 20: Schwingfrequenz bei einer Desorptionszeit von 120 s

Ein weiterer wichtiger Parameter ist neben der Desorptionsdauer auch die Desorptionstemperatur. Zur Festlegung der optimalen Desorptionstemperatur wurden homogene Silageproben in mehrere Einzelproben aufgeteilt und diese Einzelproben dann nacheinander gemessen, wobei unterschiedliche Temperaturen getestet wurden. Anhand folgender dreidimensionaler Auswertungen soll die Bedeutung einer sorgfältigen Parameterauswahl dargestellt werden.

Bei der dreidimensionalen Darstellungsform handelt es sich um einen Faktorenraum. Deshalb sind die Abbildungen dimensionslos und die einzelnen Achsen nicht mit Einheiten versehen. Im Methodenteil unter 3.4.3 sind einführende Beschreibungen zur dreidimensionalen Auswertung einschließlich der Hauptkomponentenanalyse zu finden.

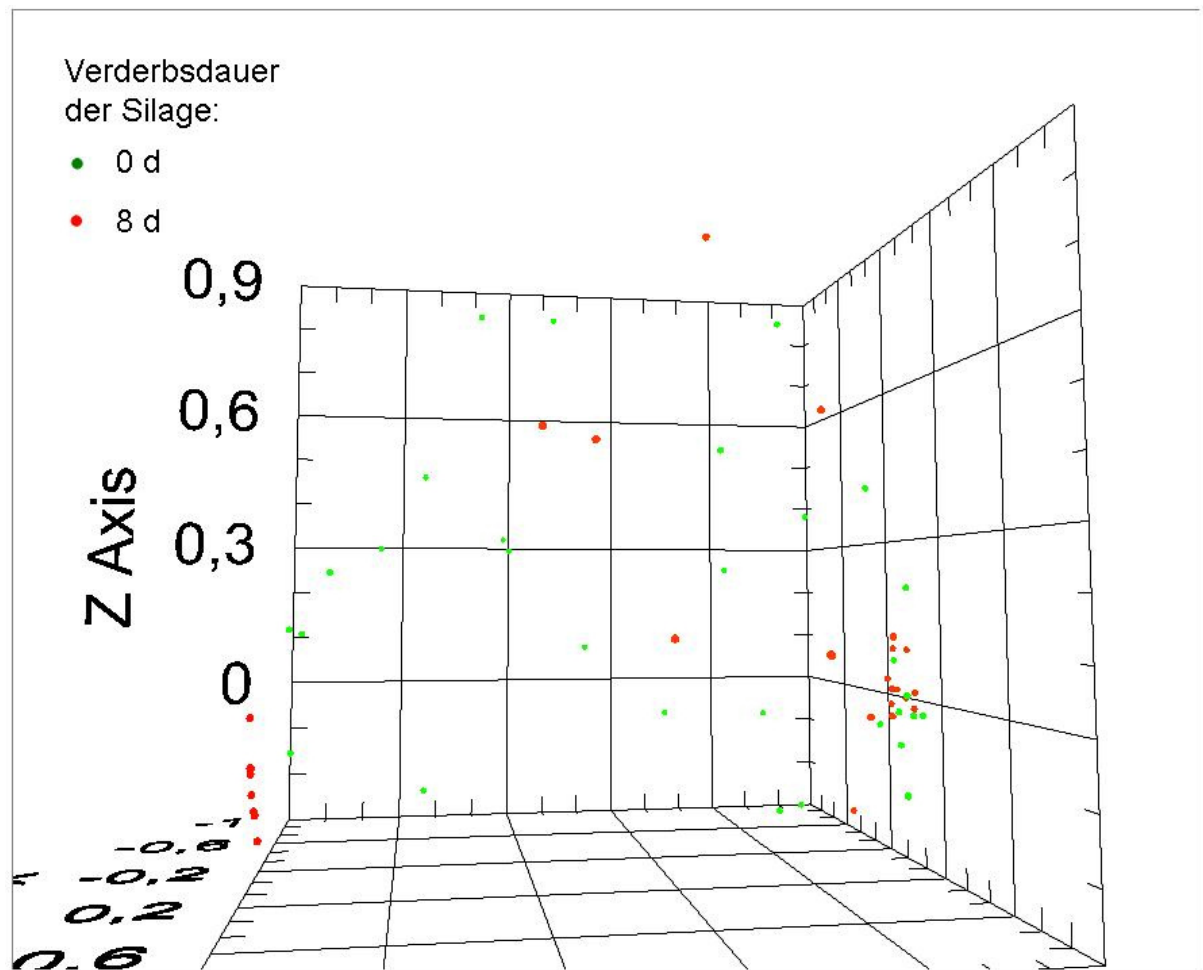


Abbildung 21: Beispiel für die Parameterwahl: Desorption 1: 70 °C, Auswertung der Desorption 1

In Abbildung 21 sind die Ergebnisse von den Verderbstagen 0 und 8 einer kurzgehäckselten Maissilage mit 30 % TM und einem Verdichtungsdruck von 0,2 MPa dargestellt. Die Temperatur in Desorption 1 betrug bei dieser Messung 70 °C.

Die dreidimensionale Auswertung der Desorption 1 ergab, dass es mit dieser Temperaturwahl keine Auftrennung der Silageproben von Verderbstag 0 und Verderbstag 8 gibt (vgl. Abbildung 21).

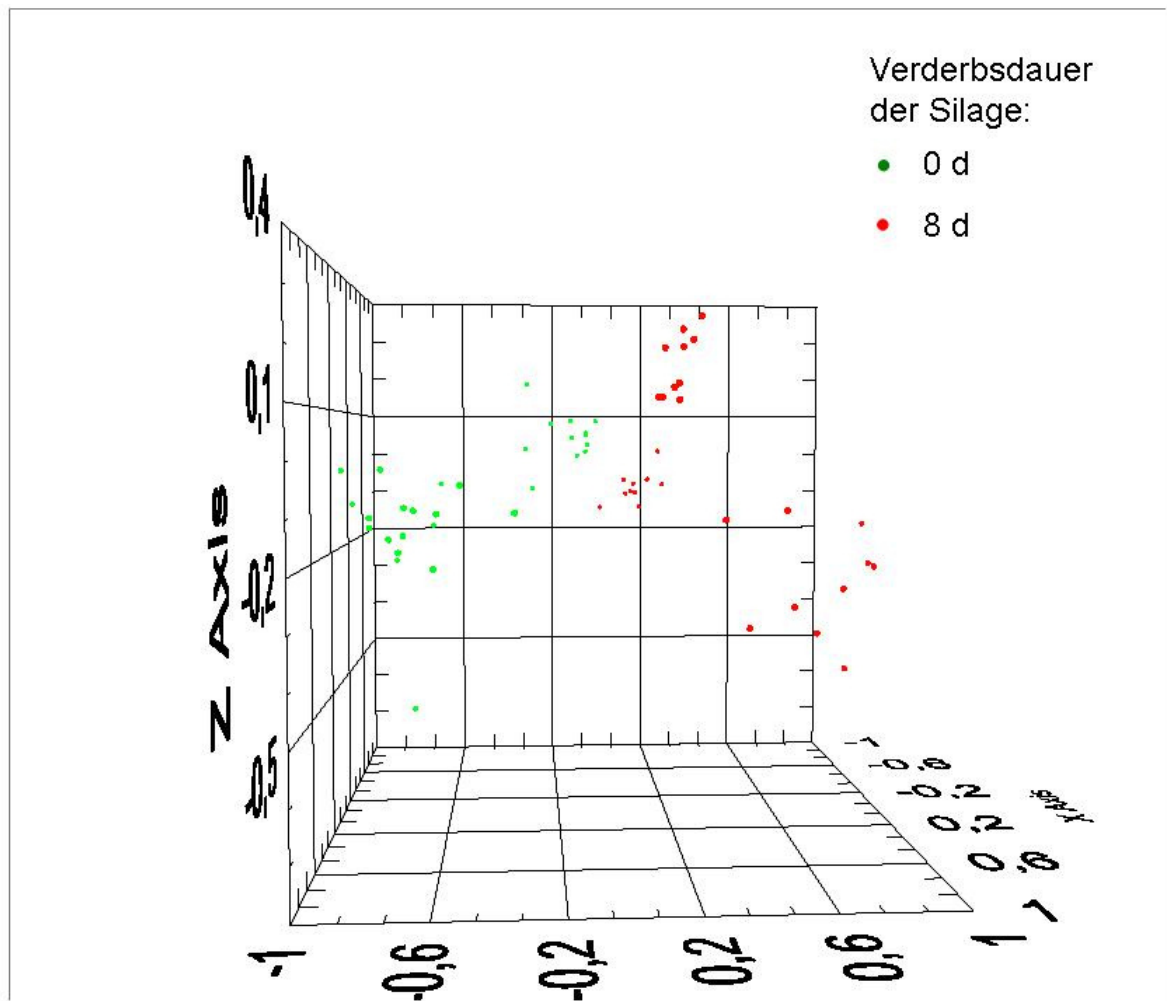


Abbildung 22: Beispiel für die Parameterwahl: Desorption 1: 100 °C, Auswertung der Desorption 1

Die Ergebnisse in Abbildung 22 stammen von der gleichen Silagevariante wie die Daten aus Abbildung 21. Abweichend von den Messungen in Abbildung 21 wurde die Temperatur in der Desorption 1 auf 100 °C eingestellt. Dies bewirkt, dass im Vergleich zu 70 °C auch solche Stoffe in Desorption 1 gemessen werden, die etwas schwerflüchtiger sind. Bei der vorliegenden Silagevariante hatte dies den positiven Effekt, dass eine räumliche Auftrennung in der dreidimensionalen Auswertung zu sehen ist (vgl. Abbildung 22). Auf der einen Seite befinden sich die Daten vom aeroben Lagerungstag 0 und auf der anderen Seite die Daten vom aeroben Lagerungstag 8.

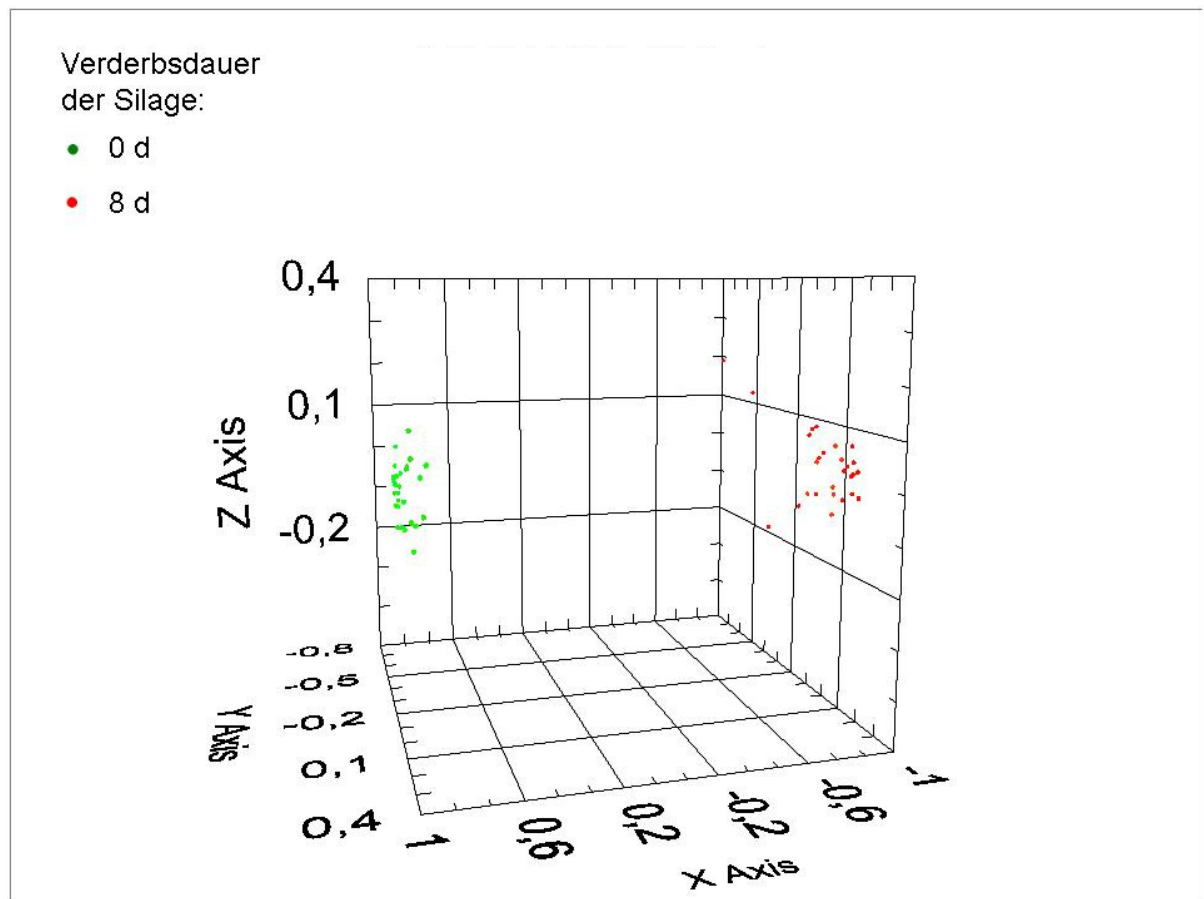


Abbildung 23: Beispiel für die Parameterwahl: Desorption 1: 100 °C, Auswertung der Desorption 2

In Abbildung 23 sind die Ergebnisse aus einer Messung mit gleichen Parametereinstellungen wie in Abbildung 22 zu sehen. Die dargestellten Ergebnisse unterscheiden sich insofern, dass in Abbildung 22 die Daten aus der Desorption 1 und in Abbildung 23 die Daten aus der Desorption 2 dargestellt sind. Im ersten Fall werden die flüchtigen Stoffe im Temperaturbereich 20 bis 100 °C und im zweiten Fall wird der Bereich 100 bis 170 °C berücksichtigt. Aus einer Erhöhung der maximalen Temperatur in Desorption 1 folgt zwangsläufig eine Verschiebung des Temperaturbereichs in Desorption 2.

Die Ergebnisse in Abbildung 23 zeigen, dass die dreidimensionale Auswertung der Desorption 2 eine Verbesserung gegenüber den Auswertungen der Desorption 1 darstellt. Aus diesem Grund wurde für die Messungen mit Maissilagen in der Desorption 1 ein Temperaturbereich von 20 bis 100 °C und in der Desorption 2 ein Temperaturbereich von 100 bis 170 °C ausgewählt.

4.1.5 Vergleich des alten und des neuen Messsystems hinsichtlich

Reinigungszeit

Die Verunreinigungsproblematik bei dem alten Messsystem bedingte lange Spülzeiten, wobei die Spülzeit in Ausnahmefällen über eine Woche dauern konnte. Dabei war weniger das Chemosensor-System an sich verunreinigt, sondern in erster Linie die Gasaufbereitung. Aus diesem Grund wurde das bisher verwendete Chemosensor-System durch ein anderes Chemosensor-System ersetzt, welches durch eine Weiterentwicklung die Möglichkeit eröffnete, auf die Gasaufbereitung eventuell verzichten zu können.

Zur Bewertung der Verunreinigungsproblematik bei beiden Chemosensor-Systemen wurden Messungen durchgeführt, bei denen gut durchmischte Silageproben in zwei Proben aufgeteilt und separat mit den beiden verschiedenen Chemosensor-Systemen gemessen wurden. In Abbildung 24 sind die Messwerte einer kurzgehäckselten Maissilage mit 30 TM, 0,1 MPa Verdichtungsdruck und einer Verderbsdauer von 8 Tagen zu sehen. Diese Probe wurde für diese Untersuchung ausgewählt, da andere Proben dieser Silagevariante bereits im Vorfeld Verunreinigungsprobleme hervorgerufen hatten.

Im oberen Teil der Abbildung 24 sind die Ergebnisse des alten Messsystems zu sehen und im unteren Teil die Daten des neuen Messsystems. Zunächst wurde den Chemosensor-Systemen Gas aus der Silage zugeführt. Dazu gehören jeweils die ersten drei Messwerte. Danach – ab Start Reinigung – wurde den Chemosensor-Systemen Nullluft zugeführt, wobei diese in Abhängigkeit von Verunreinigungen im Versuchsaufbau vor der Messung verunreinigt wird. Es ist zu sehen, dass beim alten Messsystem selbst nach 17 Messzyklen nach Beginn des Spülens das System noch derart verunreinigt war, dass die Signalstärke des höchsten Sensors bei 28 Hz lag. Bei reinen Nullluft-Messungen wird dagegen eine maximale Signalstärke von 17 Hz erreicht. Für die Messungen bedeutet dies, dass die Reinigungszeit vor einer erneuten Silagemessung wesentlich verlängert werden muss und dass es in solchen Fällen ungewiss ist, wann die Untersuchung weiterer Silageproben fortgesetzt werden kann.

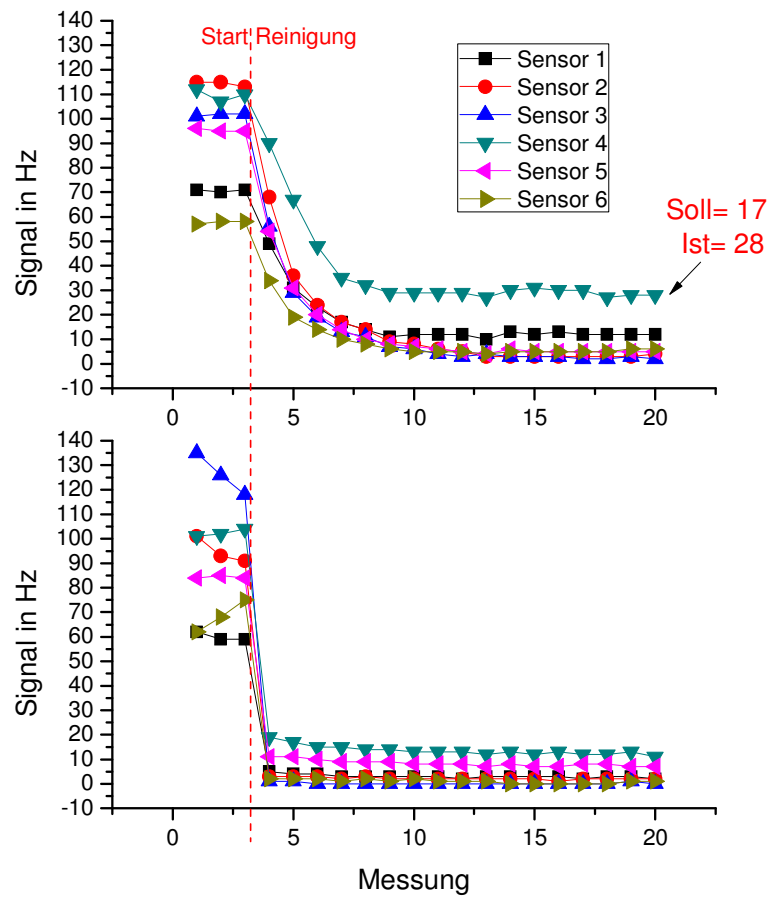


Abbildung 24: Reinigungsverlauf des alten (oben) und des neuen Messsystems (unten)

Die Daten des neuen Messsystems (unten) zeigen, dass die Werte nach der Zufuhr von Nullluft direkt auf das Niveau der reinen Nullluft abfallen. In diesem Fall sind nach einem Messzyklus mit Reinluft keine wesentlichen Verunreinigungen aufgetreten, so dass die Messungen mit einer weiteren Silageprobe fortgesetzt werden können.

4.2 Hauptversuche

4.2.1 Mais

4.2.1.1 Auswertung des Signalmusters

In Abbildung 25 sind die Messergebnisse der kurzgehäckselten Maissilage mit 30 % TM und 0,2 MPa Verdichtungsdruck in dreidimensionaler Form dargestellt.

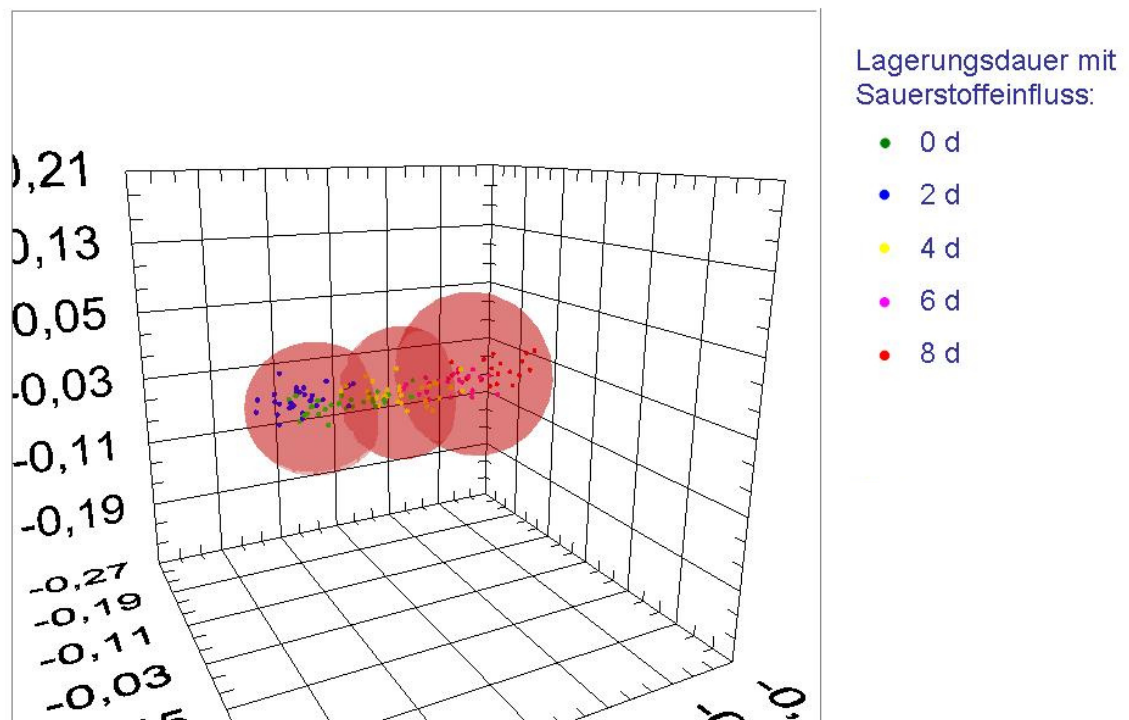


Abbildung 25: dreidimensionale Signalauswertung der kurzgehäckselten Maissilage mit 30 % TM und 0,2 MPa Verdichtungsdruck

Es ist zu sehen, dass die Proben von Tag 0 und Tag 2 sehr nahe beieinander liegen. Die Proben von Tag 6 und Tag 8 sind ebenfalls räumlich nah angeordnet. Insgesamt zeigt sich eine Trennung von Tag 0 und 2 auf der linken Seite und Tag 6 und 8 auf der rechten Seite. Die Probe von Tag 4 befindet sich genau im mittleren Bereich.

Das Futteraufnahmeverhalten der Ziegen im Parallelversuch zeigte, dass der Verderb bei dieser Silagevariante tatsächlich zwischen dem vierten und sechsten Verderbstag eintrat. Der genaue Tag, an dem signifikante Änderungen nachgewiesen werden konnten, war bei den verschiedenen angewandten Methoden nicht immer gleich. Ab Tag 6 zeigte sich ein

signifikanter Anstieg der koloniebildenden Einheiten an Hefen und ein signifikanter Temperaturanstieg. Ab Tag 8 ergab sich eine signifikante Abnahme der Futteraufnahme im Präferenzversuch. Für diese Silagevariante konnten sowohl beim Signalmuster als auch bei den konventionellen Analysemethoden deutliche Änderungen am vierten beziehungsweise sechsten Verderbstag beobachtet werden.

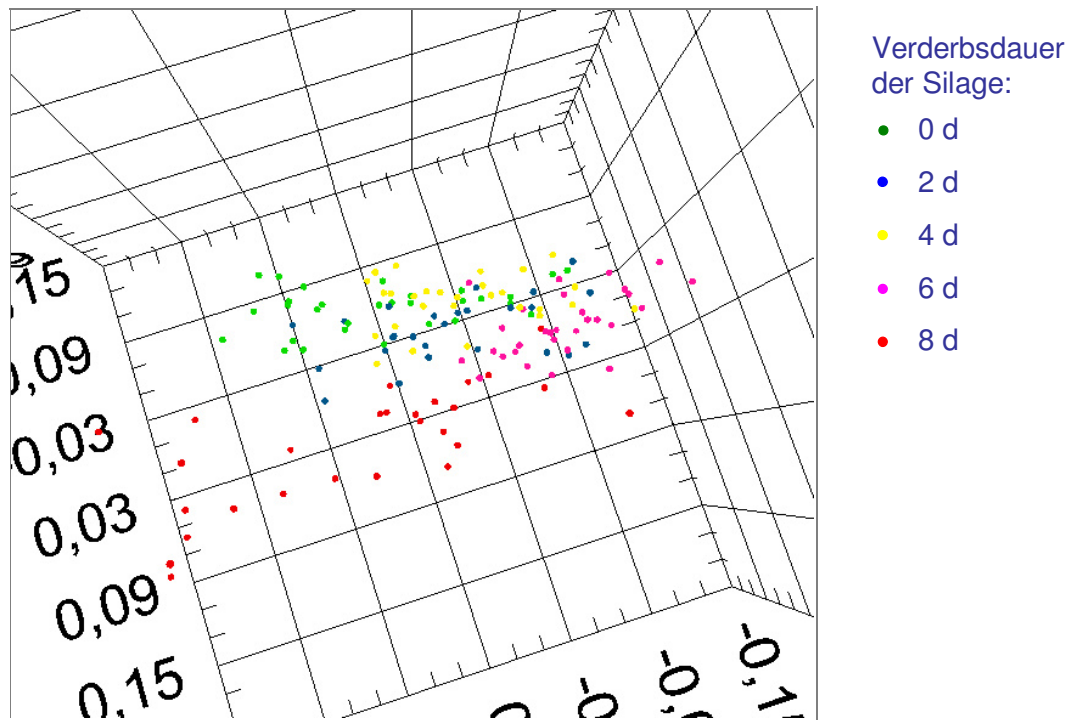


Abbildung 26: dreidimensionale Signalauswertung der kurzgehäckselten Maissilage mit 40 % TM und 0,2 MPa Verdichtungsdruck

Die dreidimensionale Abbildung 26 zeigt die Messergebnisse der kurzgehäckselten Maissilage mit 40 % TM und 0,2 MPa Verdichtungsdruck. Es ist ein Trend von Tag 0 auf der linken Seite über Tag 2 und Tag 4 bis zu Tag 6 auf der rechten Seite zu erkennen.

Das Präferenzverhalten der Ziegen ergab eine kontinuierliche Abnahme der Futteraufnahme über die Verderbstage hinweg. Eine Betrachtung der Verderbstage 0 bis 6 zeigt, dass Tag 0 mit der hohen Futteraufnahme tendenziell rechts angeordnet ist. Tag 6 mit der geringen Futteraufnahme ist dagegen tendenziell links angeordnet. Die Werte von Tag 2 und Tag 4 – die Tage mit mittleren Futteraufnahmen – befinden sich räumlich gesehen zwischen den Werten von Tag 0 und Tag 6.

Die Werte von Tag 8 ordnen sich insgesamt nicht in diese Reihenfolge ein, da sie sich auch auf der linken Seite befinden und somit eine räumliche Nähe zu Tag 2 und Tag 0 aufweisen.

Die chemischen Untersuchungen dieser Silage, die im vakuumierten Zustand gelagert wurde, zeigten einen deutlichen Anstieg des Essigsäuregehaltes von Tag 0 (1,12 % in TM) zu Tag 6 (3,66 % in TM). Am folgenden Untersuchungstag konnte eine deutliche Abnahme des Essigsäuregehaltes auf 0,42 % in TM nachgewiesen werden. Somit war der Essigsäuregehalt in den vakuumiert gelagerten Proben an Tag 8 geringer als an Tag 0. Diese Ergebnisse und die dreidimensionale Auswertung der Chemosensor-Daten zeigen, dass die Werte von den Proben mit geringem Essigsäuregehalt (Tag 8 und Tag 0) rechts abgebildet sind und die Werte von Tag 6 mit dem hohen Essigsäuregehalt links angeordnet sind.

Analog dazu nahm der Milchsäuregehalt von Tag 0 zu Tag 6 zunächst ab und stieg danach wieder an.

4.2.1.2 Auswertung der Signalhöhe

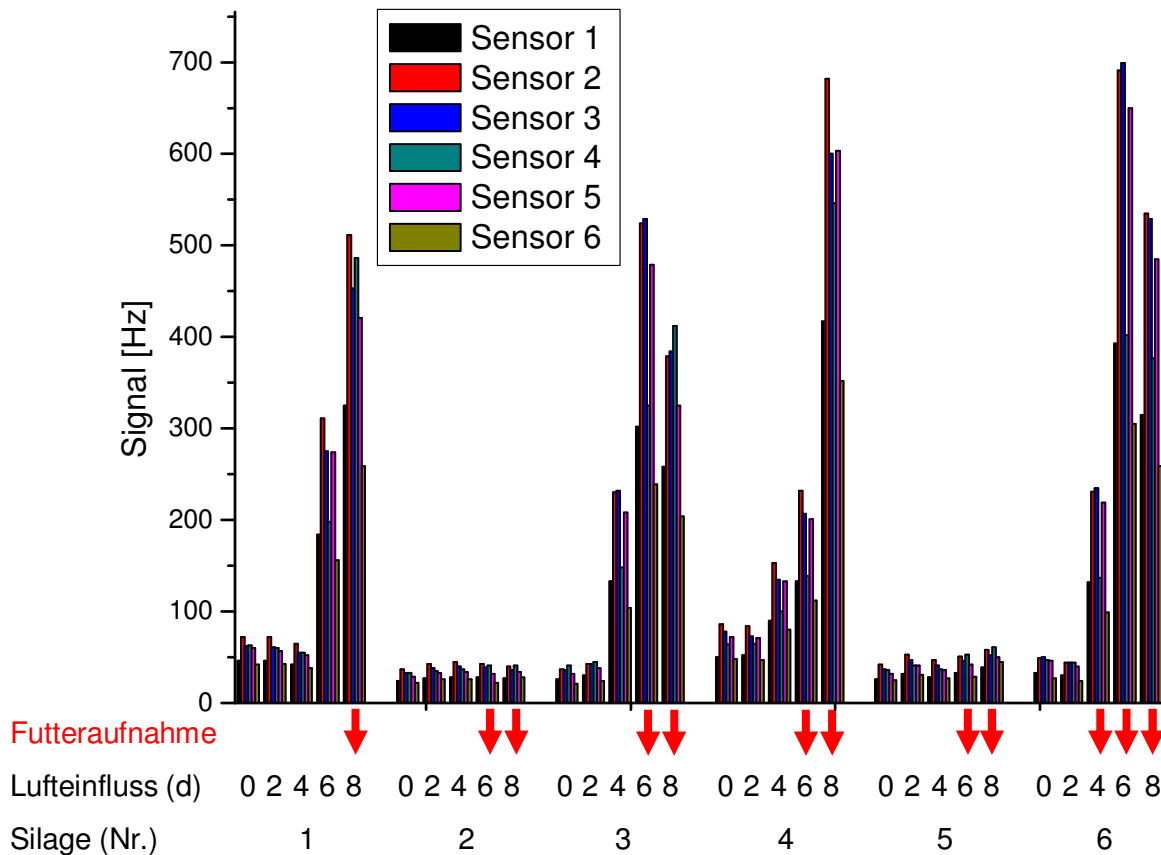


Abbildung 27: Signalhöhe bei zunehmender Verderbsdauer (Auswertung der 1. Desorption Mais, für jeden Verderbstag sind alle 6 Sensoren dargestellt)

Silage Nr.1: kurz-gehäckselt, 30 % TM, 0,1 MPa Verdichtungsdruck

Silage Nr.2: kurz-gehäckselt, 30 % TM, 0,2 MPa Verdichtungsdruck

Silage Nr.3: lang-gehäckselt, 30 % TM, 0,2 MPa Verdichtungsdruck

Silage Nr.4: kurz-gehäckselt, 40 % TM, 0,1 MPa Verdichtungsdruck

Silage Nr.5: kurz-gehäckselt, 40 % TM, 0,2 MPa Verdichtungsdruck

Silage Nr.6: lang-gehäckselt, 40 % TM, 0,2 MPa Verdichtungsdruck

In Abbildung 27 sind die Sensordaten der ersten Desorption aller untersuchten Maisvarianten dargestellt. Bei vier der sechs Herstellungsvarianten steigt die Sensorhöhe mit zunehmender Verderbsdauer an. Im Vergleich zur Futteraufnahme der Ziegen fällt auf, dass die Sensorsignale teilweise schon ansteigen bevor die Futteraufnahme signifikant abfällt (vgl. Silage 1 und 4).

Die Auswertung der untersuchten Maissilagen ergab eine negative Korrelation zwischen der Signalhöhe und der Futteraufnahme der Ziegen. In der 1. Desorption wies Sensor 4 mit

$r = -0,50$ ($p < 0,05$) die stärkste Korrelation zur Futteraufnahme auf. Die niedrigste Korrelation hatte Sensor 5 mit $r = -0,43$ ($p < 0,05$). Die Korrelationen der 6 Sensoren sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Korrelation des Sensorsignals (1. Desorption) zur TM-Aufnahme bei der Maissilage ($p < 0,05$, $n = 90$)

	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6
TM-Aufnahme	-0,46137	-0,44391	-0,44244	-0,50168	-0,43894	-0,46954

Die Beziehung von Sensorhöhe zur Verderbsdauer, wie sie in der Desorption 1 dargestellt wurde, ist auch in der 2. Desorption zu erkennen. Der wesentliche Unterschied zeigt sich in der allgemeinen Sensorhöhe. So beträgt die maximale Sensorhöhe in der 1. Desorption 699 Hz, in der 2. Desorption dagegen 179 Hz.

Die Auswertung der untersuchten Maissilagen ergab auch in der 2. Desorption eine negative Korrelation zwischen der Signalhöhe und der Futteraufnahme der Ziegen. In der 2. Desorption wies Sensor 3 mit $r = -0,53$ ($p < 0,05$) die stärkste Korrelation zur Futteraufnahme auf. Die niedrigste Korrelation hatte Sensor 4 mit $r = -0,43$ ($p < 0,05$). Tabelle 9 zeigt die Korrelationen der 6 Sensoren.

Tabelle 9: Korrelation des Sensorsignals (2. Desorption) zur TM-Aufnahme bei der Maissilage ($p < 0,05$, $n = 90$)

	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6
TM-Aufnahme	-0,50425	-0,50367	-0,53031	-0,43054	-0,50116	-0,47069

Die Korrelationen der Sensorhöhe zu weiteren Ergebnissen der Parallelversuche befinden sich im Anhang.

4.2.2 Gras

4.2.2.1 Auswertung des Signalmusters

Die Variante Gras – geschnitten – 40 % TM – 0,1 MPa Verdichtungsdruck – wurde in zwei unterschiedlichen Zuständen untersucht. Einmal erfolgte die Untersuchung an vakuumiert gelagerten Proben. Das andere Mal wurden die Messungen an direkt am Versuchstag entnommenen Proben durchgeführt. In Abbildung 28 sind die Ergebnisse der vakkumierten Proben dargestellt. Bei den Werten von Tag 6 und 8 ist eine deutliche Clusterung der Datenpunkte zu erkennen. Insgesamt unterscheiden sich die Datenpunkte von Tag 0 bis 4 gegenüber denen von Tag 6 und 8 in ihrer räumlichen Anordnung. Trotz einer gewissen Gruppierung der Datenpunkte liegen einzelne Werte von unterschiedlichen Verderbstagen teilweise nah beieinander.

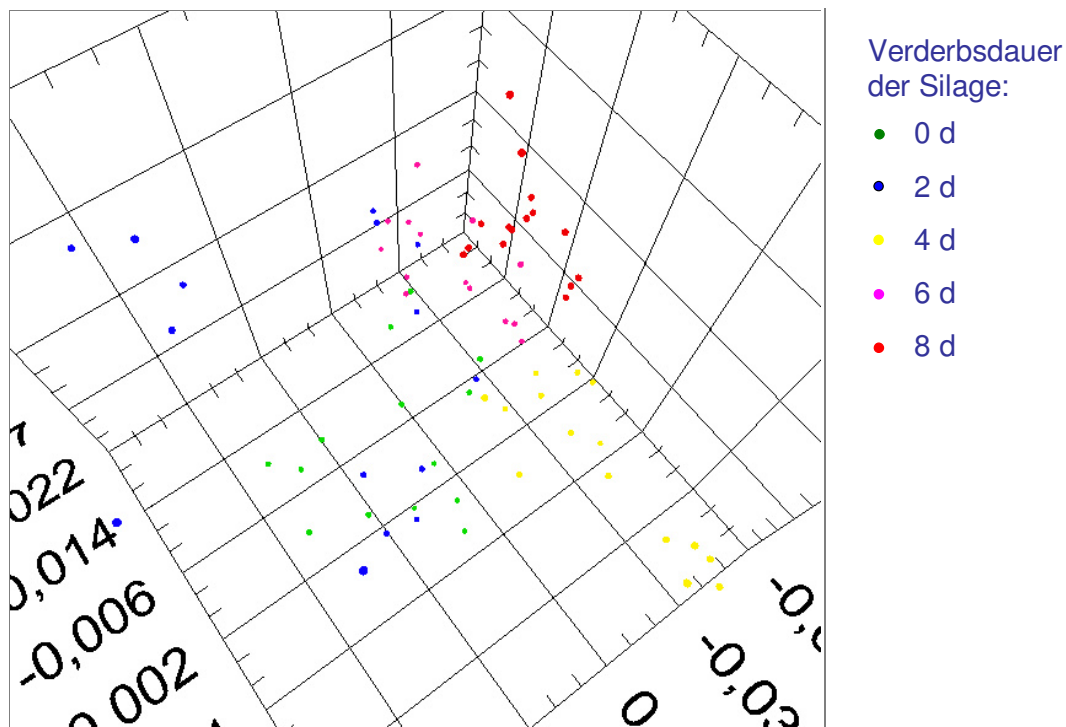


Abbildung 28: dreidimensionale Auswertung der vakuuierten geschnittenen Grassilage mit 40 % TM und 0,1 MPa Verdichtungsdruck

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse der direkt gemessenen Proben dargestellt. Insgesamt ist wieder eine bestimmte „Anordnung“ der Datenpunkte zu erkennen. Die Datenpunkte des einzelnen Verderbstages befinden sich immer in einem Streifen, der von unten links

nach oben rechts verläuft. Zwischen den Werten von Tag 0, 2 und 4 auf der einen Seite und denen von Tag 6 und 8 ist eine deutliche räumliche Trennung zu erkennen.

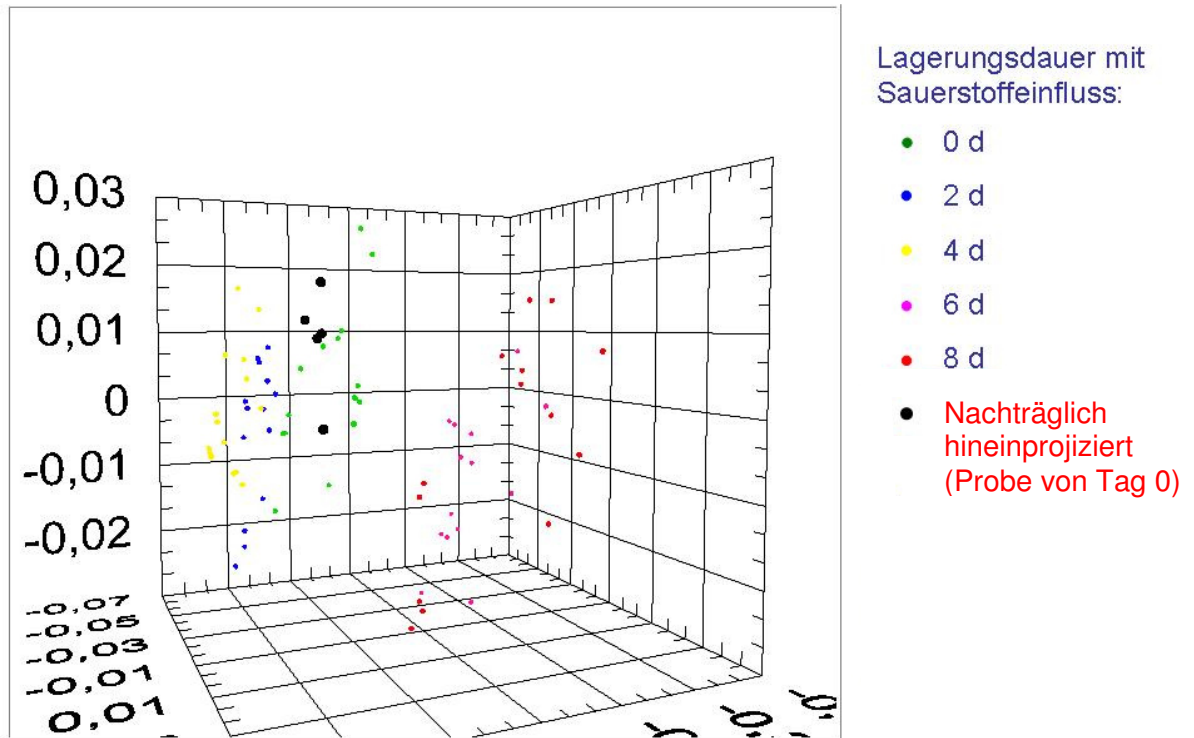


Abbildung 29: dreidimensionale Auswertung der direkt gemessenen geschnittenen Grassilage mit 40 % TM und 0,1 MPa Verdichtungsdruck

In Abbildung 29 ist eine Zusatzprobe dargestellt, die nachträglich in die dreidimensionale Auswertung hineinprojiziert worden ist. Es zeigt sich eine sehr gute räumliche Übereinstimmung zu den Datenpunkten vom Verderbstag 0. Tatsächlich war diese Probe am Verderbstag 0 genommen worden. Dies zeigt, dass eine nachträgliche Zuordnung einer Silageprobe zum richtigen Verderbstag möglich ist.

Der Präferenzversuch mit den Ziegen ergab für diese Variante eine signifikante Abnahme der Futteraufnahme am 8. Verderbstag. Die Veränderung des Signalmusters und der Futteraufnahme unterscheiden sich somit um zwei Tage, wobei sich das Signalmuster erneut zuerst veränderte.

4.2.2.2 Auswertung der Signalhöhe

Die Auswertung der untersuchten Grassilagen ergab in der 1. Desorption eine positive Korrelation zwischen der Signalhöhe und der Futteraufnahme der Ziegen. In der 1. Desorption wies Sensor 4 mit $r = 0,39$ ($p < 0,05$) die stärkste Korrelation zur Futteraufnahme auf. Die niedrigste Korrelation hatte Sensor 3 mit $r = 0,34$ ($p < 0,05$). Tabelle 10 zeigt die Korrelationen der 6 Sensoren.

Tabelle 10: Korrelation des Sensorsignals (1. Desorption) zur TM-Aufnahme bei der Grassilage ($p < 0,05$, $n = 120$)

	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6
TM-Aufnahme	0,35383	0,33884	0,33866	0,39393	0,34812	0,36234

In der 2. Desorption war keine Korrelation der Sensorhöhe zur Futteraufnahme vorhanden. Die berechneten Korrelationen gehen aus Tabelle 11 hervor.

Tabelle 11: Korrelation des Sensorsignals (2. Desorption) zur TM-Aufnahme bei der Grassilage ($p < 0,05$, $n = 120$)

	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5	Sensor 6
TM-Aufnahme	0,03519	0,05888	0,05961	-0,06464	0,04955	0,05806

Die Korrelationen der Sensorhöhe zu weiteren Ergebnissen der Parallelversuche befinden sich im Anhang.

Die Parallelversuche haben gezeigt, dass die Grassilagen über acht Tage aerobe Lagerung nur geringe Verderbsanzeichen aufwiesen. Beispielsweise blieb die Silagetemperatur in der Zeit der achttägigen aeroben Lagerung bis auf eine Ausnahme stabil. Lediglich eine Variante wies am achten Tag eine Temperaturerhöhung von über 3 K auf. Dies kann eine Erklärung für die geringen Unterschiede im Signalmuster und in der Signalhöhe sein.

5 Diskussion

Aufgrund der geringen Literaturlauswahl zur Thematik können die eigenen Untersuchungen nur schwer mit „Fremdergebnissen“ verglichen werden. Methodische Aspekte stehen daher im Vordergrund.

5.1 Reinsäuremessungen

Die Anreicherung von gereinigter Luft mit Reinsäure in der Gasmischanlage ermöglichte es, reproduzierbare Gasmischungen herzustellen. Die Konzentration wurde bei jeder Mischung mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) kontrolliert. Auf diese Weise konnten wertvolle Daten zur Sensor Konstanz erhoben werden. Dies ist ein wichtiger Aspekt, da es mit den nicht reproduzierbaren Silageproben unmöglich gewesen wäre. Ein weiterer Aspekt ist die Optimierung der Systemeinstellungen zum effektiven Messen von zum Beispiel Essigsäure, der bei der Bewertung von Silage eine besondere Bedeutung zukommt. Zwar befähigen die mit Reinsäure ermittelten Systemeinstellungen nicht dazu, die für Silage optimalen Systemeinstellungen festzulegen, da das Silagegas ein Stoffgemisch ist und das Verhalten der anderen Stoffe auf die Sensoren nicht bekannt ist. Dennoch liefern die Reinsäure-Messungen wertvolle Hinweise. So zeigte der Steigerungsversuch mit Essigsäure eine maximale Signalhöhe ab ca. 110 °C in der ersten Desorption. Passend dazu haben Versuche mit Silagen später ergeben, dass bei einer Temperatur von 100 °C in der ersten Desorption eine gute Auftrennung von Verderbstag 0 und 8 möglich ist.

5.2 Herstellung und Lagerung der Silagevarianten

Die Versuchsvarianten wurden für die Untersuchungen speziell hergestellt, um die beabsichtigten Unterschiede hinsichtlich Trockenmasse-Gehalt, Partikelgröße, Lagerungsdichte und Verderbsdauer zu erzeugen.

Als schwierig stellte sich das Erreichen eines bestimmten Trockenmasse-Zielwertes heraus. Zwar wurden für den Anbau Flächen ausgesucht, die durch ihre Boden- und Klimaverhältnisse ein gleichmäßiges Abreifen bzw. Anwelken erwarten ließen, doch der Trockenmassegehalt ist sowohl beim Mais (Abreifen) als auch beim Gras (Anwelken) vom aktuellen Witterungsverlauf abhängig. Die Maisvariante mit dem niedrigen

Trockenmassegehalt wurde in einer warmen Periode geerntet, in der der Mais schnell abreifte und sich der Trockenmasse-Gehalt schnell reduzierte. Danach folgte jedoch ein Zeitraum mit wechselhaftem Wetter. Das führte dazu, dass sich der Trockenmasse-Gehalt der Maispflanzen zwar weiter senkte, der Mais aber wetterbedingt nicht geerntet werden konnte. Hinzu kam, dass der eigentliche TM-Gehalt der Pflanzen oft durch Regenwasser verfälscht wurde und so schlecht ermittelt werden konnte.

Beim Gras lag die Schwierigkeit darin, den Anwelkprozess genau dann zu unterbrechen, wenn der gewünschte TM-Gehalt erreicht ist. Der TM-Gehalt kann sich beim Anwelken sehr schnell verändern, da die Wasserversorgung über die Wurzel nicht mehr vorhanden ist. Somit ist es nicht möglich, den TM-Gehalt mit dem Trockenofen zu ermitteln. Das Zusammenspiel verschiedener Faktoren wie Sonne, Wind, Temperatur, Bodenfeuchte, Pflanzenbestand und Tau erschwerten die Einschätzung des Trocknungsprozesses.

Sowohl beim Mais als auch beim Gras wurden die TM-Zielwerte nur annäherungsweise erreicht. Alternativ wäre es möglich gewesen, die Pflanzen zunächst sehr trocken zu ernten und dann durch den Zusatz von Wasser den erwünschten TM-Gehalt zu erzeugen. Dieses Vorgehen ist jedoch praxisfremd und der Einfluss des Abreifens auf den Silierprozess bleibt unberücksichtigt. Außerdem wird es nicht unproblematisch sein, große Erntemengen so anzufeuchten, dass ein bestimmter TM-Gehalt erreicht wird. Eigene Versuche mit kleinen Mengen (ca. 1 kg FM) haben gezeigt, dass das zugesetzte Wasser nur zum Teil am Siliersubstrat anhaften bleibt. Der Rest sammelt sich am Boden der Probe. Unklar ist auch, in welchem Maße das zugesetzte Wasser in die Pflanzenteile eindringt und welchen Einfluss dies auf den Silierprozess hat.

Für die Untersuchungen zur Verbesserung der Messmethode wurden identische Verderbssilagen benötigt. Deshalb wurde Siliersubstrat mit gleicher Herkunft und gleichen Erntebedingungen in 1,5 l - Glasgefäßen siliert. Während ein Teil der Gläser unbehandelt blieb und die darin befindlichen Silagen ohne Sauerstoffstress mit dem Chemosensor-System untersucht wurden, wurde die Silage in anderen Gläsern am 28. und 42. Tag Sauerstoffstress ausgesetzt. Später erfolgte in isolierten Boxen der aerobe Verderb, so dass der Temperaturanstieg erfasst werden konnte. Die Temperaturwerte und die Bewertung mit dem DLG-Sinnenschlüssel zeigen, dass die Veränderungsprozesse der Silagen trotz gleicher Herstellung und Herkunft erhebliche Unterschiede aufwiesen. Deshalb erschien diese Möglichkeit ungeeignet, identische Verderbssilagen für die Vorversuche zu erzeugen. Das bedeutet auch, dass es nicht möglich ist, zu verschiedenen Terminen

identische Silagen zu erzeugen. Für die Messungen ergab sich somit die Schwierigkeit, vergleichende Messungen an identischem Substrat innerhalb eines kleinen Zeitfensters durchführen zu müssen. Selbst wenn die Messungen innerhalb eines Tages durchgeführt wurden, bestand ein gewisses Risiko, dass sich die Silageprobe innerhalb dieser Zeit verändert. Da verdorbene Silagen ein Produkt natürlicher Prozesse sind, ist es nur schwer abzuschätzen, welche Veränderungen in welchen Zeiträumen stattfinden. In unverschlossenen Silageproben können schon durch die von NIMSUK und NAKAMOTO (2007) genannten Einflüsse Veränderungen der Stoffkonzentrationen eintreten. Hinzu kommt, dass es nur schwer einzuschätzen ist, welche Prozesse und Stoffe auf die Messung tatsächlich Einfluss haben. Beispielsweise kann bei langen Wartezeiten nicht ausgeschlossen werden, dass sich Stoffe in der geöffneten Silageprobe bilden, die zwar keinen Einfluss auf die Silagequalität jedoch bedeutenden Einfluss auf die Signalmessung haben. Diese Begleitgase können zu der von BOEKER (2010 b) beschriebenen Dominierung der Messung durch Begleitgase führen. Das hat zur Folge, dass Probe A und B unterschiedlich klassifiziert werden, obwohl die Silagequalität nach anderen Kriterien gleich zu sein scheint.

Zeitliche Verzögerungen bei den Messungen führten teilweise dazu, dass die geplanten Untersuchungen an einer bestimmten Silageprobe nicht innerhalb eines Tages durchgeführt werden konnten. Messungen am folgenden Tag wären nicht sinnvoll gewesen, da die Verderbsprozesse nicht aufgehalten werden konnten. Solche Messreihen mussten verworfen werden und eine komplette neue Messreihe am folgenden Tag begonnen werden.

Zur Vermeidung der oben beschriebenen Problematik sollte der Status quo der Silagen erhalten bleiben. Zum Anhalten von Veränderungsprozessen wurden die Silagevarianten im Hauptversuch vakuumiert. Dies war zur Durchführung von vergleichenden Präferenzversuchen beim Projektpartner unumgänglich. Vergleichende Messungen mit dem Chemosensor-System haben jedoch gezeigt, dass sich sowohl das Signalmuster als auch die Sensorhöhe durch Einvakuumieren und vierwöchiger Lagerung erheblich erhöhen kann. Das Einvakuumieren ist für die Interpretation der Messergebnisse nicht unproblematisch. Erstens sind bestimmte Signalmuster und Signalthöhen nicht ohne weiteres auf nicht einvakuumierte Silagen übertragbar. Dies hat für die Klassifizierung von Silagen und die Festsetzung von Grenzwerten eine Bedeutung.

Zweitens ist es unklar, ob sich Sensormuster und Sensorhöhe mit einer bestimmten Regelmäßigkeit verändern. Die unterschiedlichen Signale zwischen direkt gemessener und einvakuumierter Silage sind auf Veränderungen der Silage zurückzuführen. Grundsätzlich ist es nicht auszuschließen, dass diese Veränderungen in Abhängigkeit des Silagezustandes beim Einvakuumieren unterschiedlich verlaufen können. Es ist unter anderem ungewiss, welchen Einfluss der Trockenmassegehalt oder der Verderbsstatus auf die Veränderung der einvakuumierten Silage hat.

Die Messungen mit den einvakuumierten Silageproben wiesen in zwei Drittel der Messungen eine ansteigende Beziehung zwischen Verderbsdauer und Signalthöhe auf. In den Vorversuchen wurden auch Messungen mit nicht einvakuumierten Maissilage-Proben durchgeführt. Ansteigende Signalthöhen in Abhängigkeit der Verderbsdauer konnten während dieser Experimente nur in Ausnahmefällen beobachtet werden. Diese Vorversuche dienten dazu, die Methode weiter zu optimieren. Unter anderem wurde in dieser Zeit an den Einstellungen des Messsystems und der Dichtheit der Probeapparatur gearbeitet. Möglicherweise wäre der ansteigende Effekt in den Vorversuchen deutlicher zu sehen gewesen, wenn die Verderbsdauer länger, die Einstellungen des Chemosensor-Systems verändert und die Probeapparatur optimiert gewesen wäre.

Ein weiterer Punkt zur Diskussion ist die Frage, ob die Silagen zur Herbeiführung des aeroben Verderbs im verdichteten Zustand in den Tonnen oder entnommen und in einem lockeren Haufen gelagert werden.

Zur Simulation von Verderbsprozessen, wie sie in der Praxis häufig an einem geöffneten Silo ablaufen, wäre die Lagerung in den Tonnen geeigneter. Bei der Herstellung der Versuchsvarianten wurden wichtige Parameter für die Lagerungsdichte wie Dichte, Partikelgröße und Häcksellänge berücksichtigt. Somit hätte der Einfluss der Lagerungsdichte auf den aeroben Verderb untersucht werden können. Bei dieser Variante wäre es jedoch nicht möglich gewesen, den Einfluss der aeroben Lagerungsdauer zu berücksichtigen, da an jedem Beprobungstag die oberste Schicht in den Tonnen entnommen worden wäre und die darunter liegende Schicht zuvor nicht oder nur sehr begrenzt mit Sauerstoff in Kontakt gekommen wäre. Eine gleichmäßigere Sauerstoffzufuhr hätte möglicherweise über eine aktive Belüftung herbeigeführt werden können.

Zur Darstellung von Verderbsprozessen – wie sie in locker gelagerten Silagen an und vor dem Anschnitt, in Futtermischanlagen und im Trog vorkommen – ist die locker gelagerte

Variante sinnvoll. Zudem kann der aerobe Verderb in einem locker gelagerten Haufen, der regelmäßig durchmischt wird, viel gleichmäßiger stattfinden, so dass homogene Verderbssilagen erzeugt werden können. Für die Hauptversuche wurden die Silagen, die von sehr guter Qualität waren, aus den Tonnen entnommen und im locker gelagerten Zustand aeroben Bedingungen ausgesetzt. So konnten Proben gewonnen werden, die sich hinsichtlich aerober Verderbsdauer (0, 2, 4, 6 und 8 Tage) unterschieden und von der gleichen Herstellungsvariante stammten.

5.3 Versuchsaufbau

Sowohl die Vorversuche als auch die späteren Messungen haben gezeigt, dass umfangreiche Verbesserungen notwendig waren, um die Messmethode auf Silagemessungen abzustimmen. Dies bestätigt die Angaben von GARDNER und BARTLETT (1994), dass Chemosensor-Systeme an den jeweiligen Anwendungsbereich angepasst werden müssen. Zusätzlich stehen die erwähnten Erkenntnisse in Übereinstimmung zu PERIS und ESCUDER-GILABERT (2009). Sie weisen darauf hin, dass umfangreiche Forschungsarbeiten hinsichtlich Sensortechnologie, Datenverarbeitung sowie Interpretation und Validation der Ergebnisse vor der Anwendung notwendig sind.

5.3.1 Festlegung der Entnahmemethode

Die Festlegung der Entnahmemethode – Saugglocke, Lanze oder Probegefäß – fiel zugunsten eines Probegefäßes. Dieses hat den Vorteil, dass das zugeführte Gas – die Umgebungsluft – vorgereinigt werden kann. Bei der Saugglocke und der Lanze ist dies nicht oder nur mit sehr großem Aufwand möglich. Eine Vorreinigung der Luft ist jedoch notwendig, um einen Einfluss der Umgebungsluft auf das Signalmuster auszuschließen. Ohne eine Vorreinigung der Umgebungsluft kann es zu einer Veränderung des Signalmusters und der Signalhöhe kommen. Diese wird entweder erkannt und die Messungen müssen verworfen werden (a) oder die Veränderungen werden nicht erkannt und die Messungen werden beibehalten (b). Beides ist nachteilig für die Messungen, da (a) Messungen wiederholt werden müssen – sofern das überhaupt möglich ist – und (b) es zu Falschklassifizierungen und Fehlinterpretationen kommen kann.

Als Nachteil des Probeglases ist eine verhältnismäßig geringe Menge an Silagegas und ein eventueller Verlust von Silagegasen beim Umfüllen zu nennen. Bei der Saugglocke und der Lanze würde ein viel größerer Gasspeicher zur Verfügung stehen. Die Vorversuche haben gezeigt, dass die Menge an Silagegasen in der Probe trotz der von NIMSUK und NAKAMOTO (2007) beschriebenen hohen Fluktation von Geruchsstoffen für die Messungen ausreicht. In diesem Zusammenhang spielt eine effiziente Gasverwertung eine große Rolle. Die effiziente Gasverwertung wurde im beschriebenen Projekt durch ein Rückfuhrsystem für die unbenötigten Gase bzw. durch eine Staffelung der Pumpleistung realisiert (vgl. Kapitel 3.2.1 und Kapitel 3.2.2).

Eine Saugglocke könnte an der Anschnittsfläche eines Flachsilos angesetzt werden. Eine Lanze könnte ebenfalls an der Anschnittsfläche angewendet werden. Zudem ist mit einer Lanze eine Untersuchung eines verschlossenen Silos möglich, indem durch die Folie eingestochen wird und anschließend die Folie wieder verschlossen wird, so dass bereits vor dem eigentlichen Öffnen der Konserve und dem Verfütterungstermin Daten zur erwarteten Silagequalität zur Verfügung stehen. Der Einsatz eines Probebohrers ermöglicht dies jedoch auch bei Verwendung eines Probeglases.

5.3.2 Ausführung des Probegefäßes

An das Material für das Probegefäß wurden folgende Anforderungen gestellt:

- a) keine Beeinflussung der Signale,
- b) leichte und sichere Reinigung,
- c) Beständigkeit gegenüber den Silagesäuren.

Glas erfüllt diese Bedingungen besser als Metalle und Kunststoffe. Deshalb wurde ein 1,5 l Glas verwendet, in das die vorgereinigte Luft durch ein Loch im Gefäßboden zugeführt wurde und die mit Silagegasen angereicherte Luft durch ein Loch im Deckel abgesaugt wurde. Der Deckel, der keine direkte Berührung zur Silage hatte, wurde aus Edelstahl hergestellt. Zur Abdichtung zwischen Deckel und Glas war der Einbau einer Gummidichtung unumgänglich.

Bei Inbetriebnahme des Versuchsaufbaus zeigten sich hohe Signale. Eine genaue Betrachtung ergab, dass Umgebungsluft zwischen Gummi und Glas angesaugt wurde. Rillen am Glasboden verhinderten ein Abdichten der Stelle. Zur Lösung des Problems

wurden zwei Varianten getestet. Bei der ersten Variante wurden die Rillen am Glas abgeschliffen. Der Vorteil dieser Lösung ist die leichte und sichere Reinigung des Glases. Das exakte Abschleifen des Glases gelang nur bei einem Teil der Gläser. Der andere Teil wies in der Versuchsanordnung Undichtigkeiten auf.

Zur Vermeidung dieser Schwierigkeit wurde bei der zweiten Variante eine Metallplatte auf die Rillen geklebt, wobei ein Kleber den Raum zwischen Glas und Metallplatte ausfüllte. Zuvor wurde untersucht, ob ausgasende Stoffe aus dem Kleber die Messung beeinflussen. Als Vorteil der zweiten Lösung ist eine exakt ebene Oberfläche zu nennen, die bei allen Gläsern zu einer sicheren Abdichtung zwischen Metall und Gummidichtung führt. Als nachteilig erwies sich die aufwendigere Reinigung.

Für die Untersuchungen wurden bevorzugt solche Gläser verwendet, die abgeschliffen waren und sich als sicher abdichtbar herausgestellt hatten.

5.3.3 „Signal-Neutralität“ von Versuchsbestandteilen

Eine besondere Bedeutung bei der Entwicklung einer Probeapparatur hatte die „Signal-Neutralität“. Damit ist die Eigenschaft gemeint, dass die einzelnen Bestandteile der Probeapparatur keinen Einfluss auf die Messung haben dürfen.

Zur Überprüfung der Versuchsanordnung auf „Signal-Neutralität“ wurde zunächst Luft mit einem Aktivkohlefilter vorgereinigt und mit dem Chemosensor-System gemessen. In einem zweiten Schritt wurde die Versuchsanordnung zwischen Aktivkohlefilter und Messsystem eingebaut, so dass die Luft durch die Versuchsanordnung geleitet wurde und mit den Bestandteilen der Versuchsanordnung in Berührung kam.

Es zeigte sich, dass die Signalhöhe der Messungen durch die Versuchsanordnung erheblich beeinflusst wurde. Verursacher dieser Signale war unter anderem ein Dichtungsring aus Gummi. Durch das einmalige Erwärmen des Gummiringes über 16 h bei 70°C konnte eine Beeinflussung der Sensorsignale verhindert werden.

Im weiteren Verlauf der Vorversuche stellte sich heraus, dass während der Silagemessungen Moleküle an der Oberfläche der verwendeten Schläuche adsorbiert wurden und spätere Messungen beeinflussten. Deshalb wurden alle Schläuche gegen hochwertige teflonbeschichtete Schläuche ausgetauscht. Verschiedene Verbesserungsmaßnahmen führten schließlich zum Ziel, mit einer „signal-neutralen“ Versuchsanordnung zu arbeiten.

5.3.4 Ausführung der Zuluftreinigung und der Luftführung

Zunächst diente ein Kunststoffbehälter mit Schraubverschluss und zwei Löchern als Probebehälter, aus dem die Silagegase abgesaugt wurden. Bei dieser einfachen Variante der Gasentnahme konnte ein Einfluss der Umgebungsluft – in diesem Fall Laborluft – nicht ausgeschlossen werden.

Deshalb wurde eine weiterentwickelte Variante des Versuchsaufbaus so ausgeführt, dass die aus dem Probegefäß entnommene Luft durch Luft ersetzt wurde, die zunächst durch Aktivkohle vorgereinigt wurde, so dass der Einfluss der Umgebungsluft minimiert werden konnte.

Die Entscheidung fiel zugunsten eines schlichten Adsorbergehäuses, das mit Aktivkohle gefüllt ist. Alternativ wäre im Labor auch eine aufwendigere bauliche Ausführung der Filteranlage möglich gewesen. Dies hätte jedoch den Einsatz des Messsystems auf das Labor beschränkt und damit die Verwendung der Versuchsanlage auf Praxisbetrieben ausgeschlossen. Deshalb wurde bewusst ein schlichtes Adsorbergehäuse verwendet. Zum Schutz der Ventile wurde unterhalb des Adsorbergehäuses ein Auffangbehälter eingebaut, der den in geringem Umfang anfallenden Kohlestaub auffing und so verhinderte, dass der Kohlestaub die Funktionssicherheit der Ventile absenkte.

5.4 Wahl der optimalen Einstellungen des Sensorsystems

Die von GARDNER und BARTLETT (1994) angegebenen Einflussfaktoren auf die Messung verdeutlichen, dass die Einstellungen neben der Materialwahl entscheidenden Einfluss auf die Messung haben. Deshalb wurden umfangreiche Versuche durchgeführt, in denen Silageproben aufgeteilt und mit unterschiedlichen Einstellungen gemessen wurden. Anhand der Ergebnisse wurden die Einstellungen bewertet und die Sensoreinstellungen für die Mais- und Grassilagen festgelegt.

Die Sensoreinstellungen wurden innerhalb von Messungen mit demselben Substrat nur dann geändert, wenn sie unvermeidbar waren. Dies wurde im Einzelfall geprüft. Gleich bleibende Systemeinstellungen ermöglichen zwar den Vergleich innerhalb und zwischen den verschiedenen Varianten. Jedoch sind gleichbleibende Systemeinstellungen für die Einzelprobe nicht immer optimal, da speziell natürliche Produkte nach AMPUERO und BOSSET (2003) eine erhebliche Variabilität selbst innerhalb einer Klasse besitzen.

Dadurch kann die Desorptionszeit für Probe A optimal sein, für Probe B dagegen zu kurz und für Probe C zu lang. Eine zu kurze Desorptionszeit birgt das Risiko, dass Stoffe, die in der ersten Heizstufe gemessen werden sollen, erst in der zweiten Heizstufe berücksichtigt werden. Bei einer zu langen Desorptionzeit in der ersten Heizstufe werden in der ersten Heizstufe bereits schwerflüchtige Stoffe gemessen, die eigentlich erst bei einer höheren Temperatur bewertet werden sollten.

Die Desorptionszeit wurde so gewählt, dass sie für den Großteil der Proben geeignet waren (vgl. Abbildung 18 - Abbildung 23). Im Einzelfall musste jedoch in Kauf genommen werden, dass die Desorptionszeit für die individuelle Probe nicht optimal war. Nur so war es möglich, die Sensordaten unter gleichen Bedingungen zu erheben und einen späteren Vergleich der Ergebnisse sinnvoll durchzuführen.

Die extrem unterschiedlichen Auswertungsergebnisse bei gleichen Silageproben, die alleine durch die Variationen der Systemeinstellungen bewirkt wurden, stehen in Übereinstimmung zu den Angaben von PERIS und ESCUDER-GILABERT (2009), wonach umfangreiche Forschungsarbeiten hinsichtlich Sensortechnologie vor der Anwendung notwendig sind.

5.5 Vergleich des Chemosensor-Systems mit anderen Silagebewertungs-Methoden

In Tabelle 12 ist eine vergleichende Bewertung verschiedener Untersuchungsmethoden dargestellt. Das **Chemosensor-System** ist nach wie vor die einzige Methode mit dem Potential, die Anforderungen Objektivität, Tagesaktualität und Bewertung des Hygienestatus zu erfüllen.

Die **Weender Analyse** ist eine objektive Methode mit der zumindest indirekt – z.B. über den Energiegehalt - Aussagen zum Hygienestatus möglich sind. Die Weender Analyse stellt eine Reihe wertvoller Daten bereit, die eine bedarfsgerechte Fütterung ermöglichen. Bei dieser zeit- und kostenaufwendigen Methode, die nur im Labor durchgeführt werden kann, können jedoch keine tagesaktuellen Werte zur Verfügung gestellt werden. Deshalb fällt die Weender Analyse zur tagtäglichen Bewertung des Hygienestatus aus.

Die **mikrobiellen Untersuchungen** sind hervorragend geeignet, den Hygienestatus anhand der qualitativen und quantitativen Beschreibung der vorhandenen Mikroorganismen zu

charakterisieren. Die mikrobiellen Untersuchungen sind auch objektiv. Sie können jedoch aufgrund aufwendiger Laboruntersuchungen keine tagesaktuellen Werte liefern. Dies ist bei der Bewertung des Besatzes von Mikroorganismen, die sich innerhalb kurzer Zeit stark vermehren können, nachteilig.

Tabelle 12: Vergleich der Methoden zur Silagebewertung

Methode	Objektivität	Tagesaktualität	Hygienestatus
Chemosensor-System	+	+	+
Weender Analyse	+	-	-/+
Mikrobielle Untersuchungen	+	-	+
Fütterungsversuche	+	-	+
NIRS	+	+	-
Sinnenschlüssel	-	+	+
Temperaturmessung	+	+	-/+
Dichtebestimmung	+	+	-
TM-Bestimmung	+	-/+	-
Partikelfraktionierung	-/+	-/+	-

Die **Fütterungsversuche** sind objektiv und können – unter der Annahme, dass die Tiere in Abhängigkeit des Hygienestatus mehr oder weniger Futter aufnehmen – den Hygienestatus indirekt beschreiben. Tages- und tierindividuellen Unterschiede können ausgeglichen werden, indem den Tieren die Silageproben aus der Anfütterungsphase bekannt sind, jedes Tier jede mögliche Kombination an Silagen erhält und genügend Tiere in die mehrtägigen Versuche eingebunden werden. Folglich können auch die kostenintensiven Fütterungsversuche keine tagesaktuellen Daten bereitstellen.

NIRS ist zwar objektiv und kann tagesaktuell durchgeführt werden. Mit NIRS sind jedoch keine direkten Aussagen zum Hygienestatus möglich.

Beim **Sinnenschlüssel** wird mit Hilfe der eigenen Sinne Geruch, Gefüge, Farbe und Schimmel bewertet und so Schlussfolgerungen auf den Hygienestatus gezogen. Durch die Anwendung vor Ort und den Verzicht auf besondere Ausstattung steht das Ergebnis des

Sinnenschlüssels unmittelbar zur Verfügung. Dies ist in der Praxis bisher das Standardverfahren, wenn Silagen beim Füttern geprüft und verdorbene von guten Partien getrennt werden sollen. Die fehlende Objektivität bei der Verwendung des Sinnenschlüssels kann jedoch leicht zu Fehleinschätzungen führen.

Temperaturmessungen sind objektiv und das Ergebnis kann direkt abgelesen werden. Die Temperatur der Silage wird jedoch nicht nur vom Hygienestatus der Silage bestimmt, sondern auch von anderen Faktoren wie frühere und aktuelle Umgebungstemperatur sowie der Sonneneinstrahlung. Speziell der äußere Bereich des Silos unterliegt im Tages- und Jahresverlauf Temperaturunterschieden, die nicht vom Hygienestatus der Silage bestimmt werden. Wärmebildkameras sind geeignet, Temperaturunterschiede an der Anschnittfläche eines Flachsilos darzustellen und Anhaltspunkte für Silageverderb zu liefern. Bei bereits vermischten Silagen – wie im Futtermischwagen oder im Trog – ist die Darstellung der Wärmeverteilung dagegen nicht zielführend.

Die **Dichtebestimmung**, die **TM-Bestimmung** und die **Partikelfraktionierung** können wichtige Eckpunkte der Silierbedingungen beschreiben. Die Dichte – die auch vom TM-Gehalt und der Partikelgröße beeinflusst wird – bestimmt das Porenvolumen und damit das Eindringen von Sauerstoff, der wesentlichen Einfluss auf die Silagequalität hat. Für die Silage sind diese Methoden wichtig, um Risiken für die Silagehygiene festzustellen. Zur Charakterisierung des tatsächlichen Hygienestatus sind sie jedoch nicht zweckmäßig. Die Dichtebestimmung ist objektiv und tagesaktuell. Die TM-Bestimmung per Trockenofen ist objektiv, jedoch nicht tagesaktuell durchführbar. Die Partikelfraktionierung ist objektiv, wenn der Siebturm durch einen Motor immer gleich stark angetrieben wird. Tagesaktuell sind die Werte nur dann, wenn die Silage vor dem Sieben nicht getrocknet wird.

5.6 Einordnung der Ergebnisse

5.6.1 Auswertung des Silagemusters

Die dreidimensionalen Auswertungen der Sensorsignale sind teilweise den Ergebnissen der konventionellen Methoden ähnlich. So war zum Beispiel bei einer Maisprobe in Übereinstimmung mit den mikrobiellen Analysen, den Fütterungsversuche und den Nährstoffanalysen kein signifikanter Unterschied zwischen Tag 0 und Tag 2 zu sehen. Zwischen Tag 2, Tag 4, Tag 6 und Tag 8 fand in der dreidimensionalen Auswertung eine Auftrennung statt. Die mikrobiellen Analysen, die Fütterungsversuche und die Nährstoffanalysen haben zwischen diesen Tagen ebenfalls Unterschiede gezeigt.

Bei anderen Varianten konnte bei der Anordnung in der dreidimensionalen Auswertung zwar eine gewisse Regelmäßigkeit beobachtet werden, doch konnte trotz Abnahme der Futterraufnahme keine Auftrennung nach Verderbsdauer erreicht werden. Auch wenn solche Ergebnisse für die Klassifizierung der Silagen wenig geeignet waren, fanden sich in den Daten der angewandten Methoden Übereinstimmungen zum Auswertungsergebnis.

Bei manchen vakuumverpackten Varianten stieg der Milchsäuregehalt am Tag 8 wieder an und näherte sich somit dem Milchsäuregehalt von Tag 0. Möglicherweise ist dies eine Erklärung dafür, dass in einigen dreidimensionalen Auswertungen zwar eine Tendenz von Tag 0 bis Tag 6 zu erkennen war, Tag 8 aber wieder näher bei Tag 0 lag. Zwar ist Milchsäure als Reinsäure mit dem Sensor-Array nicht messbar, aber möglicherweise erhöht die Milchsäure die Verflüchtigung anderer Stoffe oder es sind parallel zur Milchsäure weitere Stoffe gebildet worden, die in den konventionellen Analysemöglichkeiten nicht berücksichtigt werden. Diese könnten dann für eine Annäherung des Signalmusters von Tag 0 und Tag 8 verantwortlich sein.

5.6.2 Silierglasversuche

Die Silierglasversuche mit Mais haben gezeigt, dass die Unterschiede im Signalmuster von Erntetermin zu Erntetermin – und dadurch bedingt unterschiedlichem Trockenmassegehalt – groß waren. Bei Silagen vom gleichen Erntetermin und unterschiedlichem Verderbsstatus zeigten sich ebenfalls Unterschiede, allerdings waren diese Unterschiede wesentlich kleiner als der Unterschied des Signalmusters von guten Silagen verschiedener Erntetermine.

Daraus ergeben sich wesentliche Konsequenzen: Es gibt kein spezifisches Signalmuster für „gute Maissilage“. Es ist nicht möglich, Silagen unbekannter Herkunft mit dem Chemosensor-System zu untersuchen und als gut zu bewerten. Vielmehr ist es nötig, bei jeder Silage, die bewertet werden soll, zunächst Kalibriermessungen durchzuführen. Dazu muss von dieser Silage das typische Muster für gute Silage zunächst ermittelt werden und durch die herkömmlichen Analysemöglichkeiten bestätigt werden. Bei gleichbleibenden Silierbedingungen – Siliersubstrat von einem einheitlichen Erntebestand, gleichmäßiger TM-Gehalt, gleichbleibende Dichte und gleiche Partikellängenverteilung – kann dann eine homogene Silage entstehen, bei der der Einsatz eines Chemosensor-Systems zur Bewertung von aerob einsetzenden Verderbsprozessen erfolgreich ist. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass auch „gute Silagen“ unterschiedliche Inhaltsstoffe haben können. So können die einzelnen Stoffwechselprozesse zum Beispiel durch den natürlicherweise schwankenden Mikroorganismenbesatz des Siliergutes variieren und so Unterschiede im Signalmuster verursachen. Diese Veränderungen im Signalmuster sind dann an sich richtig und logisch, allerdings zeigen sich Unterschiede im Signalmuster auch dann, wenn die Unterschiede in der Silagezusammensetzung für die eigentliche Silagequalität ohne Bedeutung sind. Daraus resultiert eine Messunsicherheit des Systems (vgl. Kapitel 5.6.4).

5.6.3 Auswertung der Signalhöhe

Vier der insgesamt sechs untersuchten Herstellungsvarianten (Mais) zeigen einen sprunghaften Anstieg des Sensorsignals am vierten beziehungsweise sechsten Verderbstag. Dies trifft auf alle sechs Sensoren zu. Der Vergleich mit den Ergebnissen der herkömmlichen Verfahren zeigt eine Beziehung der Sensorhöhe zum Vorkommen an ungewünschten Produkten, der Temperaturzunahme und dem Präferenzverhalten der Ziegen. Der Anstieg der Sensorhöhe erfolgt dabei teilweise zwei Tage im Voraus, so dass der Einsatz eines Chemosensor-Systems das Potential hat, beginnenden Silageverderb noch vor den herkömmlichen Methoden zu messen. Dies verschafft den Vorteil, dass Silagen rechtzeitig – bevor z. B. die Futteraufnahme zurückgeht - verfüttert werden können. Gerade vor dem Hintergrund, dass das Futter bei eintägiger Trog säuberung nach der eigentlichen Futterzuteilung weiter dem aeroben Verderb ausgesetzt ist, könnte dies einen entscheidenden Vorteil darstellen.

Bei zwei der sechs gemessenen Maisvarianten ist der Trend zu ansteigender Signalthöhe mit Zunahme der Verderbsdauer nur sehr schwach beziehungsweise nicht vorhanden. Genau diese beiden Varianten hatten die Parameterkombination kurze theoretische Häcksellänge und hoher Verdichtungsdruck – die Eigenschaften, die eine besonders hohe Lagerungsdichte ermöglichen. Trotzdem konnten bei diesen Varianten mit den angewandten Methoden Änderungen an unerwünschten Stoffen, der Temperatur und des Präferenzverhaltens nachgewiesen werden.

Niedrige Signalthöhen können demnach sowohl „Verderb“ als auch „Kein Verderb“ anzeigen. Hohe Signale wurden nur bei verdorbenen Silagen festgestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass hohe Signale immer „Verderb“ anzeigen und niedrige Signale für „Kein Verderb“ sprechen. Die Festlegung eines Grenzwertes, ab welcher Signalthöhe „Verderb“ angezeigt wird, ist dennoch kritisch, da die Signalthöhe bei den verdorbenen Silagen unterschiedlich ausfällt.

5.6.4 Messunsicherheit

Die Qualität von Silagen ist das Resultat von vielfältigen biologischen Silier- und Verderbsprozessen. Wie AMPUERO und BOSSET (2003) beschreiben, ist die Variabilität an Stoffen bei solchen natürlichen Produkten besonders groß, so dass Untersuchungen immer einen großen Probenumfang benötigen, um die Klassifizierung zu bestätigen.

Die Variabilität zeigt sich auch darin, dass sich Silagen nicht in zwei Arten von Proben (mit und ohne Fehlgeruch) einteilen lassen. Vielmehr gibt es verschiedene Arten von Fehlgerüchen und zwischen „unverdorbenen“ und „verdorbenen“ Silagen gibt es viele Abstufungen.

Die große Variabilität auch innerhalb einer Klasse (z.B. Klasse „Gute Silage“) bedingt, dass in Silagen der gleichen Klasse unterschiedliche Stoffe vorhanden sind. Auch wenn diese Stoffe nicht qualitätsbestimmend sind, können sie trotzdem – wie von BOEKER (2010 b) beschrieben – die Messung dominieren. In diesem Fall haben solche Gase, die für die Silagequalität ohne Bedeutung sind, aufgrund der stärkeren Wechselwirkung zwischen Gas und Sensor großen Einfluss auf die Messung. Wenn gleichzeitig die Wechselwirkung zwischen qualitätsbestimmenden Gasen und Sensor gering ist, dann dominieren die nicht qualitätsrelevanten Begleitgase die Messung. Als Folge werden in der Datenauswertung

unterschiedliche Klassen gebildet, obwohl die Silagen der gleichen Qualitätsklasse angehören.

Als Erklärungsansatz für die beobachtete ungenügende Klassifizierung der Grassilagen kann die von BOEKER (2010 a) angeführte Unsicherheit dienen, dass auch abweichende Gasmischungen ein identisches Signalmuster erzeugen können. Wie BOEKER (2010 a) ausführt, besteht diese Gefahr immer dann, wenn entweder wechselwirkungsähnliche Gase gemessen werden oder die abweichenden Gaskomponenten mit den verwendeten Gassensoren nicht erfasst werden. Zwar wurde für die Untersuchungen der Silagen eine Kombination von verschiedenen Schwingquarz-Sensoren verwendet, um den Erfassungsbereich zu vergrößern; dennoch ist es möglich, dass die relevanten Gaskomponenten nicht erfasst werden.

Die Kombination mehrerer Schwingquarz-Sensoren zu einem Array ist auch deshalb sinnvoll, da die Sensoren bei einem Ausfall nicht ersetzt werden können. Nach GARDNER und BARTLETT (1994) ist die Signalmessung von der physikalischen Struktur und der Porosität der sensitiven Schicht abhängig. Beim Austausch eines Sensors kann die ursprüngliche sensitive Schicht nicht beibehalten werden, so dass der Ersatz eines Sensors immer eine Veränderung des Signalmusters bewirkt. Deshalb wird auf den jeweiligen Sensor verzichtet, woraus eine Verkleinerung des Erfassungsbereichs resultiert. Dementsprechend bedeutet der Ausfall eines Sensors immer ein erhöhtes Risiko, dass relevante Gase nicht erfasst werden.

Die Untersuchungen mit Reinsäure dienten der Überprüfung der Sensorkonstanz. Es zeigte sich, dass das Chemosensor-System – über einen langen Zeitraum gesehen – Veränderungen der Messeigenschaften aufwies. Aus diesen von BOEKER (2010 a) als „Drift“ oder „Alterung“ bezeichneten Veränderungen resultiert die Messunsicherheit, dass Silagen mit gleichen Gaskomponenten unterschiedliche Signalmuster erzeugen. Zur Vermeidung von nicht reversiblen Sensorveränderungen wurde die Anreicherungszeit reduziert, wenn extrem hohe Signale gemessen wurden. Dennoch konnte eine „Drift“ der Sensoren über längere Zeiträume nicht vermieden werden, woraus beim Vergleich von zeitlich weit auseinander liegenden Messergebnissen ein gewisses Risiko resultiert.

5.6.5 Vergleich mit anderen Publikationen zur Silagebewertung mittels Chemosensor-System

Neben den verwendeten Sensoren, der Art der Silagegewinnung und der Art der Silagelagerung unterscheidet sich die vorliegende Forschungsarbeit gegenüber den Arbeiten von DIETRICH et al. (2002) und GIBAUD et al. (2003), die der gleichen Arbeitsgruppe entstammen, dadurch, dass DIETRICH et al. (2002) und GIBAUD et al. (2003) ausschließlich Grassilagen verwendet haben.

Im Fall der Grassilage konnten sie zeigen, dass eine Klassifizierung der Grassilagen vom Prinzip her möglich ist. Bei den genannten Publikationen ist der Probenumfang jedoch entweder sehr gering – so bei DIETRICH et al. (2002) mit 21 Silageproben und bei MASOERO et al. (2007) mit 33 Silageproben – oder es gibt keinen Hinweis auf einen größeren Probenumfang – so bei GIBAUD et al. (2003). Nach AMPUERO und BOSSET (2003) ist es jedoch notwendig, dass Experimente an natürlichen Produkten auf einem großen Probenumfang basieren müssen, da natürliche Produkte selbst innerhalb einer Klasse eine erhebliche Variabilität haben. In Übereinstimmung zu diesen Forderungen wurde in der vorliegenden Forschungsarbeit eine Vielzahl an Silagevarianten untersucht, die sich im Substrat, dem Verdichtungsdruck, der Schnitt- bzw. Häcksellänge und der Verderbsdauer unterscheiden.

GIBAUD et al. (2003) verwendeten Silageproben, die von der Arbeitsgemeinschaft Futterbau und Futterkonservierung auf Praxisbetrieben gesammelt wurden. Bei dieser Vorgehensweise kann nicht ausgeschlossen werden, dass betriebsspezifische Charakteristika und methodische Abweichungen wie die Art der Probenahme die spätere Klassifizierung beeinflussen. Die gezielte Herstellung der Silagevarianten für die Versuche – wie es für die vorliegende Forschungsarbeit durchgeführt wurde – ermöglicht eine weitestgehende Reduzierung solcher unbeabsichtigter Einflussfaktoren.

Aufgrund des notwendigen Gefügerhalts für die Fütterungsversuche konnten die Silageproben nicht eingefroren werden. GIBAUD et al. (2003) haben die Silageproben bei gleichzeitigem Verzicht auf die Fütterungsversuche tiefgefroren gelagert. Zwar wird auf diese Weise die Problematik der Vakuumlagerung umgangen, jedoch ist unklar, wie sich der Auftauprozess und die auftaubedingten Temperaturunterschiede der Silage auf die Messung auswirken.

Zwar wurden Referenzgrößen hinsichtlich Silagegeruch von DIETRICH et al. (2002) und GIBAUD et al. (2003) bisher nicht berücksichtigt, doch beabsichtigen GIBAUD et al. (2003), den DLG-Sinnenschlüssel als Referenzgröße zu verwenden. Der DLG-Sinnenschlüssel ist jedoch subjektiv, da das Ergebnis nach NUßBAUM (2012 b) von vielfältigen Faktoren wie der Erfahrung, der Sinnesleistung, der Umgebungstemperatur sowie den Raum- und Lichtverhältnissen beeinflusst wird. In diesen Fällen wird – wie schon von BOEKER und HAAS (2007) beschrieben – ein genau messendes Messsystem mit einer Methode kalibriert, deren Genauigkeit zur Wahrnehmung des Geruchseindrucks gering ist.

In der vorliegenden Forschungsarbeit wurde der Silagegeruch zusätzlich durch das Präferenzverhalten der Ziegen mit in die Studien einbezogen. Zwar unterliegen auch die Sinne der Ziegen tierindividuellen Unterschieden, doch konnte durch die Verwendung von 12 verschiedenen Ziegen und dem Vorlegen aller möglichen Silagekombinationen im Präferenzversuch eine weitgehende Objektivität erreicht werden.

5.7 Ausblick

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Messungen mit dem Chemosensor-System das Potential haben, den Silageverderb bereits vor dem Zurückgang der Futteraufnahme zu erkennen. Gleichzeitig hat sich jedoch auch gezeigt, dass bis jetzt noch keine Routinemessungen möglich sind. Insgesamt sind zusätzliche Arbeiten zu diesem Thema weiterhin sinnvoll, da es nach wie vor keine Methode zur tagesaktuellen und fundierten Bewertung von Silagen auf den Praxisbetrieben gibt. Daraus ergibt sich weiterer Forschungsbedarf.

Angesichts der großen Variabilität der Silagen bei gleicher Herstellungsweise und gleichem Substrat ist zu überprüfen, wie die Silagen für vergleichende Messungen besser standardisiert werden können. Die Verwendung von bestimmten Mikroorganismen zum Impfen der Silage könnte möglicherweise dabei helfen, die unbeherrschbare Vielfalt der Silagen infolge eines biologischen Prozesses wie der Silierung zu reduzieren.

Ein weiterführender Ansatz sind Experimente zur Klärung der Frage, wie das Signalmuster an verschiedenen Messstellen innerhalb eines bestimmten Flachsilo ausfällt. Möglicherweise kann auch bei einem Flachsilo – wie bei den Kleinsilos bereits gezeigt – eine Trennung nach Qualität erreicht werden. Bei einem Flachsilo liegt eine zusätzliche Herausforderung darin, dass durch die größere Erntemenge eine erhebliche größere Variabilität im Siliersubstrat und in den Silierbedingungen zu erwarten ist, die dann zu einer größeren Bandbreite an Signalmustern innerhalb des Silos führen könnte. Grundsätzlich ist es jedoch denkbar, dass das Chemosensor-System an einem bestimmten Flachsilo mit homogenem Siliersubstrat trainiert wird, um genau dieses Flachsilo später überwachen zu können.

Der Versuchsaufbau wurde mit einem separaten Aktivkohlefilter ausgestattet. Es hat sich gezeigt, dass dadurch Messungen auch unter geruchsintensiven Laborbedingungen unproblematisch sind. Ein folgender Schritt ist der Einsatz des Chemosensor-Systems im landwirtschaftlichen Praxiseinsatz zur Bestätigung der Laborerfahrungen. Ungeklärte Punkte sind, wie sich hohe Sommer- und tiefe Wintertemperaturen auf die Signale auswirken.

Alternativ zu den unspezifischen Untersuchungen mittels Chemosensor-System kann eine genaue Bestimmung der einzelnen flüchtigen Silagestoffe mittels Gaschromatographie - Massenspektrometrie durchgeführt werden. Werden die „Verderbs-Gase“ zuvor eindeutig

identifiziert, könnte so ein Abgleich der einzelnen verderbsanzeigenden Stoffe erfolgen. Dies würde eine Bewertung der Silage ermöglichen. Für Routineuntersuchungen ist die Analysemethode Gaschromatographie - Massenspektrometrie und die nachfolgende Auswertung der Daten bisher deutlich zu kosten- und zeitaufwendig. Möglicherweise wird diese Messtechnik in Zukunft so weiterentwickelt, dass schnellere Messungen erreicht werden. Auf diese Weise könnten sich neue Chancen für die Silagebewertung ergeben.

Die zur Ermöglichung der Fütterungsversuche angewendete Methode der Vakuumverpackung konnte bei verdorbenen Silagen die Veränderungsprozesse nicht immer unterdrücken. Hinzu kam, dass das Vakuumieren das Sensorsignal beeinflusste. Hier scheint es sinnvoll, in weiterführenden Experimenten alternative Konservierungsmethoden wie Schutzgas- und Hochdruckverfahren zu untersuchen, um die Wirkung auf das Sensorsignal zu beschreiben.

Wenn sich herausstellt, dass auch diese Methoden eine Änderung des Sensorsignals hervorrufen, sollten verstärkt Messungen mit unbehandelten Silageproben durchgeführt werden. So kann die Chance erhöht werden, verlässliche Grenzwerte der Sensorhöhe für den Silageverderb festzulegen. Diese Grenzwerte bedeuten einen wichtigen Schritt hinsichtlich der in der europäischen Hygienegesetzgebung beschriebenen Anwendung einer Risikoanalyse („Hazard Analysis“) an kritischen Kontrollpunkten („Critical Control Points“) in der Futtermittelprimärproduktion.

6 Zusammenfassung

Das Ziel der Grobfutterkonservierung ist ein stabiler Schutz der Futtermittel vor dem Verderb und ein weitgehender Erhalt der Futterwerteigenschaften von der Ernte bis zum Tier. Dabei sind Silagen von vielfältigen Verderbsrisiken bedroht. In der Praxis stehen zwar unterschiedliche Informationsmöglichkeiten für eine Qualitätseinstufung von Silagen zur Verfügung, doch führt in der Regel keine dieser Bewertungsmethoden zu einer fundierten, tagesaktuellen Einschätzung über die unbedenkliche Verwendbarkeit der Silage.

Zur objektiven Bewertung der Silagequalität wurde ein Schwingquarz basiertes Chemosensor-System speziell für Untersuchungen von Silagen erweitert und angepasst. Als neuer methodischer Ansatz wurden andere Untersuchungsmethoden hinsichtlich Schmackhaftigkeit, Siliererfolg, Verderb und Hygienestatus systematisch in die Studien einbezogen, so dass umfangreiche Daten zur Charakterisierung der mit dem Chemosensor-System untersuchten Silageproben vorlagen. Diese Varianten unterschieden sich hinsichtlich des Substrates (Mais und Feldgras), der Häcksel- bzw. Schnittlänge, dem Trockenmassegehalt, dem Verdichtungsdruck (0,1 und 0,2 MPa) und der Dauer der aeroben Lagerung (0, 2, 4, 6 und 8 Tage). Insgesamt wurden 80 verschiedene Silagevarianten hergestellt. In den Hauptversuchen wurden 210 Silageproben untersucht.

Für die Messung der Silagegase wurden umfassende Anforderungen an den Versuchsaufbau gestellt, die in mehreren Schritten umgesetzt wurden. In einem ersten Schritt wurde eine Probeapparatur entwickelt, bei der Luft in einem Aktivkohlefilter gereinigt wird und anschließend im Probeglas mit dem Silagegas angereichert wird. In einem weiteren Schritt wurden solche Bestandteile des Versuchsaufbaus optimiert, die entweder selbst eine Signaländerung des Chemosensor-Systems bewirkten oder denen der Silagegeruch lange anhaftete.

In einer weiteren Entwicklungsstufe wurde die Effizienz bei der Nutzung des begrenzt vorhandenen Silagegases gesteigert. Hierzu wurden a) ein Rückfuhrsystem entwickelt, dass in den Messphasen mit geringem Gasbedarf das überschüssige Silagegas wieder in das System zurückführt und b) zusätzliche Pumpen in den Versuchsaufbau integriert, die in den verschiedenen Messphasen gezielt so gesteuert wurden, dass angelieferte und benötigte Menge an Silagegas im passenden Verhältnis zueinander standen.

Neben den eigentlichen Messungen mit Silage wurden Versuche mit Reinsäure durchgeführt, die sich – im Gegenteil zu den Messungen mit Silage – auch nach längerer Zeit reproduzieren ließen. Diese Reproduzierbarkeit ermöglicht eine Überprüfung der

Sensor-Konstanz über einen längeren Zeitraum hinweg. Daneben wurden Reinsäuremessungen zur Festlegung der optimalen Systemeinstellungen durchgeführt.

Für eine gute Auftrennung der Silagen nach Qualität wurden Silagen mit verschiedenen Einstellungen des Chemosensor-Systems gemessen und die optimalen Einstellungen ermittelt. In den verschiedenen Messphasen (Adsorptionsphase, Referenzphase, Desorptionsphase 1, Desorptionsphase 2 und Kühlphase) wurde mit verschiedenen Einstellungen hinsichtlich Durchfluss, Temperatur und Zeit gearbeitet. Als besondere Herausforderung ist in diesem Zusammenhang die erhebliche zeitliche Eingrenzung für die vergleichenden Untersuchungen zu nennen, die aus den eintretenden Verderbsprozessen der Silage bei Sauerstoffzutritt resultiert.

Es zeigte sich, dass es erheblichen Einfluss auf die Signalstärke und das Signalmuster hat, ob der Trockenmassegehalt bereits vor dem Silierprozess oder erst nach dem Silierprozess variiert.

Vergleichende Untersuchungen von Silagen, die sowohl vor dem Einvakuumieren als auch nach dem Einvakuumieren und vierwöchiger Lagerung gemessen wurden, haben eine Veränderung von Signalthöhe und Signalmusters im Rahmen der Vakuumlagerung gezeigt.

Die Daten des Chemosensor-Systems wurden in einem ersten Ansatz mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse transformiert und die Auswertung in einem dreidimensionalen Diagramm dargestellt. Mit dieser Methode konnte in einem Koordinatensystem eine „räumliche Trennung“ der Datenpunkte in Abhängigkeit der Verderbsdauer für einen Teil der Silagevarianten erreicht werden.

Für den größten Teil der Silagevarianten ergab diese Auswertungsmethode keine klare Auftrennung hinsichtlich Verderbsdauer, obwohl in vielen Fällen mit den angewandten Untersuchungsmethoden Qualitätsverluste nachgewiesen werden konnten.

Deshalb wurde in einem zweiten Ansatz die Signalthöhe ausgewertet und deren Korrelation zur Futteraufnahme berechnet. Während die Korrelation für die Grassilagen schwach war, zeigte sich bei den Maissilagen eine negative Beziehung der Sensorhöhe zur Futteraufnahme. Mit $r = -0,53$ ($p < 0,05$; $n = 90$) wies Sensor 3 die stärkste Korrelation aller Sensoren auf. Die niedrigste Korrelation hatte Sensor 4 mit $r = -0,43$ ($p < 0,05$; $n = 90$).

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Messungen mit dem Chemosensor-System das Potential haben, den Silageverderb bereits vor dem Zurückgang der Futteraufnahmemenge zu erkennen. Gleichzeitig hat sich jedoch auch gezeigt, dass bis jetzt keine Routinemessungen möglich sind.

7 Literaturverzeichnis

- ALEIXANDRE, M.; J. LOZANO; J. GUTIÉRREZ; I. SAYAGO; M. J. FERNÁNDEZ; M. C. HERRILLO (2008): Portable e-nose to classify different kinds of wine. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132, 1, 71-76
- AMPUERO, S.; J. O. BOSSET (2003): The electronic nose applied to dairy products: a review. *Sensors and Actuators B*, 94, 1-12
- AMPUERO, S.; S. BOGDANOV; J.O. BOSSET (2004): Classification of unifloral honeys with an MS-based electronic nose using different sampling modes: SHS, SPME and INDEX. *European Food Research and Technology*, 218, 2, 198-207
- ANONYMUS (1976): VDLUFA Methodenbuch, Band III, Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. 3. Auflage, Gesamtwerk einschließlich 1.-8. Ergänzungslieferung
- ANONYMUS (1996): DIN 10961: 1996-08: Schulung von Prüfpersonen für sensorische Prüfungen
- ANONYMUS (2005): 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
- ANONYMUS (2006): Trockenmassebestimmung mit der Mikrowelle – eine Anleitung. In: Bundesarbeitskreis Futtermittelkonservierung (Hrsg.) (2006): *Praxishandbuch Futtermittelkonservierung, Silagebereitung – Silierzusätze – Dosiergeräte – Silofolien*, DLG-Verlag Frankfurt am Main
- ANONYMUS (2012): DIN 10950: 2012-10: Sensorische Prüfung – Allgemeine Grundlagen
- BALASUBRAMANIAN, S.; PANIGRAHI, S.; KOTTAPALLI, B.; WOLF-HALL, C.E. (2007): Evaluation of an artificial olfactory system for grain quality discrimination. *LWT - Food Science and Technology*, 40, 1815–1825.
- BASSO, F. C.; T. F. BERNARDES; D. R. CASAGRANDE; B. N. LODO; A. P. T. P. ROTH; R. A. REIS (2009): Aerobic deterioration in corn silage sealed with oxygen barrier film under farm conditions. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 211-212
- BAUMONT, R. (1996): Palatability and feeding behaviour in ruminants. A review. *Annales de zootechnie*, 45, 385-400
- BECKER, H. (1995): *Reflektierte Oberflächenwellen: Eine neue Methode der Sensorik*, Universität Heidelberg, Dissertation
- BENEDETTI, S.; N. SINELLI; S. BURATTI; M. RIVA (2005): Shelf Life of Crescenza Cheese as Measured by Electronic Nose. *Journal of Dairy Science*, 88, 9, 3044-3051
- BENEDETTI, S.; S. BURATTI; A. SPINARDI; S. MANNINO; I. MIGNANI (2008): Electronic nose as a non-destructive tool to characterise peach cultivars and to monitor their ripening stage during shelf-life. *Postharvest Biology and Technology*, 47, 2, 181-188
- BERNA, A. Z.; J. LAMMERTYN; S. SAEVELS; C. DI NATALE; B. M. NICOLAI (2004): Electronic nose systems to study shelf life and cultivar effect on tomato aroma profile. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 97, 2-3, 324-333

- BERNA, A. Z.; S. TROWELL; W. CYNKAR; D. COZZOLINA (2008): Comparison of Metal Oxide-Based Electronic Nose and Mass Spectrometry-Based Electronic Nose for the Prediction of Red Wine Spoilage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 9, 3238-3244
- BERNARDES, T. F.; R. A. REIS; M. K. MIYAZAKI; A. P. T. P. ROTH (2009): Aerobic deterioration in corn silage covered with oxygen barrier film in stack silos. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 215-216
- BHATTACHARYA, N.; B. TUDUB; A. JANAA; D. GHOSHA; R. BANDHOPADHYAYAB; M. BHUYANC (2008): Preemptive identification of optimum fermentation time for black tea using electronic nose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 131, 1, 110-116
- BLACKWOOD, D.; M. JOSOWICZ (1991): Work Function and Spectroscopic Studies of Interactions between Conducting Polymers and Organic Vapors. *Journal of Physical Chemistry*
- BOEKER, P. (2010 a) : Elektronische Nasen: das methodische Konzept und seine Problematik, Teil 1: Einführung und Problemlage, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, Band 70, Nr. 7-8, S. 314-320
- BOEKER, P. (2010 b): Elektronische Nasen: das methodische Konzept und seine Problematik, Teil 2: Methodische Anwendung, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, Band 70, Nr. 10, S. 431-436
- BOEKER, P.; T. HAMACHER; D. MANNEBECK; P. WIMMER und G. HORNER (2003): Methodik und Technik der Online-Geruchsmessung, Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft, 63, Nr. 7-8, S. 283-289
- BOEKER, P.; T. HAAS (2007): Die Messunsicherheit der Olfaktometrie. Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft, 67, Nr.7/8, 331-340
- BÖHM, J. (2006): Mycotoxins in the forage and health problems in ruminants. 12th International Symposium Forage Conservation, 03.-05. April 2006, Brünn, Tschechien, 33-36
- BORREANI, G.; A. REVELLO CHION; E. TABACCO (2009): Enhancing oxygen impermeability of stretch film for wrapped silage with the use of new polymers. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 97-98
- BORREANI, G.; E. TABACCO (2012): Effect of silo management factors on aerobic stability and extent of spoilage in farm maize silages. XVIth International Silage Conference, 2.-4. Juli 2012, Hämeenlinna, Finnland, 71-72
- BOSTEDT, H. (2006): Fruchtbarkeitsmanagement beim Rind, 5. Auflage, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main
- BREZMES, J.; E. LLOBET; X. VILANOVA; J. ORTS; G. SAIZ; X. CORREIG (2001): Correlation between electronic nose signals and fruit quality indicators on shelf-life measurements with pink lady apples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 80, 1, 41-50
- BUCHGRABNER, K. (2001): Methode zur Ermittlung der Futterwertzahl. Jahrestagung der Arbeitsgemeinschaft landwirtschaftlicher Versuchsanstalten, Wolfpassing

- BUCHGRABNER, K. (2002): Bewertung der Grundfutterqualitäten in Österreich. 8. Alpenländisches Expertenforum, Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein, Irnding
- BUESCHER, W.; Y. SUN; P. SCHULZE LAMMERS, F. ROß; C. MAACK; J. LIN; Q. CHENG; W. SUN (2009): Verbesserte Dichtebestimmung von Silageballen mit Penetrometern. *Landtechnik*, 64, Nr.3, 187-190
- BUNTINX, S.E., POND, K.R., FISHER, D.S., BURNS, J.C. (1997): The utilization of multidimensional scaling to identify forage characteristics associated with preference in sheep. *Journal of Animal Science*, 75, 1641-1650
- BÜSCHER, W. (2006): Risikomanagement und Entscheidungsfindung aus verfahrenstechnischer Sicht. In: Tagungsband GKL – Frühjahrstagung, 28. und 29. März 2006, Institut für Landtechnik, Bonn, 2-4
- CAMPAGNOLI, A.; CHELI, F.; POLIDORI, C.; ZANINELLI, M.; ZECCA, O.; SAVOINI, G.; PINOTTI, L.; DELL'ORTO, V. (2011): Use of the electronic nose as a screening tool for the recognition of durum wheat naturally contaminated by deoxynivalenol: A preliminary approach. *Sensors*, 11, 4899–4916.
- CAMPAGNOLI, A.; V. DELL'ORTO (2013): Potential Application of Electronic Olfaction Systems in Feedstuffs Analysis and Animal Nutrition. *Sensors*, 13, 14611-14632
- CERRATO OLIVEROS, M. C.; J. L. PÉREZ PAVÓN; C. GARCÍA PINTO; M. E. FERNÁNDEZ LAESPADA; B. MORENO CORDERO; M. FORINA (2002): Electronic nose based on metal oxide semiconductor sensors as a fast alternative for the detection of adulteration of virgin olive oils. *Analytica Chimica Acta*, 459, 2, 219-228
- CERRATO OLIVEROS, M. C.; R. BOGGIA; M. CASALE; C. ARMANINO; M. FLORINA (2005): Optimisation of a new headspace mass spectrometry instrument: Discrimination of different geographical origin olive oils. *Journal of Chromatography A*, 1076, 1-2, 7-15
- CHANTARACHOTI, J.; A. C. M. OLIVEIRA; B. H. HIMELBLOOM; C. A. CRAPO; D. G. MC LACHLAN (2006): Portable Electronic Nose for Detection of Spoiling Alaska Pink Salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*). *Journal of Food Science*, 71, 5, 414-421
- CHELI, F.; A. CAMPAGNOLI; L. PINOTTI; G. SAVOINI; V. DELL'ORTO (2009): Electronic nose for determination of aflatoxins in maize. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 13(S), 39-43
- CHERNEY, J.H.; D.J.R. CHERNEY (2003): Assessing silage quality. In: Buxton, D.R.; R.E. MUCK; J.H. Harrison: *Silage Science and technology*, 141-198
- CHMELOVA, S.; J. TRISKA.; K. RUZICKOVA; P. KALAC (2009): Determination of aliphatic aldehydes in maize and grass silages using on-fibre derivatisation with 0-(2,3,4,5,6-pentafluoro)benzylhydroxylamine. *Animal feed science and technology* 152, 152-160
- COCCHI, M.; C. DURANE; A. MARCHETTI; C. ARMANINO; M. CASALE (2007): Characterization and discrimination of different aged 'Aceto Balsamico Tradizionale di Modena' products by head space mass spectrometry and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 589, 1, 96-104

- COLE, M.; J. A. CONVINGTON; J. G. GARDNER (2011): Combined electronic nose and tongue for a flavour sensing system. *Sensors and Actuators B*, 156, 832-839
- COSIO, M. S.; D. BALLABIO; S. BENEDETTI; C. GIGLIOTTI (2006): Geographical origin and authentication of extra virgin olive oils by an electronic nose in combination with artificial neural networks. *Analytica Chimica Acta*, 567, 2, 202-210
- COSIO, M. S.; D. BALLABIO; S. BENEDETTI; C. GIGLIOTTI (2007): Evaluation of different storage conditions of extra virgin olive oils with an innovative recognition tool built by means of electronic nose and electronic tongue. *Food Chemistry*, 101, 2, 485-491
- CYNKAR, W.; D. COZZOLINO; B. DAMBERGS; L. JANIK; M. GISHEN (2007): Feasibility study on the use of a head space mass spectrometry electronic nose (MS e-nose) to monitor red wine spoilage induced by *Brettanomyces* yeast. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124, 1, 167-171
- DI NATALE, C.; G. OLAFSDOTTIR; S. EINARSSON; E. MARTINELLI; R. PAOLESSE; A. D'AMICO (2001): Comparison and integration of different electronic noses for freshness evaluation of cod-fish fillets. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77, 1-2, 572-578
- DIETRICH, F.; G. PAHLOW; C. PAUL (2002): Einsatz einer elektronischen Nase zur Klassifizierung von Grassilagen. *FAL-Jahresbericht, Braunschweig 2002*, 32.
- DLG – Ausschuss für Futtermittelkonservierung (Hrsg.) (2004): Grobfuttermittelbewertung. Teil A - DLG-Schlüssel zur Beurteilung von Grünfütter, Silage und Heu mit Hilfe der Sinnenprüfung. *DLG-Information 1/2004*, 1-16
- DLG (2000): DLG-Richtlinien für die Prüfung von Siliermitteln auf DLG-Gütezeichen-Fähigkeit. DLG, Frankfurt a. M.
- DRIEHUIS, F. (2012): Silage and the safety and quality of dairy foods: a review. XVIth International Silage Conference, 2.-4. Juli 2012, Hämeenlinna, Finnland, 87-100
- DRIEHUIS, F.; P. G. VAN WIKSELAAR (1999): The prevention of alcoholic fermentation in high dry matter grass silage. XIIth International Silage Conference, 5.-7. July 1999, Uppsala, Schweden, 133-134
- DU, W.-X.; C.-M. LIN, T. HUANG; J. KIM; M. MARSHALL; C.-I. WEI (2002): Potential Application of the Electronic Nose for Quality Assessment of Salmon Fillets under various Storage Conditions. *Journal of Food Science*, 67, 1, 307-313
- DUTTA, R.; E. L. HINES; J. W. GARDNER; D. D. UDREA; P. BOILET (2003): Non-destructive egg freshness determination: an electronic nose based approach. *Measurement Science and Technology*, 14, 190
- EIFLER, J.; MARTINELLI, E.; SANTONICO, M.; CAPUANO, R.; SCHILD, D.; DI NATALE, C. (2011): Differential detection of potentially hazardous fusarium species in wheat grains by an electronic nose. *PLoS One*, 6
- EL BARBRI, N.; E. LLOBET; N. EL BARI; X. CORREIG; B. BOUCHIKHI (2008): Electronic Nose Based on Metal Oxide Semiconductor Sensors as an Alternative Technique for the Spoilage Classification of Red Meat. *Sensors*, 8, 1, 142-156

- EL-GHOUL W.; Y. KHAMIS; W. HOFMANN; A. HASSANEIN (2000): Beziehungen zwischen Klauenerkrankungen und nicht metabolischen Störungen beim Milchrind. *Praktischer Tierarzt* 81: 11, 942-949
- FALASCONI, M.; E. GOBBI; M. PARDO; M. D. TORRE; A. BRESCIANI; G. SBERVEGLIERI (2005): Detection of toxigenic strains of *Fusarium verticillioides* in corn by electronic olfactory system. *Sensors and Actuators B*, 108, 250-257
- FYCHAN, R.; R. SANDERSON; V. J. THEOBALD; E. L. BAKEWELL; D. R. DAVIES (2009): Grass silage quality from big bales wrapped with either white or black film. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 233-234
- GALLER, J. (1999): Fruchtbarkeit beim Rind. Haltung – Fütterung – Krankheiten. Leopold Stocker Verlag, Graz – Stuttgart
- GARCÍA, M.; M. ALEIXANDRE; M. C. HORRILLO (2005): Electronic nose for the identification of spoiled Iberian hams. Spanish Conference on Electron Devices, Madrid, 537-540
- GARDNER, J. W.; P. N. BARTLETT (1994): A brief history of electronic noses. *Sensors and Actuators B*, 18-19, 211-220
- GARDNER, J. G.; P. N. BARTLETT (1996): Performance definition and standardization of electronic noses. *Sensors and Actuators B*, 33, 60-67
- GARDNER, J. W.; P. N. BARTLETT (1999): *Electronic Noses – Principles and applications*. Oxford University Press, New York
- GEDECK, B. (1995): Futter- und Fütterungshygiene. In: Abel, H.; G. Flachowsky; H. Jeroch; S. Molnar (Hrsg., 1995): *Nutztierernährung*. Gustav Fischer Verlag, Jena
- GERLACH, K. (2013): The aerobic deterioration of silages as estimated from chemical composition and dietary choice by goats. Dissertation, VVB Laufersweiler Verlag, Giessen
- GERLACH, K.; F. ROß; K. WEIß; W. BÜSCHER; K.-H. SÜDEKUM (2013): Changes in maize silage fermentation products during aerobic deterioration and effects on dry matter intake by goats. *Agricultural and Food Science*, 22, 1, 168-181
- GERLACH, K.; F. ROß; K. WEIß; W. BÜSCHER; K.-H. SÜDEKUM (2014): Aerobic exposure of grass silages and its impact on dry matter intake and preference by goats. *Small Ruminant Research*, 117, 2-3, 131-141
- GERLACH, K.; F. ROß; W. BÜSCHER; K.-H. SÜDEKUM (2010): Untersuchung zum aeroben Verderb von Maissilagen. 122. VDLUFA-Kongress, Kiel, 21.-22. September 2010, 66
- GERLACH, K.; F. ROß; W. BÜSCHER; K.-H. SÜDEKUM (2012 a): The utilization of multidimensional scaling to evaluate preferences of goats for different grass silages. *Proceedings of the 3rd Nordic Feed Science Conference*, Uppsala, Sweden, 28.-29. Juni 2012, 67-71
- GERLACH, K.; K. WEIß; F. ROß; W. BÜSCHER; K.-H. SÜDEKUM (2012 b): Changes in maize silage fermentation products during aerobic deterioration and its impact on feed intake by goats. XVIth International Silage Conference, 2.-4. Juli 2012, Hämeenlinna, Finland, 38-39

- GIBAUD, H.; F. DIETRICH; C. PAUL; G. PAHLOW; J.M. GREEF (2003): Die Untersuchung ungetrockneter Grassilagen mittels NIR-Diodenzeilenspektrometer und elektronischer Nase. Mitteilungen Arbeitsgemeinschaft Grünland und Futterbau 2003, Band 5
- GOBBI, E.; M.FALASCONI; E. TORELLI; G. SBERVEGLIERI (2011): Electronic nose predicts high and low fumonisin contamination in maize cultures. *Food Research International*, 44, 992-999
- GRAMM, A. (2001): Gefahr kann man riechen - Gassensorsysteme in der Sicherheitstechnik. *Magazin Forschung*
- GUTIÉRREZ-MÉNDEZ, N.; B. VALLEJO-CORDOBA; A.F. GONZÁLEZ-CÓRDOVA; G.V. NEVÁREZ-MOORILLÓN; B. RIVERA-CHAVIRA (2008): Evaluation of Aroma Generation of *Lactococcus lactis* with an Electronic Nose and Sensory Analysis. *Journal of Dairy Science*, 91, 1, 49-57
- HAAS, T.; P. SCHULZE LAMMERS; B. DIEKMANN; G. HORNER; P. BOEKER (2008): A method for online measurement of adour with a chemosensor system, *Sensors and Actuators B*, S. 545-550
- HAFNER, S. D.; F. MONTES; C. A. ROTZ (2009): Modelling emissions of volatile organic compounds from silage. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 239-240
- HARMAN, E. K.; B. R. HARMAN; L. J. NUZBACK; W. M. RUTHERFORD; F. N. OWENS (2009): Effects of corn plant fermentation on composition and digestibility. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 395-396
- HENRION, A.; R. HENRION; G. HENRION (1987): Hauptkomponentenanalyse und Hauptkomponentendisplay als Methode zur multivariaten Datenanalyse und Mustererkennung. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 15, 2, 129-142
- HERNÁNDEZ GÓMEZ, A.; G. HU; J. WANG; A. GARCÍA PEREIRA (2006): Evaluation of tomato maturity by electronic nose. *Computers and Electronics in Agriculture*, 54, 1, 44-52
- HERNÁNDEZ GÓMEZ, A.; J. WANG; G. HU; A. GARCÍA PEREIRA (2007): Discrimination of storage shelf-life for mandarin by electronic nose technique. *LWT-Food Science and Technology*, 40, 4, 681-689
- HERNÁNDEZ GÓMEZ, A.; J. WANG; G. HU; A. GARCÍA PEREIRA (2008): Monitoring storage shelf life of tomato using electronic nose technique, *Journal of Food Engineering*, 85, 4, 625-631
- HERRMANN, U.; T. JONISCHKEIT; J. BARGON; U. HAHN; Q.-Y. Li; C. A. SCHALLEY; E. VOGEL; F. VÖGTLE (2002): Monitoring apple flavor by use of quartz microbalances. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 372, 5-6, 611-614
- HINDRICHSEN, I. K.; E. U. AUGUSTSSON; B. LUND; M. M. JENSEN; M. RAUN; J. JATKAUSKAS; V. VROTNIAKIENE; C. OHLSSON (2012): Characterisation of different lactic acid bacteria in terms of their oxygen consuming capacity, aerobic stability and pathogen inhibition. XVIth International Silage Conference, 2.-4. Juli 2012, Hämeenlinna, Finnland, 105-106

- HONIG, H. (1987): Influence of forage type and consolidation on gas exchange and losses in silo. In: Summary of papers, 8th Silage Conference, Hurley (UK)
- HONIG, H.; M. K. WOOLFORD (1979): Changes in silage on exposure to air. In: Proceedings of a Conference on Forage Conservation in the 80's, Occasional Symposium No 11, 27-30, S. 76-87, Brighton (UK)
- HORNER, G. (1990): Klassifikation von Gasen unter Verwendung nichtselektiver Chemosensoren., Fakultät für Elektr. der technischen Universität München, Dissertation
- HULSEN, J. (2004): Kuhsignale – Krankheiten und Störungen früher erkennen. Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster-Hiltrup
- KAISER, E. (2006): Beurteilung der Gärqualität. In: Bundesarbeitskreis Futterkonservierung (Hrsg.,2006): Praxishandbuch Futterkonservierung – Silagebereitung, Siliermittel, Dosiergeräte, Silofolien. 7. überarbeitete Auflage, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main
- KAISER, E.; K. WEIß (2003): Evaluation of the fermentation quality of silages from grass and maize. 11th International Scientific Symposium Forage Conservation, 9.-11. September 2003, Nitra, Slowakei, 118-119
- KAISER, E.; K. WEIß; P. IV (2009): The influence of dry matter nitrate content and acidification on development of clostridia in silages from green forage. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 247-248
- KESSLER, W. (2007): Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio- und Prozessanalyse. Wiley-Vch Verlag GmbH und Co. KGaA, Weinheim
- KIBE, K.; T. KASUYA (1979): Changes in composition of volatiles in grass silages after opening silos. J.Japan.Grassl. Sci., 25 (3), 251-259
- KOREL F.; D.A. LUZURIAGA; M.Ö BALABAN (2001): Objective Quality Assessment of Raw Tilapia (*Oreochromis niloticus*) Fillets Using Electronic Nose and Machine Vision. Journal of Food Science, 66, 7, 1018-1024
- KRIZSAN, S.J.; F. WESTAD; T. ADNOY; E. ODDEN; S.E. AAKRE; A.T. RANDBY (2006): Effect of volatile compounds in grass silage on voluntary intake by growing cattle. The Animal Consortium 2007, 283-292
- KUBER, R.; K. K. BOLSEN; S. WIGLEY; M. WILKINSON; R. E. BOLSEN (2008): Preservation efficiency and nutritional quality of whole-plant maize sealed in large pile silos with oxygen barrier film (silostop) or standard polyethylene film. 13th International Conference Forage Conservation. 3.-5. September 2008, Nitra
- KUHLER, L. F. (1931): Arbeitsmethoden zur Untersuchung und Beurteilung von Silofutter, Archiv Pflanzenbau 7, 4, 607 - 647
- LABRECHE, S.; S. BAZZO; S. CADE; E. CHANIE (2005): Shelf life determination by electronic nose: application to milk. Sensors and Actuators B: Chemical, 106, 1, 199-206
- LAZANO, J.; J. P. SANTOS; J. GUTIÉRREZ; M. C. HERRILLO (2007): Comparative study of sampling systems combined with gas sensors for wine discrimination. Sensors and Actuators B: Chemical, 126, 2, 616-623

- LEBRUN, M.; A. PLOTTO; K. GOODNER; M.-N. DUCAMP; E. BALDWIN (2008): Discrimination of mango fruit maturity by volatiles using the electronic nose and gas chromatography. *Postharvest Biology and Technology*, 48, 1, 122-131
- LEURS, K. (2005): Einfluss von Häcksellänge, Aufbereitungsgrad und Sorte auf die Siliereigenschaften von Mais. Dissertation, Forschungsbericht Agrartechnik 438, Selbstverlag, Bonn
- LEURS, K.; A. WAGNER; W. BÜSCHER (2004): Nacherwärmung von Maissilage – Einfluss der Häcksellänge. In: *Landtechnik* 2/2004, 100-101
- LOZANO, J.; M.J. FERNÁNDEZA; J.L. FONTECHAA; M. ALEIXANDREA; J.P. SANTOSA; I. SAYAGOA; T. ARROYOB; J.M. CABELLOSB; F.J. GUTIÉRREZA; M.C. HORRILLO (2006): Wine classification with a zinc oxide SAW sensor array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120, 1, 166-171
- LUCKLUM, P. R.; H. R. HAUPTMANN (2000): The quartz crystal microbalance: mass sensitivity, viscoelasticity and acoustic amplification. *Sensors and Actuators* 70, 30-36
- MAACK, C. (2009): Untersuchungen zur Lagerungsdichte bei der Futterkonservierung in Folienschläuchen. Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, Forschungsbericht Agrartechnik des Arbeitskreises Forschung und Lehre der Max-Eyth-Gesellschaft im VDI (VDI-MEG) 486
- MAACK, C.; A. WAGNER; W. BÜSCHER (2008): Controlling of silage crop compaction for validation of silage quality and aerobic stability in case of silage bagging technology. 13th International Conference Forage Conservation. 3.-5. September 2008, Nitra
- MAACK, C.; W. BÜSCHER (2008): Verdichtung von Siliergütern bei der Folienschlauchtechnologie. *Landtechnik* 63, Nr. 5, 282 - 283
- MAHLKOW-NERGE, K.; TISCHER M.; ZIEGER P. (2005): Modernes Fruchtbarkeitsmanagement beim Rind, AgroConcept GmbH, Bonn
- MARILLEY, L.; S. AMPUERA; T. ZESIGER; M. G. CASEY (2004): Screening of aroma-producing lactic acid bacteria with an electronic nose. *International Dairy Journal*, 14, 10, 849-856
- MARTÍ, M. P.; O. BUSTO; J. GUASCH (2004): Application of a headspace mass spectrometry system to the differentiation and classification of wines according to their origin, variety and ageing. *Journal of Chromatography A*, 1057, 1-2, 211-217
- MASOERO, G.; G. SALA; P. G. PEIRETTI (2007): Development of near infrared (NIR) spectroscopy and electrical nose (EN) techniques to analyse the conservation quality of farm silages. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 5, 1, 172-177
- MC DONALD, P. (1991): *The biochemistry of silage*. John Wiley and Sons Ltd
- MC DONALD, P.; N. HENDERSON; S. HERON (1991): *The biochemistry of silage*. Chalcombe Publications, Marlow, UK
- MC GECHAN, M.B. (1991): Modelling the process of forage conservation. In: *Proceedings of a Conference on Forage Conservation towards 2000*, Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 123

- MC GECHAN, M.B.; A.G. WILLIAMS (1994): A model of air infiltration losses during silage storage. In: Journal of agricultural Engineering Research 57, S. 237-249
- MCELYEA1, K. S.; F.W. POHLMAN; J.-F. MEULLENET; S. SUWANSRI (2003): Evaluation of the Electronic Nose for Rapid Determination of Meat Freshness. Arkansas Animal Science Department Report 2003, AAES Research Series, 509, 32-35
- MCENIRY, J.; P. O'KIELY; P. D. FORRISTAL; E. M. DOYLE (2009): The effect of dry matter concentration on the bacterial community composition of baled silage. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 271-272
- MEIXNER, U. H.; L. H. LAMPE (1996): Metal oxide sensors. Sensors and Actuators B, 33, 198 - 202
- MITLOEHNER, F. M.; I. L. MALKINA; A. KUMAR; P. G. GREEN (2009): Volatile organic compounds emitted from dairy silages and other feeds. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 15-26
- MONTES, F.; S. HAFNER; C. A. ROTZ (2009): Characterization and measurement of VOC emissions from silage. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 273-274
- MUCK, R. E. (2012): Microbiology of ensiling. XVIth International Silage Conference, 2.-4. Juli 2012, Hämeenlinna, Finnland, 75-86
- MUCK, R. E.; B. J. HOLMES (2009): Influence of cover type on silage quality in bunker silos. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 277-278
- MÜLLER, C. E.; J. MÖLLER; S. KROGH JENSEN; P. UDÉN (2007): Tocopherol and carotenoid levels in baled silage and haylage in relation to horse requirements. Animal Feed Science and Technology, 137, 182–197
- NIMSUK, N.; T. NAKAMOTO (2007): Improvement of capability for classifying odors in dynamically changing concentration using QCM sensor array and short-time Fourier transform. Sensors and Actuators B, 127, 491-496
- NUßBAUM, H. (2005): Workshop: Qualitätsbeurteilung von Silagen. 6. Jahrestagung der Wissenschaftlichen Gesellschaft der Milcherzeugerberater e.V.; 14.-15. 09. 2005, Berlin
- NUSSBAUM, H. (2009): Ensiling energy crops without plastic film cover: Part 1. Effects on silage quality. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 431-432
- NUßBAUM, H. (2011 a): Umgang mit Qualitätsminderungen bei Silage. In: Bundesarbeitskreis Futterkonservierung (Hrsg., 2011): Praxishandbuch Futterkonservierung – Futter- und Substratkonservierung. 8. vollständig überarbeitete Auflage, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main
- NUßBAUM, H. (2011 b): Sinnenprüfung. In Bundesarbeitskreis Futterkonservierung (Hrsg.) (2011): Praxishandbuch Futterkonservierung – Futter- und Substratkonservierung. 8. vollständig überarbeitete Aufl., DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main

- OLAFSDOTTIR, G.; E. CHANIE; F. WESTAD; R. JONSDOTTIR; C. R. THALMANN; S. BAZZO; S. LABRECHE; P. MARCQ; F. LUNDBY; J. E. HAUGEN (2005): Prediction of Microbial and Sensory Quality of Cold Smoked Atlantic Salmon (*Salmo salar*) by Electronic Nose. *Journal of Food Science*, 70, 9, 563-574
- OLSSON, J.; BORJESSON, T.; LUNDSTEDT, T.; SCHNUEERER, J. (2002): Detection and quantification of ochratoxin and deoxinivalenol in barley grain by GC-MS and electronic nose. *Int. J. Food Microbiol.*, 72, 203–214.
- PAHLOW, G. (1991): Role of microflora in forage conservation. Proceedings of a conference on Forage Conservation towards 2000, „Landbauforschung Völkenrode“ Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL), Sonderheft 123, Braunschweig, S. 26–36
- PAHLOW, G. (2006): Gärungsbiologische Grundlagen und biochemische Prozesse der Silagebereitung. In: Bundesarbeitskreis Futterkonservierung (Hrsg.) (2006): Praxishandbuch Futterkonservierung, Silagebereitung – Silierzusätze – Dosiergeräte – Silofolien, DLG-Verlag Frankfurt am Main
- PAHLOW, G.; K. HÜNTING (2011): Gärungsbiologische Grundlagen und biochemische Prozesse der Silagebereitung. In: Bundesarbeitskreis Futterkonservierung (Hrsg., 2011): Praxishandbuch Futterkonservierung – Futter- und Substratkonservierung. 8. vollständig überarbeitete Auflage, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main
- PAHLOW, G.; R. E. MUCK (2009): Managing for improved aerobic stability. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 77-90
- PAHLOW, G.; R. E. MUCK; F. DRIEHUIS; S. J. W. H. OUDE ELFERINK (2003): Microbiology of Ensiling. In: Buxton, D. R. (Hrsg.) (2003): *Silage Science and Technology*, Madison, Wisconsin
- PANI, P.; A. A. LEVA; M. RIVA; A. MAESTRELLI; D. TORREGGIANI (2008): Influence of an osmotic pre-treatment on structure-property relationships of air-dehydrated tomato slices. *Journal of Food Engineering*, 86, 1, 105-112
- PAOLESSE, R.; ALIMELLI, A.; MARTINELLI, E.; DI NATALE, C.; D'AMICO, A.; D'EGIDIO, M.G.; AURELI, G.; RICELLI, A.; FANELLI, C. (2006): Detection of fungal contamination of cereal grain samples by an electronic nose. *Sens. Actuators B*, 119, 425–430.
- PENZA, M.; G. CASSANO (2004): Recognition of adulteration of Italian wines by thin-film multisensor array and artificial neural networks. *Analytica Chimica Acta*, 509, 2, 159-177
- PERIS, M.; L. ESCUDER-GILABERT (2009): A 21st century technique for food control: Electronic noses. *Analytica Chimica Acta*, 638, 1-15
- PILLONEL, L.; S. AMPUERO; R. TABACCHI; J. BOSSET (2003): Analytical methods for the determination of the geographic origin of Emmental cheese: volatile compounds by GC/MS-FID and electronic nose. *European Food Research and Technology*, 216, 2, 179-183
- PINHEIRO, C.; C. M. RODRIGUES; T. SCHÄFER; J. G. CRESPO (2002): Monitoring the aroma production during wine-must fermentation with an electronic nose. *Biotechnology and Bioengineering*, 77, 6, 632-640

- PÖTSCH, E. M.; R. RESCH; K. BUCHGRABNER (2010): Forage conservation in mountainous regions – results of the Austrian silage monitoring project. 14th International Symposium Forage Conservation, 17.-19. März 2010, Brünn, Tschechien, 4-11
- PRESICCE, D.S.; FORLEO, A.; TAURINO, A.M.; ZUPPA, M.; SICILIANO, P.; LADDOMADA, B.; LOGRIECO, A.; VISCONTI, A. (2006): Response evaluation of an E-nose towards contaminated wheat by *Fusarium poae* fungi. *Sens. Actuators B*, 118, 433–438
- PRIEPKE, A.; B. LOSAND (2012): Bedeutung der Bewertung der mikrobiologischen Grundfutterqualität. In.: Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei (Hrsg., 2012): Beiträge zur Milchproduktion, Mitteilungen der Landesforschungsanstalt für Landwirtschaft und Fischerei, Heft 49, 80-84
- RAGAZZO, J. A.; P. CHALIER; J. CROUZET; C. GHOMMIDH (2001): Identification of alcoholic beverages by coupling gas chromatography and electric nose. In: Spanier, A. M.; T. H. Parliament; C. Mussinan; C. T. Ho; E. Tratras Contis (2001): Food Flavors and Chemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 404-411
- RICHTER, W.; N. ZIMMERMANN; M. ABRIEL, M. SCHUSTER; K. KÖLLN-HÖLLRIGL; J. OSTERTAG; K. Meyer; J. Bauer; H. Spiekers (2009): Hygiene bayrischer Silagen – Controlling am Silo. Schriftenreihe der Bayrischen Landesanstalt für Landwirtschaft (LfL), Freising-Weihenstephan
- SAEVELS, S.; J. LAMMERTYN; A. Z. BERNA; E. A. VERAVERBEKE; C. DI NATALE; B. M. NICOLAI (2004): An electronic nose and a mass spectrometry-based electronic nose for assessing apple quality during shelf life. *Postharvest Biology and Technology*, 31, 1, 9-19
- SAUERBREY, G. (1959): Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten, *Zeitung für Physik* 155
- SAVOIE, P.; J. C. JOFRIET (2003): Silage Storage. In: Buxton, D. R. (Hrsg.) (2003): *Silage Science and Technology*, Madison, Wisconsin
- SCHALLER, E.; J. O. BOSSET; F. ESCHER (1998): “Electronic Noses” and Their Application to Food. *Lebensmittel - Wissenschaft und – Technologie*, 31, 305-316
- SCHWARZ, F. J. (2011): Rinderfütterung. In: Kirchgeßner, M. ; F. X. Roth; F. J. Schwarz; G. I. Stangl (2011): *Tierernährung*. 13. neu überarbeitete Auflage, DLG-Verlag GmbH, Frankfurt am Main
- SIMON, O. (2008): Grundlagen der Ernährung. In: Jeroch, H.; W. Drochner; O. Simon (2008): *Ernährung landwirtschaftlicher Nutztiere*. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart
- SPIEKERS, H. (1998): Nacherwärmung der Maissilage – Dichte ist die halbe Miete. In: *Milchpraxis*, 36. Jahrgang, Nr. 3, S. 145-147
- SPIEKERS, H. (2011 a): Siliersicherheit. In: Bundesarbeitskreis Futterkonservierung (Hrsg., 2011): *Praxishandbuch Futterkonservierung – Futter- und Substratkonservierung*. 8. vollständig überarbeitete Auflage, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main

- SPIEKERS, H. (2011 b): Ziele in der Wiederkäuerfütterung. In: Bundesarbeitskreis Futterkonservierung (Hrsg.,2011): Praxishandbuch Futterkonservierung – Futter- und Substratkonservierung. 8. vollständig überarbeitete Auflage, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main
- SPIEKERS, H.; J. OSTERTAG; K. MEYER; J. BAUER; W. I. F. RICHTER (2009 b): Managing and controlling silos to avoid losses by reheating of grass silage. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 317-318
- SPIEKERS, H.; R. MILTNER; W. BECKER (2004): „Aktion Nacherwärmung“ deckt Schwachpunkte auf. Top agrar, Heft 2, S. R10-13
- SPIEKERS, H.; H. NUSSBAUM; V. POTTHAST (2009 a): Erfolgreiche Milchviehfütterung. 5. erweiterte und aktualisierte Auflage, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main
- STANGL, G. I. (2011): Zusammensetzung von Nahrung und Tier. In: Kirchgeßner, M. ; F. X. Roth; F. J. Schwarz; G. I. Stangl (2011): Tierernährung. 13. neu überarbeitete Auflage, DLG-Verlag GmbH, Frankfurt am Main
- STEINE, C.; F. BEAUCOUSIN; C. SIV; G. PEIFFER (2001): Potential of Semiconductor Sensor Arrays for the Origin Authentication of Pure Valencia Orange Juices. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 49, 7, 3151-3160
- STEINWIDDER, A. (2003): Qualitäts-Rindermast im Grünland – Mutterkuhhaltung und Jungrinder - Ochsen-, Kalbinnen- und Bullenmast. Leopold Stocker Verlag, Graz - Stuttgart
- STEINWIDDER, A; K. WURM (2005): Milchviehfütterung – Tier- und leistungsgerecht. Leopold Stocker Verlag, Graz - Stuttgart
- SUN, Y.; F. MENG; W. BUESCHER; P. SCHULZE LAMMERS; J. LIN; F. ROSS; C. MAACK; Q. CHENG (2012 a): A study to identify and correct friction-induced error of penetration measurement materials. Measurement, 45, 5, 829-835
- SUN, Y.; Q. CHENG; F. MENG; W. BUESCHER; C. MAACK; F. ROSS; J. LIN (2012 b): Image-based comparison between a γ -ray scanner and a dual-sensor penetrometer technique for visual assessment of bale density distribution. Computers and Electronics in Agriculture, 82, 1-7
- SUN, Y.; W. BUESCHER; J. LIN; P. SCHULZE LAMMERS; F. ROSS; C. MAACK; Q. CHENG; W. SUN (2010): An improved penetrometer technique for determining bale density. Biosystems Engineering, 105, 273 - 277
- THAYSEN, J.; A. WAGNER (2006): Allgemeine Grundsätze der Silierung. In: Bundesarbeitskreis Futterkonservierung (Hrsg.,2006): Praxishandbuch Futterkonservierung – Silagebereitung, Siliermittel, Dosiergeräte, Silofolien. 7. überarbeitete Auflage, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main
- THAYSEN, J.; B. RUSER; J. KLEINMANN (2006): Dichte Controlling – Bedeutung und Instrumente. In: Tagungsband GKL – Frühjahrstagung, 28. und 29. März 2006, Institut für Landtechnik, Bonn, 14-17
- TOKUSOGLU, M.; M. BALABAN (2004): Correlation of odor and color profiles of oysters (*Crassostrea virginica*) with electronic nose and color machine vision. Journal of Shellfish, 23, 143

- TWICKLER, P.; W. BÜSCHER; C. MAACK (2012): Sensor controlled total-mixed-ration for nutrient optimized feeding of dairy cattle. XVIth International Silage Conference, 2.-4. Juli 2012, Hämeenlinna, Finnland, 316-317
- UWIRA, V. (1999): Entwicklung eines Meßsystems für Umweltgase mit verbesserter Empfindlichkeit und Selektivität. Institut für Angewandte Physik der Justus-Liebig-Universität Gießen, Dissertation
- VOLKERS, K. C.; C. PAUL; M. ALEX; B. RUSER (2009): NIRS calibrations for assessing complete quality profiles of undried grass silages on farms. XVth International Silage Conference, 27-29 Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 329-330
- WEINBERG, Z. G.; R. E. MUCK (1996): New trends and opportunities in the development and use of inoculants for silage. FEMS Microbiology Reviews, 19, 53-68
- WEIß, J. (2005): Die Futtermittel. In: Weiß, J.; W. Pabst; K. E. Strack; S. Granz (2005): Tierproduktion. 13. überarbeitete Auflage, Parey Verlag in MVS Medizinverlage Stuttgart GmbH & Co. KG, Stuttgart
- WEIß, K. (2011): Untersuchungen und Qualitätsbewertung von Grobfutter und Substraten. In: Bundesarbeitskreis Futterkonservierung (Hrsg., 2011): Praxishandbuch Futterkonservierung – Futter- und Substratkonservierung. 8. vollständig überarbeitete Auflage, DLG-Verlags-GmbH, Frankfurt am Main
- WEIß, K.; C. KALZENDORF; J. ZITTLAU; H. AUERBACH (2009): Novel results on the occurrence of volatile compounds in maize silages. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 33-34
- WEISS, K; H. AUERBACH (2012): The effect of different types of chemical silage additives on dry matter losses, fermentation pattern, volatile organic compounds (VOC) and aerobic stability of maize silage. XVIth International Silage Conference, 2.-4. Juli 2012, Hämeenlinna, Finnland, 360-361
- WILHELM, H.; K. WURM (1999): Futterkonservierung und – qualität. Leopold Stocker Verlag, Graz - Stuttgart
- WILKINSON, J. M. (2005): Silage. Chalcombe Publ., Lincoln
- WROBEL, B.; H. JANKOWSKA-HUFLEJT; J. BARSZCZEWSKI (2008): The influence of number of film wrap layers applied to baled grass on silage conservation, dry matter losses, quality and nutritive value. 13th International Conference Forage Conservation. 3.-5. September 2008, Nitra
- WYSS, U. (2009): Influence of cutting height and use of additives on silage quality. XVth International Silage Conference, 27.-29. Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 53-54
- WYSS, U.; P. AEBY (2009): Nutritive value and microbiological quality of maize silages. XVth International Silage Conference, 27-29 Juli 2009, Madison, Wisconsin, USA, 485-486

8 Anhang

Tabelle 13: Grassilage: Korrelation der Sensorsignale zu den Ergebnissen der anderen Untersuchungsmethoden ($p < 0,05$; D=Desorption, S=Sensor)

Variable	D1S1	D1S2	D1S3	D1S4	D1S5	D1S6	D2S1	D2S2	D2S3	D2S4	D2S5	D2S6
TS korr	0,43	0,42	0,43	0,40	0,43	0,44	-0,08	-0,19	-0,16	0,16	-0,15	-0,03
TM-Aufnahme	0,35	0,34	0,34	0,39	0,35	0,36	0,04	0,06	0,06	-0,06	0,05	0,06
pH	0,10	0,13	0,13	0,01	0,12	0,11	-0,23	-0,25	-0,25	-0,08	-0,23	-0,21
Milchsäure	-0,09	-0,12	-0,13	0,02	-0,11	-0,09	0,23	0,24	0,24	0,12	0,23	0,20
Essigsäure	0,30	0,27	0,27	0,38	0,28	0,29	0,25	0,21	0,22	0,24	0,22	0,27
Propionsäure	-0,12	-0,13	-0,14	-0,07	-0,13	-0,13	0,11	0,17	0,16	-0,06	0,14	0,10
iso-Buttersäure	-0,52	-0,49	-0,49	-0,56	-0,51	-0,53	-0,09	0,00	-0,02	-0,20	-0,04	-0,15
n-Buttersäure	-0,47	-0,45	-0,45	-0,51	-0,46	-0,48	-0,10	-0,01	-0,03	-0,21	-0,04	-0,15
Buttersäure	-0,48	-0,46	-0,46	-0,52	-0,47	-0,49	-0,10	-0,01	-0,03	-0,21	-0,04	-0,15
Methanol	-0,28	-0,27	-0,26	-0,28	-0,28	-0,29	0,03	0,09	0,07	-0,12	0,04	-0,01
Ethanol	-0,12	-0,12	-0,10	-0,15	-0,12	-0,12	-0,10	-0,04	-0,04	-0,18	-0,08	-0,10
Propanol	-0,03	-0,07	-0,07	0,04	-0,06	-0,06	0,21	0,27	0,26	0,01	0,23	0,19
1,2 Propandiol	0,56	0,57	0,57	0,58	0,58	0,55	0,18	0,18	0,18	0,18	0,17	0,20
NH3-N	-0,35	-0,33	-0,34	-0,34	-0,34	-0,33	0,03	0,11	0,10	-0,09	0,10	-0,01
Wasserlösliche Kohlenhydrate	-0,17	-0,13	-0,13	-0,27	-0,16	-0,18	-0,08	-0,09	-0,11	-0,02	-0,10	-0,09
Ethyllactat	0,10	0,10	0,10	0,08	0,10	0,11	-0,05	-0,09	-0,10	0,13	-0,07	-0,05
2-Butanol	-0,15	-0,16	-0,17	-0,12	-0,16	-0,16	0,21	0,28	0,24	-0,01	0,25	0,20
Propanol	0,11	0,09	0,09	0,17	0,10	0,11	0,14	0,18	0,17	0,01	0,15	0,12
1-Butanol	-0,15	-0,16	-0,16	-0,10	-0,16	-0,15	0,20	0,25	0,22	0,04	0,23	0,19

Tabelle 14: Maissilage: Korrelation der Sensorsignale zu den Ergebnissen der anderen Untersuchungsmethoden ($p < 0,05$; D=Desorption, S=Sensor)

Variable	D1S1	D1S2	D1S3	D1S4	D1S5	D1S6	D2S1	D2S2	D2S3	D2S4	D2S5	D2S6
TSkorr	0,33	0,35	0,35	0,30	0,36	0,35	0,27	0,31	0,35	0,20	0,30	0,24
XA	-0,07	-0,08	-0,09	-0,06	-0,09	-0,08	0,02	0,01	0,00	0,03	0,02	0,03
XP	0,13	0,11	0,13	0,20	0,10	0,12	0,16	0,11	0,14	0,11	0,16	0,14
XF	-0,14	-0,16	-0,17	-0,12	-0,17	-0,15	-0,16	-0,20	-0,24	-0,12	-0,20	-0,13
XL	0,16	0,15	0,18	0,19	0,15	0,14	0,12	0,12	0,14	0,06	0,10	0,09
NDF	-0,30	-0,31	-0,30	-0,30	-0,31	-0,32	-0,36	-0,38	-0,40	-0,35	-0,38	-0,34
ADF	-0,19	-0,21	-0,22	-0,14	-0,22	-0,20	-0,09	-0,13	-0,16	-0,06	-0,12	-0,08
ADL	-0,24	-0,26	-0,26	-0,19	-0,27	-0,23	-0,25	-0,30	-0,31	-0,23	-0,28	-0,23
NfE	0,04	0,06	0,05	0,00	0,07	0,05	0,08	0,12	0,14	0,07	0,11	0,07
NEL	-0,17	-0,15	-0,13	-0,18	-0,14	-0,18	-0,22	-0,21	-0,20	-0,21	-0,22	-0,23
ME	-0,14	-0,13	-0,10	-0,16	-0,12	-0,16	-0,21	-0,20	-0,18	-0,21	-0,21	-0,23
24 h-Gasbildung	-0,34	-0,32	-0,31	-0,36	-0,31	-0,34	-0,35	-0,33	-0,34	-0,31	-0,34	-0,35
Stärke	-0,05	-0,03	-0,03	-0,08	-0,02	-0,04	-0,11	-0,07	-0,07	-0,11	-0,10	-0,10
pH	0,38	0,41	0,42	0,31	0,42	0,38	0,23	0,30	0,31	0,17	0,25	0,23
Milchsäure	-0,38	-0,40	-0,40	-0,31	-0,41	-0,37	-0,28	-0,35	-0,36	-0,22	-0,29	-0,28
Essigsäure	-0,08	-0,08	-0,08	-0,07	-0,08	-0,10	-0,07	-0,07	-0,08	-0,07	-0,09	-0,08
Propionsäure	0,42	0,42	0,42	0,43	0,41	0,42	0,35	0,36	0,37	0,29	0,33	0,34
Buttersäure	0,65	0,65	0,66	0,65	0,66	0,65	0,52	0,53	0,56	0,46	0,52	0,51
Methanol	0,62	0,61	0,62	0,61	0,62	0,63	0,40	0,38	0,42	0,32	0,40	0,38
Ethanol	0,17	0,13	0,14	0,27	0,12	0,18	0,18	0,08	0,13	0,12	0,17	0,15
Propanol	0,12	0,12	0,12	0,13	0,12	0,11	0,12	0,13	0,14	0,09	0,11	0,11
NH3-N	0,27	0,29	0,32	0,23	0,30	0,25	0,08	0,09	0,14	0,01	0,11	0,07
Wasserlösliche Kohlenhydrate	-0,10	-0,13	-0,12	-0,05	-0,13	-0,11	-0,07	-0,15	-0,13	-0,06	-0,07	-0,08
TM-Aufnahme	-0,46	-0,44	-0,44	-0,50	-0,44	-0,47	-0,50	-0,50	-0,53	-0,43	-0,50	-0,47
Ethylacetat (EA)	0,00	-0,04	-0,03	0,09	-0,05	0,01	0,05	-0,05	-0,02	0,01	0,03	0,02
Ethyllactat (EL)	0,17	0,12	0,13	0,29	0,10	0,17	0,18	0,08	0,11	0,14	0,15	0,17
Summe aus EA und EL	0,08	0,03	0,04	0,19	0,02	0,08	0,11	0,01	0,04	0,07	0,09	0,09

Tabelle 15: Dampfdruckberechnung von Stoffen in Silage (Quellenangaben in Kapitel 3.4.1)

Deutscher Name	CAS-Nr.	Summenformel	mol-Masse	Antoine-Parameter				Dampfdruck mbar
				Temperatur (K)	A	B	C	
Essigsäure (Ethansäure)	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂	60,0520	290,26 - 391,01	4,68206	1642,540	-39,764	15,83788272
Buttersäure (Butansäure)	107-92-6	C ₄ H ₈ O ₂	88,1051	293,0 - 423,0	6,10954	2634,471	-3,471	1,035358198
Isobuttersäure	79-31-2	C ₄ H ₈ O ₂	88,1051	330,6 - 425	2,23908	459,215	-220,378	0,084870078
Capronsäure (n-Hexansäure)	142-62-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,1583	371,2 - 452,2	4,34853	1512,718	-129,255	0,013144087
Isocapronsäure	646-07-1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,1583	369,0 - 406,3	3,09143	926,574	-181,221	0,006504292
Ameisensäure (Methansäure)	64-18-6	CH ₂ O ₂	46,0254	273,6 - 307,3	2,00121	515,000	-139,408	44,81694069
Propionsäure	79-09-4	C ₃ H ₆ O ₂	74,0785	345,54 - 401,49	4,74558	1679,869	-59,832	3,512920257
Bernsteinsäure (Butandisäure)	110-15-6	C ₄ H ₆ O ₄	118,0880					
Valeriansäure (Pentansäure)	109-52-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,1317	345,5 - 446,8	3,20750	879,771	-172,237	0,085395255
Isovaleriansäure (3-Methylbuttersäure)	503-74-2	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,1317	359,7 - 377,3	-0,26585	50,172	-320,762	35578,37197
Milchsäure	50-21-5	C ₃ H ₆ O ₃	90,0779					
	10326-41-7 (D-Milchsäure)	C ₃ H ₆ O ₃						
	79-33-4 (L-Milchsäure)	C ₃ H ₆ O ₃	90,0779					
	598-82-3 (Racemat)	C ₃ H ₆ O ₃	90,0779					
Ethanal	75-07-0	C ₂ H ₄ O	44,0526	272,9 - 307,5	5,18830	1637,083	22,317	997,4809167
Propanal	123-38-6	C ₃ H ₆ O	58,0791					
2-Methylpropanal	78-84-2	C ₄ H ₈ O	72,1057	286,08 - 336,00	3,87395	1060,141	-63,196	183,535153
Butanal	123-72-8	C ₄ H ₈ O	72,1057	303,86 - 347,18	3,59112	952,851	-82,569	116,4804619
2-Methylbutanal	96-17-3	C ₅ H ₁₀ O	86,1323					
3-Methylbutanal	590-86-3	C ₅ H ₁₀ O	86,1323					
Pentanal	110-62-3	C ₅ H ₁₀ O	86,1323					
Hexanal	66-25-1	C ₆ H ₁₂ O	100,1589					
Heptanal	111-71-7	C ₇ H ₁₄ O	114,1855	285,0 - 428,0	2,60077	686,453	-161,333	2,472571324
n-Nonanal	124-19-6	C ₉ H ₁₈ O	142,2386					
Cis-3-Hexenal	6789-80-6	C ₆ H ₁₀ O	98,1430					
Ethanol	64-17-5	C ₂ H ₆ O	46,0684	273,0 - 351,7	5,37229	1670,409	-40,191	58,72361148
β-Phenylethanol								
Propanol	71-23-8 (1-Propanol)	C ₃ H ₈ O oder C ₃ H ₇ O	60,0950	292,4 - 370,4	5,31384	1690,864	-51,804	20,31726174
iso-Pentanol	6423-06-9	?						
n-Pentanol	71-41-0	C ₅ H ₁₂ O	88,1482	307,0 - 411,0	4,68277	1492,546	-91,621	1,890861474
2-Heptanol	543-49-7	C ₇ H ₁₆ O	116,2013					
cis-3-Hexenol	928-96-1	C ₆ H ₁₂ O	100,1589					
Terpinen-4-ol	562-74-3 (Racemat)	C ₁₀ H ₁₈ O	154,2493					

Tabelle 16: Dampfdruckberechnung von Stoffen in Silage (Fortsetzung, Quellenangaben in Kapitel 3.4.1)

Deutscher Name	CAS-Nr.	Summenformel	mol-Masse	Antoine-Parameter				Dampfdruck mbar
				Temperatur (K)	A	B	C	
β-Phenylethanol								
4-Ethylguajacol	2785-89-9	C ₉ H ₁₂ O ₂	152,1904					
4-Ethylphenol	123-07-9	C ₈ H ₁₀ O	122,1644	444,90 - 502,29	4,14009	1550,369	-116,136	0,024078857
2-Butanol	78-92-2	C ₄ H ₁₀ O	74,1216	345,54 - 380,30	4,32943	1158,672	-104,683	15,18982088
1-Propanol	71-23-8	C ₃ H ₈ O oder C ₃ H ₇ O	60,0950	292,4 - 370,4	5,31384	1690,864	-51,804	20,31726174
2,3 Butandiol	513-85-9 (Enantiomeregemisch)	C ₄ H ₁₀ O ₂	90,1210	317,0 - 455,0	6,07439	2616,746	-24,565	0,214624416
Ethylbutanoat	105-54-4	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,1583	254,7 - 394,0	4,33187	1509,443	-45,284	17,46287956
Methylbutanoat	623-42-7	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,1317	246,3 - 375,4	4,58499	1528,058	-41,606	32,37989508
Butylbutanoat	109-21-7	C ₈ H ₁₆ O ₂	144,2114					
Propylbutanoat	105-66-8	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,1849	271,5 - 415,8	4,63824	1746,225	-39,080	5,824150127
Ethylhexanoat	123-66-0	C ₈ H ₁₆ O ₂	144,2114					
Methylhexanoat	106-70-7	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,1849	288,0 - 343,0	5,02080	2014,087	-23,036	3,667471861
Ethylpentanoat	539-82-2	C ₇ H ₁₄ O ₂	130,1849					
Methylpentanoat	624-24-8	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,1583					
Butylethanoat	123-86-4	C ₆ H ₁₂ O ₂	116,1583	332,89 - 399,24	4,26803	1440,231	-61,362	11,3360001
Propylethanoat	109-60-4	C ₅ H ₁₀ O ₂	102,1317	312,22 - 374,03	4,14386	1283,861	-64,378	34,03240386
Ethylpropanoat								
Ethyllinolenat	1191-41-9	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306,4828					
Ethyloleat	111-62-6	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310,5145					
Ethyllinoleat	544-35-4	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308,4986					
Ethylpalmitat	628-97-7	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,4772					
Aceton	67-64-1	C ₃ H ₆ O	58,0791	259,16 - 507,6	4,42448	1312,253	-32,445	246,037637
Dimethylsulfid	75-18-3	C ₂ H ₆ S	62,1350	250,6 - 293,24	4,28713	1201,134	-29,906	530,0462344
Ammoniak	7664-41-7	NH ₃	17,0306	239,5 - 371,4	4,86886	1113,928	-10,409	8494,01499
1,5-Diaminopentan (Cadaverin)	462-94-2	C ₅ H ₁₄ N ₂	102,1781					
1,4-Diaminobutan (Putrescin)	110-60-1	C ₄ H ₁₂ N ₂	88,1516					
Histamin	51-45-6	C ₅ H ₉ N ₃	111,1452					
Alanin	56-41-7 (L-Enantiomer)	C ₃ H ₇ NO ₂	89,0932					
Ethanolamin	141-43-5	C ₂ H ₇ NO	61,0831	338,5 - 444,0	4,29252	1408,873	-116,093	0,216445228
Phenylethylamin	64-04-0	C ₈ H ₁₁ N	121,1797					
Spermin	71-44-3	C ₁₀ H ₂₆ N ₄	202,3404					
Tryptamin	61-54-1	C ₁₀ H ₁₃ CIN ₂	160,2158					
Acetaldehyd	75-07-0	C ₂ H ₄ O			3,68639	822,894	-69,899	1000,993244

Tabelle 17: Ergebnisse der Siebturmfraktionierung beim Mais

12 mm theor. Häcksellänge					
Probe	1	2	3	4	Durchschnitt
Massenanteil [%] der einzelnen Größenfraktion an der Probe					
Partikelgröße [mm]					
$x \geq 40$	0,3	0,1	0,6	1,4	0,6
$25 \leq x < 40$	1,5	1,4	1,1	1,9	1,5
$15 \leq x < 25$	11,9	7,7	8,3	6,6	8,6
$10 \leq x < 15$	15,1	12,2	10,8	21,5	14,9
$6 \leq x < 10$	45,5	39,8	47,7	39,3	43,1
$3 \leq x < 6$	18,9	26,9	21,3	22,1	22,3
$2 \leq x < 3$	3,7	4,8	4,2	3,8	4,1
$x < 2$	3,1	7,1	6,0	3,4	4,9
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
21 mm theor. Häcksellänge					
Probe	1	2	3	4	Durchschnitt
Massenanteil [%] der einzelnen Größenfraktion an der Probe					
Partikelgröße [mm]					
$x \geq 40$	2,3	4,7	2,3	2,2	2,9
$25 \leq x < 40$	5,8	3,9	6,0	5,2	5,2
$15 \leq x < 25$	15,8	14,3	16,9	14,7	15,4
$10 \leq x < 15$	18,0	13,7	22,6	15,8	17,5
$6 \leq x < 10$	34,9	36,4	33,1	35,6	35,0
$3 \leq x < 6$	17,5	18,6	15,3	18,2	17,4
$2 \leq x < 3$	3,5	4,3	2,1	3,6	3,4
$x < 2$	2,2	4,1	1,7	4,7	3,2
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Danksagung

Ich bedanke mich bei allen, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Büscher für die Überlassung des Themas und für die konstruktive wissenschaftliche Betreuung,

Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Südekum für die Übernahme des Korreferates und für die wertvollen Anregungen,

Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Schulze Lammers für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes,

Frau Dr. Katrin Gerlach für die gute Zusammenarbeit,

Herrn Dr. Torsten Haas und Herrn PD Dr. Peter Boeker für die Unterstützung bei der Entwicklung und Verbesserung des Messaufbaus,

Herrn Dr. Christian Maack für die Mitarbeit bei der Silageherstellung und die allgemeine Hilfsbereitschaft,

Herrn Prof. Sun für die eindrucksvollen Aufenthalte an der Chinesischen Agraruniversität in Peking,

meinen Eltern

und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung des Projektes.