

Christian Pfitzner, Frank Höppner, Jörg-Michael Greef

Bewertung des Gasbildungspotentials von nachwachsenden Rohstoffen (Nawaros) mit der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS)

Assessment of the biogas production potential of renewable resources with near infrared spectroscopy

451

Zusammenfassung

Die zunehmende Nutzung von Biomasse zur Biogasgewinnung erfordert die Entwicklung entsprechender Analyseverfahren, mit denen die potentielle Gasausbeute des eingesetzten Pflanzenmaterials bewertet werden kann. Insbesondere in der Energiepflanzenzüchtung werden Schnellmethoden benötigt, die möglichst erntezweitnah und kostengünstig genotypische Unterschiede im Gasbildungspotential an großen Probenserien feststellen können. Die Eignung der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS) für diese Aufgabe wird an Silomais, Gras und Gras-Leguminosengemischen untersucht. Die Kalibrier-/Validierungsexperimente werden an frischen und entsprechenden trockenen, vermahlenden Proben durchgeführt. Dabei wird zum Einen die Methanausbeute, die aus Batch-Tests ermittelt wurde, als Referenz genutzt, zum Anderen die berechnete potentielle Methanausbeute, auf der Grundlage der fermentierbaren organischen Trockenmasse. Es wird nachgewiesen, dass sich die gemessene Methanausbeute nicht mit ausreichender Bestimmtheit kalibrieren/validieren lässt. Ursache ist eine zu geringe Wiederholgenauigkeit der Batch-Tests im Verhältnis zur fruchtartenspezifischen Varianz des Methanbildungspotentials. Dagegen ist mit den Referenzdaten der berechneten potentiellen Methanausbeute die NIR-Kalibrierung/Validierung mit ausreichender Bestimmtheit möglich. Die Vorhersageleistung, die bei frischem Pflanzenmaterial erreicht wird, ist für das Screening geeignet, die die bei trockenem Material erreicht wird, liegt im Bereich üblicher NIR-Laboranalysen.

Stichwörter: Methanausbeute, NIRS, Gasbildungspotential, fermentierbare organische Trockensubstanz, Nachwachsende Rohstoffe

Abstract

The increasing use of biomass for biogas production requires the development of appropriate analytical processes with which the potential gas yields of the plants used can be evaluated. Particularly in energy plant breeding, quick methods to determine genotypical differences in gas development potential are needed that can be applied on large sample series as close to harvest time as possible and at as low a cost as possible. The suitability of near infrared spectroscopy (NIRS) for this task was studied on silage maize, grass and grass-legume mixtures. The calibration-validation experiments were carried out on fresh and accordingly dried, ground samples, as well as on the basis of two reference data bases on methane yield, one calculated from batch tests and the other calculating potential methane yield on the basis of the fermentable organic dry matter. It is shown that the measured methane yield cannot be calibrated or validated with adequate certainty. The reason for this is the inexactness in the repetitions of the batch tests in relation to the crop type specific variance of the methane production potential. With the reference data on the calculated potential methane yield, in contrast, the NIR calibration/validation can be made with adequate exactness. Here the prediction ability lies within the screening area

Institut

Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Braunschweig

Kontaktanschrift

Dipl. Ing. agr. Christian Pfitzner, Julius Kühn-Institut – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde, Bundesallee 50, 38116 Braunschweig, E-Mail: christian.pfitzner@jki.bund.de

Zur Veröffentlichung angenommen

August 2010

for fresh plant material and an acceptable level of laboratory analysis for dry material is possible.

Key words: Methane yield, NIRS, biogas production potential, fermentable organic matter, renewable resources

Einleitung

Das Gasbildungspotential nachwachsender Rohstoffe ist eine substratspezifische Eigenschaft, die unabhängig ist vom Einfluss der Fermentationstechnik und der erzielbaren Trockenmassehektarerträge. Die zuverlässige quantitative Ermittlung des Gasbildungspotentials ist daher Voraussetzung:

- für die Zuchtzieldefinition in Energiepflanzen-Zuchtprogrammen,
- für die Bewertung von Energiepflanzen-Anbausystemen und
- für die verfahrenstechnische Planung und den Betrieb von Biogasanlagen.

So zeigen Wirtschaftlichkeitsberechnungen, dass eine kostendeckende Biogaserzeugung erst ab einem spezifischen Methanertrag von 300 l_N/kg oTS erreicht wird (AMON et al., 2003).

Die Ermittlung des Gasbildungspotentials durch klassische Fermenterversuche (Batch-Tests) ist zeit- und kostenintensiv, deshalb wurde schon früh nach futtermittelanalytischen Ansätzen gesucht, um das Gasbildungspotential zu berechnen (BUSSWELL und MUELLER, 1952; BASERGA, 1998; AMON, 2007). Ein aktueller Ansatz dazu stammt von WEISSBACH (2009). Um große Probenreihen bewerten zu können, wie es insbesondere im züchterischen Versuchswesen notwendig ist, sind kostengünstige Schnellmethoden unerlässlich. Hier bietet sich die Nahinfrarot-Spektroskopie an, die sich in der Qualitätsanalytik landwirtschaftlicher Produkte bewährt und sich im letzten Jahrzehnt von einer etablierten Labormethode zunehmend auch zur online-Anwendung entwickelt hat, mit der frisches Pflanzenmaterial direkt während der Ernte bewertet werden kann.

Möglichkeiten und Voraussetzungen für den Einsatz der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS) zur Schätzung des Gasbildungspotentials zu untersuchen, war Ziel einer Studie, die im Rahmen eines von der Fachagentur für Nachwachsende Rohstoffe (FNR) bewilligten Verbundvorhabens im Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius Kühn-Instituts (JKI) Braunschweig bearbeitet wurde. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Entwicklung einer online-fähigen Methode, d.h. über die Klärung der Kalibrierbarkeit des Gasbildungspotentials mit der klassischen Labor-NIR-Spektroskopie hinaus sollte die Frage beantwortet werden, ob und mit welcher Genauigkeit das Gasbildungspotential an frischem Pflanzenmaterial kalibrierbar ist. Über die wichtigsten Ergebnisse soll hier berichtet werden.

Material und Methoden

Referenzdatenbasis des Pflanzenmaterials

Bei der Entwicklung einer NIR-Methode wird mit der multivariaten Regressionsanalyse der statistische Zusammenhang zwischen den NIR-Spektren und der ausgewählten Eigenschaft der Kalibrierproben (Zielgröße) hergestellt. Die Zielgröße ihrerseits wird mit einer entsprechenden Referenzmethode bestimmt. Man bezeichnet deshalb auch die Referenzmethode als Primärmethode und die NIR-Methode als Sekundärmethode. Die Eigenschaftsvariation der in die Methodenentwicklung einbezogenen Proben-Population bestimmt wesentlich den Bereich der Anwendbarkeit der NIR-Methode.

Die für die Kalibrierexperimente verwendeten Proben wurden im Rahmen des Verbundvorhabens auf den Versuchsflächen der FH Südwestfalen und des JKI Braunschweig angebaut. Die hier vorgestellten Ergebnisse beziehen sich schwerpunktmäßig auf die Fruchtarten Mais, Gräser und Luzernegrass im Vergleich mit so genannten globalen Kalibrierungen über die Fruchtarten Gräser, Leguminosen, Leguminosen-Gras-Gemenge, Mais und GPS (Grünroggen, Grünhafer).

Eine möglichst hohe Inhaltsstoffvariation wurde über die Einbeziehung eines breiten Sorten bzw. Artenspektrums erzielt. Bei den Gräsern (Weidelgräser, Wiesenschnitzgras, Wiesenschwingel) sind durch unterschiedliche Schnittermine Trockenmassegehalte zwischen 11 und 37% erzeugt worden. Bei Silomais (früh bis mittelspäte Sorten) schwankt die Ganzpflanzentrockenmasse durch unterschiedliche Erntetermine zwischen 15 und 50% und bei Luzernegrass zwischen 11 und 33%.

Die mit dem Feldhäcksler geernteten Proben wurden direkt nach der Ernte mit dem Spektrometer gemessen. Die als Langgut geernteten Proben wurden dagegen vor der Spektrometermessung auf einem Laborhäcksler gehäckselt. Alle Proben wurden nach der Messung in PE-Beutel verpackt und bis zur Ermittlung des Gasbildungspotentials bei -20°C eingefroren. Für die Laborspektrometermessungen und Laboranalysen wurden jeweils Teilproben bei 60°C schonend getrocknet und danach mit einer Brabendermühle auf 1 mm vermahlen.

Ermittlung des Gasbildungspotentials durch Batch-Fermenter

Die Ermittlung des Gasbildungspotentials erfolgte nach den Empfehlungen der VDI-Richtlinie 4630 (Vergärung organischer Stoffe). Da frisches Pflanzenmaterial bewertet werden sollte, wurde frisches, d.h. unsiliertes Material vergoren. Das bei -20°C gelagerte Material wurde schonend aufgetaut, zusammen mit kommunalem Impfschlamm in 20 l-PE-Batchbehälter gegeben und ohne weitere Substratzugabe mesophil vergoren. Von allen Proben wurde vorher der Trockenmassegehalt und der Gehalt an organischer Trockenmasse (oTS) bestimmt. Die eingewogene Substratmenge pro Fermenter lag je nach Gehalt an organischer Trockenmasse zwischen 300 und 1500 g Frischmasse. Das entstehende Gas wurde in Gasanalysebeuteln aufgefangen und mit folgender Mess-

einrichtung analysiert: Ritter Trommelgaszähler TG3, Dräger X-am 7000 Gasmessgerät mit folgenden Sensoren: CO₂ (0–100 Vol%), CH₄ (0–100 Vol%), H₂S (0–1000 ppm).

Die Versuchsdauer wurde auf 35 Tage festgelegt. Um die so ermittelten Biogas- bzw. Methanausbeuten von den berechneten Ausbeuten abzugrenzen, sollen sie nachfolgend als „gemessene“ Biogas- bzw. Methanausbeuten bezeichnet werden.

Berechnung des Gasbildungspotentials

Die Berechnung des Gasbildungspotentials erfolgte auf der Grundlage fruchtartenspezifischer Schätzgleichungen nach WEISSBACH (2008). Dieser Ansatz beruht auf der Berechnung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS). Dabei wird die Beziehung von biologischer Abbaubarkeit im Fermenter und der am Tier gemessenen Verdaulichkeit gegenüber den anderen genannten Ansätzen dadurch verbessert, indem der Anteil metabolischer Nährstoffausscheidungen endogenen Ursprungs in der Tierkotzusammensetzung berücksichtigt wird. Resultat dieser Überlegungen ist, dass allein der Anteil nichtfermentierbarer organischer Trockensubstanz die Variationsursache der spezifischen Biogas- bzw. Methanausbeute darstellt. Dieser Ansatz ist durch Fermenterbilanzierungen unter Praxisbedingungen sowie stöchiometrische Berechnungen abgesichert (WEISSBACH, 2008, 2009).

In diese gehen für Silomais und Luzerne der Gehalt der Proben an Rohasche (XA) und Rohfaser (XF) ein und für die Gräser der Gehalt an Rohasche und die enzymunlösliche organische Substanz (EULOS). Diese Inhaltsstoffe wurden im Labor nach VDLUFA Methodenbuch III bestimmt.

Mit den Schätzgleichungen wird der Gehalt der jeweiligen Probe an fermentierbarer organischer Trockensubstanz (FoTS) geschätzt. Die verwendeten Schätzgleichungen für die Berechnung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS) haben folgende Form:

$$\text{Silomais: FoTS [g/kg TS]} = 984 - \text{XA} - 0,47 \text{ XF} - 0,00104 \text{ XF}^2$$

$$\text{Gras: FoTS [g/kg TS]} = 1000 - \text{XA} - 0,62 \text{ EULOS} - 0,000221 \text{ EULOS}^2$$

$$\text{Luzerne: FoTS [g/kg TS]} = 971 - \text{XA} - 0,41 \text{ XF} - 0,00101 \text{ XF}^2$$

Nach WEISSBACH (2008, 2009) kann bei den hier untersuchten Pflanzenarten mit einer potentiellen Gasausbeute von 800 l_N Biogas/kg FoTS bzw. 420 l_N Methan/kg FoTS gerechnet werden. Mit diesen Konstanten wurden die errechneten FoTS-Gehalte der Proben in die entsprechenden Gasausbeuten umgerechnet.

Für Luzernegras wurde der jeweils mittlere Wert aus den Schätzgleichungen für Gras und Luzerne gewichtet aus dem Luzerne-Gras-Anteil berechnet. Die so errechneten Gasausbeuten bildeten neben den Gasausbeuten der Batch-Tests die Referenzdatenbasis für die Kalibrierexperimente.

Nahinfrarottechnik

Die erntezeitnahe Messung der frischen Proben erfolgte mit einer eigens dafür entwickelten atline-Messeinrichtung (Abb. 1). Die Messeinrichtung ist so konfiguriert, dass wesentliche Anforderungen eines künftigen online-Einsatzes, insbesondere die Probenpräsentation auf einem Förderband, erfüllt werden. Im Einzelnen sind folgende Bedingungen hervorzuheben:

- Das frische Häckselgut wird in natürlicher Schüttdichte und Oberflächenrauigkeit gemessen
- Die spektrale Messung erfolgt in diffuser Reflexion
- Kollimierte Messgeometrie und ein relativ großer Messabstand zum Objekt garantieren relative Unempfindlichkeit gegenüber unterschiedlicher Oberflächenrauigkeit, die durch unterschiedliche Häcksellängenverteilung verursacht wird.
- Interne Spektrometerreferenzierung zur Reduzierung der Gerätedrift

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit dem Spektrometer PSS 1720 (Firma Polytec GmbH) im Spektralbereich 850–1650 nm mit folgendem Messmodus:

Die gehäckselten Proben, ca. 27 l, bzw. 2–8 kg, je nach Fruchtart und Trockensubstanzgehalt, befinden sich während der Messung in einem Aufnahmegefäß, das unter einem fasergekoppelten Messkopf rotiert, der die Probenoberfläche abscannt. Um ein repräsentatives Mittelwertspektrum der Probe zu gewinnen, wurde in sechs-



Abb. 1. Messeinrichtung mit Spektrometer PSS 1720, Bandmesskopf (Polytec GmbH) und Drehbühne.

facher Wiederholung gemessen. Vor jedem Messvorgang wurde die Probe gemischt (modifizierte refill-Methode).

Die Aufnahme der Spektren von den trockenen Proben erfolgte (in Ringcups) mit dem Laborspektrometer NIR-Systems 5000 (FOSS companies) im Spektralbereich 1100–2500 nm.

Kalibrationsentwicklung

Datensätze. Um die Kalibrierbarkeit des Gasbildungspotentials zu ermitteln, wurden die Kalibrierexperimente fruchtartenspezifisch und global, d.h. über mehrere Fruchtarten und an frischen und trockenen Proben in entsprechenden Datensets durchgeführt. Die parallelen Kalibrierexperimente an trockenen und den entsprechenden frischen Proben geben darüber hinaus Auskunft über die Leistungsfähigkeit beider Spektrometersysteme und Messmethoden. Das globale Datenset enthielt die Fruchtarten: Gräser, Leguminosen, Leguminosen-Gras-Gemenge, Mais und GPS (Grünroggen, Grünhafer). Von den fruchtartenspezifischen Kalibrierungen werden die Ergebnisse für Gräser, Silomais und Luzernegras dargestellt.

Datenvorbereitung. Eine Spektrenfilterung der am frischen Material erfassten Spektren war nicht notwendig, da durch die rotierende Messstrecke keine Randeckeffekte auftreten. Die Begrenzung der Gesamtzeit einer Messung auf eine Umdrehung des Probenaufnahmegefäßes verhinderte eine Gewichtung der einzelnen Scans.

Die Auswertung der in diffuser Reflexion gemessenen Spektren erfolgte auf der Basis von Absorptionsspektren. Um Streueffekte zu korrigieren, wurden die Spektren mittels SNV (Standard Normal Variate) standardisiert, bei den getrockneten Proben auch auftretende wellenlängenabhängige Drift durch eine Detrend-Transformation korrigiert. Die Korrektur von Spektren-Offset-Effekten bei den frischen Proben infolge der Schüttdichteunterschiede, erfolgte mit der ersten Ableitung der Spektren.

Kalibrierung. Die Kalibrierungen der am PSS-Messstand gemessenen frischen Proben erfolgten mit dem Softwarepaket CWS (Calibrations Workshop, SensoLogic GmbH). Die Schätzfunktionen wurden mit der Partial Least Squares Regression (PLSR) berechnet.

Zur Ausreißerdiagnose wurden die programminternen Ausreißeroptionen mit folgenden Limits genutzt: Normalisierter H-Wert > 3; T-Wert (Student's t-test) > 3; D-Wert (Cook's statistic) > 3 und S-Wert (Spektren-Rekonstruktions-Fehler) > 5.

Die Kalibrierungen der mit dem Laborspektrometer gemessenen trockenen Proben wurden mit dem Chemometrie-Softwarepaket WinISI III (Infrasoft International) vorgenommen, die Schätzfunktionen mit der Modified Partial Least Squares Regression (mPLSR) berechnet (SHENK und WESTERHAUS, 1991). Die Ausreißerdiagnose erfolgte mit den softwareintern voreingestellten Limits: T-Wert > 2,5 und globaler H-Wert > 10.

Die Verwendung zweier unterschiedlicher Programme für die Kalibrierung hängt mit der praktischen Anwen-

dung zusammen. So finden Kalibriermodelle, die mit WinISI erstellt werden im Laborbereich Anwendung (FOSS-Spektrometer), Modelle, die mit der CWS-Software erstellt werden, dagegen auch in der online-Anwendung auf Erntemaschinen. In vorliegender Studie sollte daher die typische Systemleistungsfähigkeit ermittelt werden.

Die Beurteilung der Kalibrierergebnisse erfolgte mit den üblichen Fehlermaßen der Kalibrationsstatistik RMSECV (Root-mean-square error of cross-validation) und dem RMSEP (Root-mean-square error of prediction) bei Validation an einem externen Testset. Zusätzlich wurde der RPD-Wert (Ratio of the standard deviation of the reference data for the validation samples) als dimensionslose Größe zur Beurteilung herangezogen. Der RPD-Wert ist das Verhältnis zwischen der Standardabweichung des Validationssets (SD) zum RMSEP

$$RPD = SD/RMSEP$$

und kennzeichnet damit das Signal/Rausch-Verhältnis, d.h. mit welcher Trennschärfe das Modell die Unterschiede der Zielgröße erkennen kann (Normalverteilung des Testsets vorausgesetzt).

Die dabei verwendete Beurteilungsskala folgt dem Vorschlag von WILLIAMS und SOBERING (1996), wonach Werte zwischen:

0 – 2	als nicht ausreichend,
2 – 3	für Screening geeignet,
3 – 5	zufriedenstellend,
5 – 10	gut bis sehr gut und
> 10	als exzellent angesehen werden.

Außerdem ist das Bestimmtheitsmaß (R^2) der Kreuzvalidierung bzw. der externen Validierung dargestellt, obwohl es hinsichtlich der Bewertung der Vorhersageleistung nach PLESCH (1982) mehr orientierenden Charakter hat.

Ergebnisse und Diskussion

Kalibration und Validation

Stellvertretend für das Biogasbildungspotential werden im Folgenden die Ergebnisse für das Methanbildungspotential dargestellt. Zum Einen ist das Methan der eigentlich nutzbare Energieträger, zum Anderen ist die Schwankung des Methananteils am Biogas bei den in die Untersuchung einbezogenen kohlenhydratreichen Pflanzenarten sehr gering. Er liegt bei ca. 53%. Deshalb liefern die Kalibrierexperimente mit der Zielgröße Biogas analoge Ergebnisse zu denen, die sich mit Methan ergeben.

Betrachtet man die Kalibrierergebnisse der gemessenen Methanausbeuten für das frische Häckselgut (Tab. 1), so fallen die großen Fehler der Kreuzvalidation auf, die zwischen 31 und 36 l_N/kg oTS liegen.

Die Datensets der gemessenen Methanausbeuten wiesen aber nur Standardabweichungen zwischen 40 und

Tab. 1. Kalibrationsstatistik gemessener (Batch-Tests) und berechneter Methanerträge auf der Basis von Spektren trockener, vermahlener Proben und frischem Häckselgut

Kalibrationsset	trockene, vermahlene Proben Spektrometer NIRSystem 5000					frisches Häckselgut Spektrometer PSS 1720				
	N	Mittelwert [l _N /kg oTS]	RMSECV [l _N /kg oTS]	R ²	RPD	N	Mittelwert [l _N /kg oTS]	RMSECV [l _N /kg oTS]	R ²	RPD
Methan, gemessen										
Global	125	362,09	35,67	0,31	1,21	165	344,88	35,57	0,49	1,41
Gras	77	371,00	38,03	0,12	1,07	92	369,17	34,52	0,32	1,21
Mais	66	348,39	27,93	0,53	1,46	77	344,51	32,69	0,31	1,21
Legum.-Gem.	47	387,57	36,96	0,37	1,27	51	381,32	30,82	0,65	1,69
Methan, berechnet										
Global	455	342,24	6,69	0,91	3,42	508	341,43	13,00	0,69	1,80
Gras	229	347,01	2,95	0,98	7,95	250	346,45	8,20	0,87	2,83
Mais	119	347,64	4,15	0,91	3,29	127	348,09	6,06	0,79	2,30
Legum.-Gem.	74	330,63	4,88	0,94	4,12	85	331,21	12,00	0,62	1,63

52 l_N/kg oTS auf, so dass die RPD-Werte entsprechend niedrig ausfallen und damit anzeigen, dass die Vorhersageleistung der Kalibriermodelle ungenügend ist. Unterstrichen wird dieses Ergebnis auch durch die niedrigen Bestimmtheitsmaße, die anzeigen, dass die Anpassung der spektralen Information an die realen Methanausbeuten nur ungenügend gelingt. Nun besitzt frisches Pflanzenmaterial eine Reihe von spektral wirksamen Eigenschaften, die nur bedingt die Detektion einer entsprechenden Zielgröße (außer Wasser) unterstützen bzw. sogar unterdrücken können und damit als Störgrößen auftreten. Zu nennen sind hier die Mehrfachstreuung (Epidermalscattering, Mesophyllscattering), Mehrfachreflexion und -brechung durch unterschiedliche Brechungsindizes (Luft, Protoplasma, Membranen), insbesondere aber der hohe Wassergehalt (50–80%), der die Absorptionseigenschaften maßgeblich beeinflusst und temperaturabhängig macht. Nicht zuletzt variieren Inhomogenität und Packungsdichteunterschiede die spektralen Eigenschaften der frischen Proben. Die genannten Störgrößen reduzieren sich in trockenem, vermahlenem Pflanzenmaterial auf ein Minimum bzw. eliminieren sich ganz. Damit wäre ein günstigeres Signal-Rausch-Verhältnis bei trockenem Material und insofern eine bessere Kalibrierbarkeit des Methanbildungspotentials zu erwarten.

Ein Blick auf die Kalibrierergebnisse der gemessenen Methanausbeuten der trockenen Proben in Tab. 1 bestätigt diese Erwartung aber nicht. Auch hier liegen die Fehler der Kreuzvalidation im Bereich von 28 bis 38 l_N/kg oTS und sind im Verhältnis zu der für die Kalibrierung zur Verfügung stehenden Varianz zu hoch, was zu niedrigen RPD-Werten führt, die wiederum ein Urteil für die ungenügende Vorhersageleistung der Kalibriermodelle abgeben. Auch die erreichten Bestimmtheitsmaße der

Kreuzvalidation verhalten sich entsprechend. Zu übereinstimmenden Ergebnissen, ebenfalls an Methanausbeuten aus Batch-Tests und der Kalibrierung trockener Proben, kommt auch BAETZEL (2009) an wesentlich größeren Datensätzen. Über den Wert der in diesem Zusammenhang gebildeten globalen Kalibriersets wird im Abschnitt „Fehlerbetrachtung“ noch zu diskutieren sein, sie führen aber, wie in Tab. 1 dargestellt, zu keinem besseren Ergebnis.

Ein ganz anderes Bild zeigen die Kalibrierergebnisse auf Basis der berechneten Methanausbeuten nach WEISSBACH (2008). Die Fehler der Kreuzvalidation liegen bei den Kalibriermodellen des frischen Häckselgutes im Bereich von 6 bis 13 l_N/kg oTS und damit deutlich niedriger als die, die mit den gemessenen Methanausbeuten erzielt wurden. Außerdem wird deutlich, dass die fruchtartenspezifischen Kalibrierungen bessere Ergebnisse liefern als die des globalen Kalibrierdatensets. Der höhere RMSECV bei Luzernegras von 12 l_N/kg oTS gegenüber dem von Mais und Gras mag seine Ursache zum einen in der höheren Materialheterogenität im Zusammenhang mit dem vergleichsweise niedrigeren Stichprobenumfang des Datensets haben, zum anderen war die Gewichtung der errechneten Methanausbeuten aus dem Luzerne-Gras-Anteil abhängig von der genauen Bestimmung der jeweiligen Anteile, was eine gewisse Unschärfe einschloss. Bei den Kalibriermodellen der Datensätze Silomais und Gras erreichen die RPD-Werte aber bereits ein Niveau, auf dem die Modell-Vorhersageleistung für Screening-Zwecke als geeignet erscheint.

Die analogen Ergebnisse, die am trockenen Pflanzenmaterial erzielt wurden (ebenfalls Tab. 1) bestätigen die obigen Ausführungen zu den genannten Störgrößen, die bei frischem Material auftreten: Die Fehler der Kreuzvalidation der Kalibriermodelle bewegen sich zwischen 3

und 7 l_N/kg oTS, ohne globales Kalibrierdatenset sogar zwischen 3 und 5 l_N/kg oTS. Die erreichten RPD-Werte verweisen, gemessen an der genannten Bewertungsskala, auf eine zufriedenstellende bis gute Vorhersageleistung der Modelle.

Auch an diesen Ergebnissen wird deutlich, dass eine fruchtartenspezifische Kalibrierung gegenüber der globalen Kalibrierung Vorteile bringt. Um diesbezüglich den Einfluss unterschiedlicher Datensatzgrößen auszuschließen, wurden alle Kalibrierexperimente auch auf der Grundlage gleicher Datensätze durchgeführt. Die damit erzielten Ergebnisse, die hier nicht im Einzelnen dargestellt sind, bestätigen die Überlegenheit einer fruchtartenspezifischen Kalibrierung ebenfalls.

Die Kreuzvalidierung ist die Modell-Validierung an einem Teildatensatz, der während der Modell-Berechnung sukzessiv aus dem Berechnungsdatensatz entnommen wird. Sie dient u.a. zur Optimierung der Faktorenanzahl des multivariaten Modells. Insofern ist diese Art der Validierung nicht vollkommen unabhängig vom Modell und führt oft zu „optimistischeren“ Annahmen über eine zukünftige Vorhersageleistung des Modells. Realistischer dagegen ist die Validation des Modells an einem diesbezüglich unabhängigen Testdatensatz, der die zu erwartende Probenpopulation unter all ihren auftretenden Bedingungen möglichst repräsentativ abbildet. Die Ergebnisse einer externen Validierung sind in Tab. 2 dargestellt.

An Hand der Fehler der Validierung RMSEP (Root Mean Square Error of Prediction) und an den Bestimmtheitsmaßen wird deutlich, dass sich die gemessenen Methanausbeuten weder an frischem Häckselgut, noch am trockenen, vermahlenden Material mit ausreichender Genauigkeit validieren lassen. Wenn auch die Fehler der Validierung die relative Überlegenheit der fruchtartenspezifischen Kalibrierung gegenüber der globalen ten-

denziell nachzeichnen, so sind sie mit 27 bis 43 l_N Methan/kg oTS zu hoch. Darüber hinaus zeigen die Validationsergebnisse der gemessenen Methanausbeuten systematische Abweichungen der NIRS-Vorhersagewerte vom arithmetischen Mittel der Referenzwerte (bias) zwischen 6 und 10 l_N/kg oTS beim trockenen und zwischen 10 und 15 l_N/kg oTS beim frischen Material, eine Folge der unzureichenden Anpassung der Kalibriermodelle an die jeweiligen unabhängigen Testsets. Oft wird in der Literatur der um den bias „bereinigte“ RMSEP, der so genannte SEP ($SEP^2 \cong RMSEP^2 - bias^2$) dargestellt. Nach FEARN (2002) lässt sich dadurch aber die Beurteilung der Vorhersageleistung nicht verbessern, sondern ist eher ein Ausdruck dafür, wie gut sie wäre, wenn die Verzerrung durch den systematischen Fehler nicht auftreten würde. Die RPD-Werte unterstreichen daher deutlich die unzureichende Validierbarkeit der Kalibrationsmodelle. RPD-Werte zwischen 1,16 und 1,44 liegen in dem Bereich, wie auch von DARNHOFER et al. (2009) bei der Validierung entsprechender Kalibriermodelle an Silomais festgestellt wurde.

Die Ergebnisse der Tab. 2, die auf der Basis berechneten Methanausbeuten beruhen, zeigen an, dass die entsprechenden Kalibriermodelle validierbar sind. Die bei frischem Häckselgut erreichten RPD-Werte für Silomais und Gras weisen eindeutig darauf hin, dass bei weiterem Ausbau der Kalibrierungen ein online-Einsatz für Screening-Zwecke möglich ist. Die bei diesen beiden Pflanzenarten auftretende Verzerrung durch den systematischen Fehler (bias) ist sehr gering, so dass die Ergebnissicherheit der Schätzwerte mit ± 2 RMSEP (Irrtumswahrscheinlichkeit $\alpha = 0,05$) angegeben werden kann. Diese beträgt für Gras $\pm 17,62$ l_N/kg oTS und für Silomais $\pm 11,22$ l_N/kg oTS. Die Ergebnissicherheit auf der Basis der berechneten Methanausbeuten ist damit 3–4mal größer als auf Basis der gemessenen Methanausbeuten.

Tab. 2. Validationsstatistik gemessener (Batch-Tests) und berechneter Methanerträge auf der Basis von Spektren trockener, vermahlener Proben und frischem Häckselgut

Validationsset	trockene, vermahlene Proben Spektrometer NIRSystem 5000						frisches Häckselgut Spektrometer PSS 1720					
	N	Mittelwert [l _N /kg oTS]	RMSEP [l _N /kg oTS]	bias [l _N /kg oTS]	R ²	RPD	N	Mittelwert [l _N /kg oTS]	RMSEP [l _N /kg oTS]	bias [l _N /kg oTS]	R ²	RPD
Methan, gemessen												
Global	261	357,41	42,77	-6,21	0,27	1,16	328	355,89	34,59	10,90	0,45	1,28
Gras	40	365,96	31,25	-9,90	0,63	1,44	47	362,65	29,96	9,92	0,59	1,45
Mais	35	358,89	27,44	6,07	0,45	1,29	37	358,51	26,81	14,89	0,58	1,27
Methan, berechnet												
Global	442	341,42	5,99	0,03	0,94	3,94	498	341,77	13,53	0,17	0,65	1,66
Gras	227	347,38	4,34	-0,03	0,96	5,12	244	347,76	8,81	0,31	0,84	2,49
Mais	112	349,19	3,21	0,30	0,93	3,65	117	349,33	5,61	0,47	0,78	2,15
Legum.-Gem.	40	328,84	5,32	2,50	0,94	3,65	43	330,79	11,66	-1,79	0,64	1,65

Die Validationsergebnisse, die mit den berechneten Methanausbeuten an den trockenen Proben erzielt wurden, sind gemessen an den erreichten RPD-Werten bereits zufriedenstellend. Die Anpassung der Schätzwerte an die Daten der unabhängigen Testsets liegt zwischen 93 und 96%. Die systematische Verzerrung (bias) ist für Gras und Silomais akzeptabel, bei Luzernegras sind weitere Verbesserungen der Kalibration notwendig. Die Ergebnissicherheit der Schätzwerte kann für Gras und Mais mit $\pm 8,68 \text{ l}_N/\text{kg oTS}$ und $\pm 6,42 \text{ l}_N/\text{kg oTS}$ angegeben werden. Sie ist damit doppelt so hoch, wie die, die an den frischen Proben mit den berechneten Methanausbeuten erreicht werden konnte. Damit wird auch an diesen Validationsergebnissen deutlich, dass es weit schwieriger ist, komplexe Merkmale an frischem Material auf Grund der genannten spektroskopischen Bedingungen mit der NIRS zu detektieren, als das bei trockenem Material der Fall ist.

Es bleibt darüber hinaus resümierend festzuhalten, dass sich die gemessenen Methanerträge im Gegensatz zu den berechneten nicht mit ausreichender Qualität kalibrieren und validieren lassen, obwohl die zu kalibrierende Varianz der gemessenen Methanerträge in den verwendeten Datensätzen im Mittel fünf Mal größer ist als die, der berechneten Methanerträge. Dieser scheinbare Widerspruch löst sich durch entsprechende Fehlerbetrachtung auf.

Fehlerbetrachtung

Der Methodenfehler berechnet sich als Wurzel aus dem Mittelwert der quadratischen Vorhersagefehler:

$$RMSECV = RMSEP = \sqrt{\sum (y_{ipred} - y_{iref})^2 / N},$$

Es gibt aber nur dann den Fehler der NIR-Methode vollständig richtig wider, wenn die Referenzmethode fehlerfrei wäre. Ein Blick auf die Kalibrations- und Validationsergebnisse der gemessenen Methanausbeuten zeigt, dass sich die Fehler der Kreuz-, als auch der Testsatzvalidierung beim frischen Häckselgut und den trockenen Proben in der gleichen Größenordnung bewegen, obwohl die Qualität der spektralen Daten der trockenen Proben im Verhältnis zu denen der frischen Proben auf Grund der spektroskopischen Bedingungen besser ist. Das weist auf eine mangelhafte Präzision der Referenzmethode hin. Der Fehler der Referenzmethode kann am Sichersten aus Mehrfachmessungen ermittelt werden.

In einem Batch-Wiederholungsversuch (3 Wiederholungen), der mit 20 l-PE-Batchbehältern in zwei unabhängigen Labors mit jeweils dem selben Pflanzenmaterial (Gras, Mais) durchgeführt wurde, ergaben substratunabhängig Variationskoeffizienten der Gas- bzw. Methanausbeute zwischen 8 und 10%. Das entsprach einer Standardabweichung von 34 bis 43 $\text{l}_N \text{ Methan}/\text{kg oTS}$. Auch HEUWINKEL und GRONAUER (2009) ermittelten in Batchversuchen mit 2 l Laborflaschen und drei Wiederholungen einen substratunabhängigen Variationskoeffizienten des Gasertrages von rund 10%. HELFRICH und OECHSNER (2003) geben den Fehler des Hohen-

heimer Biogastestes, der mit einer Prüfmenge von weniger als 1 g Frischmasse und drei Wiederholungen auskommt, mit 7,1% an. WULF und DÖHLER (2009a) berichten von Ringversuchen bei denen für Zellulose, einem sehr homogenen Substrat, eine Wiederholgenauigkeit von $s\% = 8$ ermittelt wurde. Das entspricht bei einem Normierungsrichtwert für die Zellulose von 745 $\text{l}_N \text{ Biogas}$ einem Fehler von rund 60 $\text{l}_N \text{ Biogas}$ bzw. rund 30 $\text{l}_N \text{ Methan}$ (VDI, 2006). Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommt FRITZ (2008) mit mikrokristalliner Zellulose und 60 l Batchfermenter. Die ermittelten Biogas-Variationskoeffizienten lagen zwischen 7,7 und 9,4%.

Eine vertiefte Ursachenanalyse des Referenzmethodenfehlers kann an dieser Stelle nicht erfolgen. Eine ausführliche Beschreibung technischer und biochemischer Einflussgrößen auf die Biogasausbeute findet sich bei FRITZ (2008).

Sieht man zunächst von den technischen Einflussgrößen ab, indem man sie so weit wie möglich konstant hält, lässt sich in grober Näherung eine Unterteilung in Probenahmefehler und biochemische Fehlerursachen vornehmen. Die Ursache für Probenahmefehler liegt bei pflanzlichem Material meist in der Materialheterogenität. Da diese eine scalenabhängige Eigenschaft ist, kann sie nur durch angepasste Probenvolumina bzw. durch Materialhomogenisierung überwunden werden.

Ein eigens dazu durchgeführter Batchversuch (20 l-PE-Batchbehälter) zur Ermittlung der Wiederholgenauigkeit der Biogasausbeute wurde mit einer späten Maissorte (34% TS) und Welschem Weidelgras (3. Schnitt, 24% TS) durchgeführt. In 6 Wiederholungen wurde von beiden Fruchtarten jeweils in gehäckselter Form und nachzerkleinerter Form (mittels Thermomixer, Fa. Vorwerk) die Biogasausbeute ermittelt (Abb. 2).

Im Ergebnis dieses Versuches hatte der Zerkleinerungsgrad keinen signifikanten Einfluss auf Mittelwert und Standardabweichung des Methanertrages innerhalb der Fruchtarten.

Tendenziell sind aber eine Abnahme der Methanausbeute und eine Zunahme der Standardabweichung mit zunehmenden Zerkleinerungsgrad erkennbar, was darauf schließen lässt, dass energiereiche Substanzen durch die Zerkleinerung verloren gehen. Dagegen kann KNOPF (2004) für Maissilage eine Steigerung der Biogasausbeute mit zunehmenden Zerkleinerungsgrad aufzeigen, nennt aber zugleich eine technische Grenze, ab der eine weitere Zerkleinerung zu keinem nennenswerten Erfolg mehr führt.

Die angeführten Präzisionsangaben der Biogasausbeuten, die auf der Grundlage unterschiedlicher Batchfermentergrößen ermittelt wurden, weisen darauf hin, dass die Materialheterogenität nicht die Hauptfehlerursache darstellt.

Hinsichtlich der biochemischen Ursachen weisen HEUWINKEL und GRONAUER (2009) an Hand von Batch-Versuchen, in denen Inokula mit unterschiedlichem Ausfallgrad verwendet werden, nach, dass in Abhängigkeit vom zugesetzten Substrat sowohl positive als auch negative Synergieeffekte auftreten können, die sich auf den Gas-

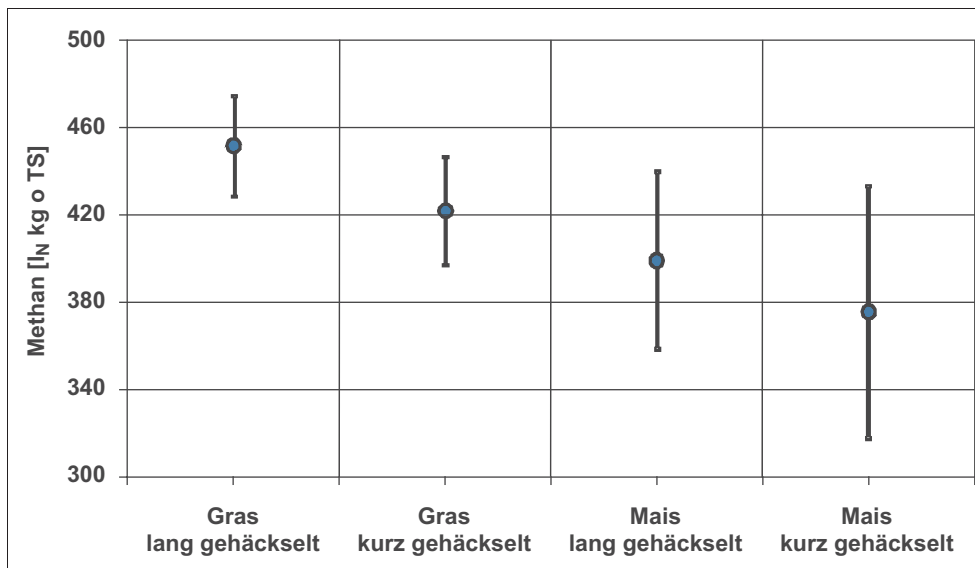


Abb. 2. Einfluss des Zerkleinerungsgrades auf Mittelwert und Standardabweichung der Methan- ausbeute im Batch-Test.

ertrag und Methangehalt auswirken. Dies zeigt, dass Wechselwirkungen zwischen Substrat und Inokulat als Variationsursache weiter aufzuklären sind und davon abzuleitende Erkenntnisse in die Weiterentwicklung der Batch-Methode einfließen sollten.

Nach WINZEN und FABER (2004) setzt sich der Referenzmethodenfehler im RMSEP fort, wenngleich durch die Fehler minimierenden Modellbildungsalgorithmen eine gewisse Dämpfung erreicht wird. Die einzig sinnvolle Optimierungsmöglichkeit besteht daher darin, die Reproduzierbarkeit der Referenzwerte zu erhöhen. Das kann auf zwei Wegen erreicht werden: 1. Mehrfachmessung und Mittelung der Referenzwerte für jede Kalibrier- und Validierprobe und 2. durch die Verwendung von mehr Kalibrierproben. Beim Weg 1 ist die Verbesserung der Methode unmittelbar am RMSEP abzulesen, beim zweiten Weg oft nicht, weil wiederum gegen „schlechte“ Referenzwerte validiert wird.

Um den Aufwand der Mehrfachmessung zur Verbesserung der Referenzwerte abzuschätzen, kann wiederum der RPD-Wert herangezogen werden. Da dieser das Verhältnis zwischen der Standardabweichung des Validationssets zum RMSEP ($RPD = SD/RMSEP$) ist, ist zunächst zu fragen, wie hoch die Standardabweichung des Validationssets sein soll, die die natürlich vorkommende Variation der Proben repräsentiert, welche zukünftig vorhergesagt werden sollen. Die entsprechenden Angaben, die dazu in der Literatur zu finden sind bzw. sich daraus gewinnen lassen, bewegen sich bei Mais zwischen 15 l_N Methan/kg oTS (DARNHOFER et al., 2009, WEILAND, 2007) und 35 l_N Methan/kg oTS (BAETZEL, 2009). Eigene Bestimmungen schwankten ebenfalls bei Silomais zwischen 35 und 40 l_N Methan/kg oTS und bei Gras um 40 l_N Methan/kg oTS, wie auch bei WULF und DÖHLER (2009b) angegeben wird.

Nimmt man für Mais eine Variation von 35 l_N Methan/kg oTS und für Gras und Leguminosen-Grasgemisch eine Variation von 40 l_N Methan/kg oTS an, so ergibt sich bei einem geforderten RPD-Wert von 2,5 (für

Screening geeignet) ein geforderter RMSEP von 14 l_N Methan/kg oTS für Mais und 16 l_N Methan/kg oTS für Gras und Leguminosen-Grasgemisch. Da der Fehler der Batch-Tests, wie oben ausgeführt, zwischen 30 und 35 l_N Methan/kg oTS liegt, kann die Mehrfachmessung nach:

$$N = (2 * SD_{IST} / SD_{SOLL})^2$$

bei Mais mit 9 bis 25 Wiederholungen und bei Gras und Leguminosen-Grasgemisch mit 8 bis 19 Wiederholungen veranschlagt werden. Diese Kalkulation zeigt bereits, dass die Mehrfachmessung keine vertretbare Methode zur Verbesserung der Referenzwerte darstellt, da Batch-Tests verfahrenstechnisch sehr aufwendig und teuer sind. Es muss deshalb über die Verbesserung der Referenzmethode bzw. einen Wechsel zu anderen Referenzmethoden nachgedacht werden.

Die zur Kalkulation herangezogenen Quellen belegen auch in der Zusammenschau, dass sich die Störvarianz in der Größenordnung der Nutzvarianz, also der zu kalibrierenden Varianz bewegt und dadurch die Kalibrierbarkeit behindert. In diesem Zusammenhang wird oft empfohlen, die Nutzvarianz künstlich durch Einbeziehung „extremer“ Proben zu erhöhen. Zweifellos verbessert sich der RPD-Wert durch Vergrößerung der Spannweite des Validationssets, so wie sich dadurch auch das Bestimmtheitsmaß der Validation erhöht. Es ist jedoch zu bedenken, dass dadurch die Unterscheidung der Proben innerhalb der natürlich vorkommenden Variabilität nicht verbessert wird, die derart „manipulierte“ Kalibration also kaum einen praktischen Nutzen hat. Gleiches gilt für die Einbeziehung mehrerer Fruchtarten in eine Kalibrierung, wie mit dem globalen Datenset demonstriert wurde.

Um die Fehler der Referenzwerte zu bestimmen, die auf den berechneten Methanausbeuten beruhen, müssen die Fehler der Ausgangsdaten, die für die fruchtartenspezifischen Schätzgleichungen nach WEISSBACH (2008) notwendig sind, ermittelt und mit diesen die Fehlerfortpflanzung der Schätzgleichungen (Gauß-Formel) berechnet werden.

Die Fehler der Ausgangsdaten, die z.T. im Labor ermittelt bzw. aus vorhandenen Labor-NIR-Kalibrationen entnommen wurden, betragen für XF: 7,9 g/kg TS, für EULOS: 23,07 g/kg TS und für XA (Rohasche): 0,89 g/kg TS. Wegen der nichtlinearen Abhängigkeit von FoTS (XF) bzw. FoTS (EULOS) ist die Fehlerfortpflanzung abhängig vom Wert („Arbeitspunkt“) XF bzw. EULOS. Für diesen wurden der jeweils mittlere Wert der verwendeten Daten eingesetzt, d.h. für XF_{Mais} : 209,81 g/kg TS, XF_{Luzerne} : 230,0 g/kg TS und für $EULOS_{\text{Gras}}$: 238,29 g/kg TS. Mit diesen Ausgangsdaten ergibt sich folgende Fehlerfortpflanzung der Schätzgleichungen für Mais: 4,02 g FoTS/kg TS, für Gras: 3,18 g FoTS/kg TS und für Luzernegras: 3,71 g FoTS/kg TS.

Der Fehler des Methanbildungspotentials beträgt damit für Mais: 1,72 l_N/kg oTS, für Gras: 1,35 l_N/kg oTS und für Luzernegras: 1,76 l_N/kg oTS. Nach dieser Kalkulation ist der Fehler der Methanausbeute der genannten Batch-Tests bis zu 20-fach höher als der, der bei der Berechnung der Methanausbeute auftritt.

Schlussfolgerungen

Auf der Grundlage des ausgewerteten Datenmaterials konnte nachgewiesen werden, dass sich die mittels Batch-Tests ermittelte Methanausbeuten nicht mit ausreichender Bestimmtheit kalibrieren/validieren lassen. Hauptursachen sind die unzureichende Konditionierung der Batchtests und die damit verbundene geringe Wiederholgenauigkeit einerseits und die geringe fruchtartenspezifische Varianz des Biogas- bzw. Methanbildungspotentials andererseits. Beide Ursachen zusammen führen zu einem ungünstigeren analytischen Signal-Rauschverhältnis. Dass dieses ungünstige analytische s/n-Verhältnis hinsichtlich der Kalibrierbarkeit nicht an die besonderen spektralen Bedingungen frischer Proben gebunden ist, beweisen die grundsätzlich gleichen Ergebnisse, die mit trockenen Proben erzielt wurden. Diese Ergebnisse werden durch entsprechende Literaturbelege

gestützt. Darüber hinaus kann vermutet werden, dass z.B. auch nicht nachweisbare Einflüsse des Genotyps (EDER et al., 2009) bzw. der inhaltsstofflichen Zusammensetzung (SCHITTENHELM, 2008) auf die Methanausbeute bei Mais ebenfalls ihre Ursache in dem genannten ungünstigen s/n-Verhältnis haben. Die Batchmethode ist als Werkzeug für den Nachweis von kleinen Unterschieden in der Methanausbeute zu „grob“ und daher verbesserungswürdig (HEUWINKEL und GRONAUER, 2009).

Ein weit günstigeres analytisches Signal-Rauschverhältnis der Referenzdaten lässt sich mit dem futtermittelanalytischen Ansatz nach WEISSBACH (2008, 2009) erzielen. Dieser Ansatz beruht auf der Berechnung der fermentierbaren organischen Trockensubstanz (FoTS) und ist durch Fermenterbilanzierungen unter Praxisbedingungen sowie stöchiometrische Berechnungen abgesichert. Mit diesen Referenzdaten gelingt nachweisbar die NIR-Kalibrierung/Validierung des Methanbildungspotentials mit ausreichender Bestimmtheit und mit einer Vorhersageleistung, die bei frischem Pflanzenmaterial im Screeningbereich und bei trockenem Material im für Laboranalysen geeigneten Bereich liegt. Darüber hinaus ist die Berechnung des Methanbildungspotentials auf Basis der genannten Eingangsdaten wesentlich kostengünstiger als Batch-Tests – ein nicht zu vernachlässigender Punkt, weil gerade die Referenzdatenbasis einer NIR-Kalibrierung den Hauptkostenfaktor darstellt.

Der praktische Nutzen der Ergebnisse lässt sich in drei Stufen umsetzen, die sich an der zu erzielenden Ergebnissicherheit festmachen. Die größte Ergebnissicherheit ist mit der Berechnung des Methanbildungspotentials zu erreichen, wobei die Eingangsgrößen laboranalytisch bzw. über Labor-NIRS ermittelt werden können. In einer zweiten Stufe kann das berechnete Methanbildungspotential mit den NIR-Spektren der trockenen und vermahlenden Proben und in einer dritten Stufe selbiges mit den NIR-Spektren der frischen Proben kalibriert werden. Zunehmende ökonomische Effizienz der genannten Schnellmethoden wird dabei mit abnehmender statistischer Effizienz erkauft (Abb. 3). Ein Einsatz der Metho-

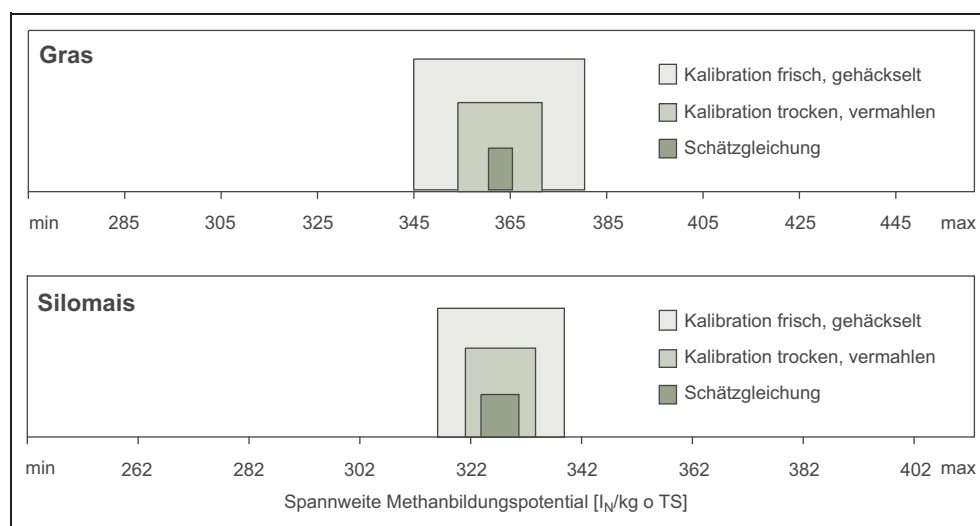


Abb. 3. Toleranzen der Ergebnissicherheit bei der Schätzung des Methanbildungspotentials durch Schätzgleichungen nach WEISSBACH (2008), NIR-Kalibriermodell auf Basis von trockenen und NIR-Kalibriermodell auf Basis frischer Proben.

den in der Energiepflanzenzüchtung ist dennoch bereits absehbar, weil sich durch die schnellere Informationsgewinnung Zuchtprogramme effektiver gestalten lassen. Inwieweit sich die Ergebnisse, die mit einer atline-Messeinrichtung an frischem Pflanzenmaterial erzielt wurden, auf eine online-Methode übertragen lassen, werden künftige Untersuchungen zeigen müssen. Die verwendete Konfiguration der Messeinrichtung ist auf diese Aufgabe abgestimmt, so dass auch die Datenbasis weiter ergänzt werden kann. Die für das Projekt geschaffene Messeinrichtung diene als Muster für einen Serientyp, der von der Fa Polytec GmbH inzwischen produziert wird und der als Feldrandstation im züchterischen Versuchswesen einsetzbar ist.

Literatur

- AMON, T., B. AMON, V. KRYVORUCHKO, K. HOPFNER-SIXT, S. BUGA, E. PÖTSCH, W. ZOLLITSCH, J. PLANK, K. MAYER, 2003: Nutzung der Grünlandbiomasse, sowie anderer Feldkulturen für die Biogasproduktion. In: Schriftreihe des Ökosozialen Forums Österreich.
- AMON, T., 2007: Methanertragspotential verschiedener Energiepflanzen – Aktueller Stand. Vortrag im Rahmen des 2. Einbecker Energiepflanzen-Kolloquiums, Einbeck 2007.
- BAETZEL, R., 2009: Entwicklung von NIRS-Kalibrationen an getrocknetem Material – Umsetzung der NIRS-Untersuchungen unter praktischen Bedingungen. In: MESSNER et al.: Bewertung nachwachsender Rohstoffe zur Biogasproduktion. *Mais* **36**, 99-100.
- BASERGA, U., 1998: Landwirtschaftliche Co-Vergärungs-Biogasanlagen – Biogas aus organischen Reststoffen und Energiegras. *FAT-Berichte* Nr. 512, 1-11.
- BUSSELL, A.M., H.F. MUELLER, 1952: Mechanism of Methane Fermentation. *Industrial and Engineering Chemistry* **44** (3), 550-552.
- DARNHOFER, B., J. EDER, H. OECHSNER, M. MUKENGELE, 2009: Entwicklung einer NIRS Kalibration zur Bestimmung der Biogasausbeute von Mais. In: Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science, Band 2, 345-355.
- EDER, B., J. EDER, C. PAPST, B. DARNHOFER, M. MUKENGELE, H. HEUWINKEL, H. OECHSNER, 2009: Welcher Maissortentyp zur Biogasproduktion? In: Internationale Wissenschaftstagung Biogas Science, Band 1, 57-72.
- FEARN, T., 2002: Assessing calibration: SEP, RPD, RER and R². In: *NIR news* Vol. 13 no. 6.
- FRITZ, T., 2008: Entwicklung, Implementierung und Validierung eines praxisnahen Verfahrens zur Bestimmung von Biogas- bzw. Methanerträgen. Diss., Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät.
- HELFRICH, D., H. OECHSNER, 2003: Hohenheimer Biogasproduktion. *Agrartechnische Forschung* **3**, 27-30.
- HEUWINKEL, H., A. GRONAUER, 2009: Die Aussagekraft der Batchmethode zur Messung des Gasertragspotentials von Substraten. 121. VDLUFA Kongress, Karlsruhe 15.-18. September 2009, Kurzfassung der Referate, S. 92.
- PLESCH, R., 1982: Der Korrelationskoeffizient – Prüfgröße der Analytik? *GIT Fachz. Lab.* 11/82.
- SCHITTENHELM, S., 2008: Chemical composition and methane yield of maize hybrids with contrasting maturity. *European Journal of Agronomy* **29**, 72-79.
- SHENK, J., M. WESTERHAUS, 1991: Population structuring of near infrared spectra and modified partial least squares regression. *Crop Sci.* 31/1991, 1548-1555.
- WEILAND, P., 2007: Erneuerbare Energien in Nusbaum-Freilingen. Abschlussbericht, Institut für Technologie und Biosystemtechnik, Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft (FAL) Braunschweig.
- WEISSBACH, F., 2008: Zur Bewertung des Gasbildungspotentials von nachwachsenden Rohstoffen. *Landtechnik* **63**, H. 6, 356-358.
- WEISSBACH, F., 2009: Das Gasbildungspotential von Halm- und Körnerfrüchten bei der Biogasproduktion. *Landtechnik* 5/2009, 317-321.
- WILLIAMS, P.C., D.C. SOBERING, 1996: How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations. In: *Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves*, NIR Publications, Chichester, 185-188.
- WINZEN, R., K. FABER, 2004: „Falsche Fehler“ in der NIR-Spektroskopie. *LABO*, November 2004.
- WULF, S., H. DÖHLER, 2009a: Ringversuch zur Messung von Biogaserträgen. In: MESSNER et al.: Bewertung nachwachsender Rohstoffe zur Biogasproduktion. *Mais* **36**, 98-99.
- WULF, S., H. DÖHLER, 2009b: Messung von Biogaserträgen – Methoden und Übertragbarkeit auf Praxisanlagen. In: SCHWARZ, F.J., M. MEYER (Hrsg.): Optimierung des Futterwertes von Mais und Maisprodukten. *Landbauforschung Sonderheft* **331**, 75-85.
- VDI, 2006: VDI-Richtlinie 4630 „Vergärung organischer Stoffe“. VDI-Gesellschaft Energietechnik, Düsseldorf, ICS 13.030.30; 27.190.