

## **Potenziale der Nahinfrarotspektroskopie für die Online-Prozessüberwachung landwirtschaftlicher Biogasanlagen**

L.C. Krapf<sup>1</sup>, A. Gronauer<sup>2</sup>, U. Schmidhalter<sup>3</sup>, H. Heuwinkel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Freising, <sup>2</sup>Institut für Landtechnik, Universität für Bodenkultur Wien, <sup>3</sup>Lehrstuhl für Pflanzenernährung, TU München

### **1. Einleitung**

Die Überwachung des anaeroben Abbauprozesses in Biogasanlagen (BGA) erfolgt überwiegend nasschemisch. Der mitunter mehrtägige Zeitverzug zwischen Probenahme und der Bereitstellung der Analyseergebnisse erschwert jedoch eine effiziente Prozessführung, da eine Reaktion auf entstandene Störungen in der Gärbiologie nur verspätet möglich ist. Sollte es möglich sein, prozessindizierende Parameter über ein kontinuierliches Monitoring mittels Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) zuverlässig zu schätzen, so ermöglichte dies eine Einschätzung der Stabilität des anaeroben Abbaus in Echtzeit und wäre die Basis für eine prozessadaptierte Fütterung, die auch zur Erhöhung der Anlagenauslastung führen kann.

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung von NIRS-Kalibrationen für die organische Trockenmasse (oTM) und die flüchtigen Gesamtfettsäuren (FFS) sowie deren Validierung unter Verwendung zeitlich unabhängiger Messungen in Verbindung mit stoßweiser Substratzufuhr.

### **2. Material und Methoden**

Die Untersuchungen erfolgten über 240 Tage (Abb. 1) in einem mit Maissilage betriebenen, volldurchmischten Modellfermenter (2,5 m<sup>3</sup> Arbeitsvolumen) unter mesophilen Bedingungen. Die Zufuhr an Silage wurde in fünf Zeitabschnitten gezielt in kritische Höhen (bis 35 kg oTM m<sup>-3</sup> d<sup>-1</sup>) getrieben, um Belastungsphasen zu generieren, auf die ein Aussetzen der Substratzufuhr folgte. Die kontinuierliche Aufzeichnung der Spektren (3-minütige Mittelwerte) erfolgte mittels

eines Dioden-Array-Spektrometers (X-Three, NIR-Online, Walldorf) über einen Bypass (Anamenter, Högemann, Garrel) am Fermenter. Für die Entwicklung der PLSR-Kalibrationen (1100-1750 nm) sowie deren Validierung wurden dem Fermenter situationsangepasst Referenzproben entnommen und untersucht. Proben der ersten, zweiten (Tag 1-82) sowie fünften (Tag 159-240) Belastungsphase dienten der Kalibration der Modelle, die anderen beiden Phasen (Tag 83-158) der Validierung. Es wurde eine Langzeit- (kompletter Validierungszeitraum) und Kurzzeitbewertung (12-24 Stunden nach einer Substratzugabe) der Veränderung der Messwerte laut NIRS-Modell durchgeführt. Die oTM wurde mittels Trocknung (105 °C bis Gewichtskonstanz) und weiterer Veraschung (550 °C, 1 h) ermittelt. Die Erfassung der FFS erfolgte durch Destillation der gesamten Probe und anschließender Titration mit NaOH bis pH 8.8. Grundsätzlich wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt.

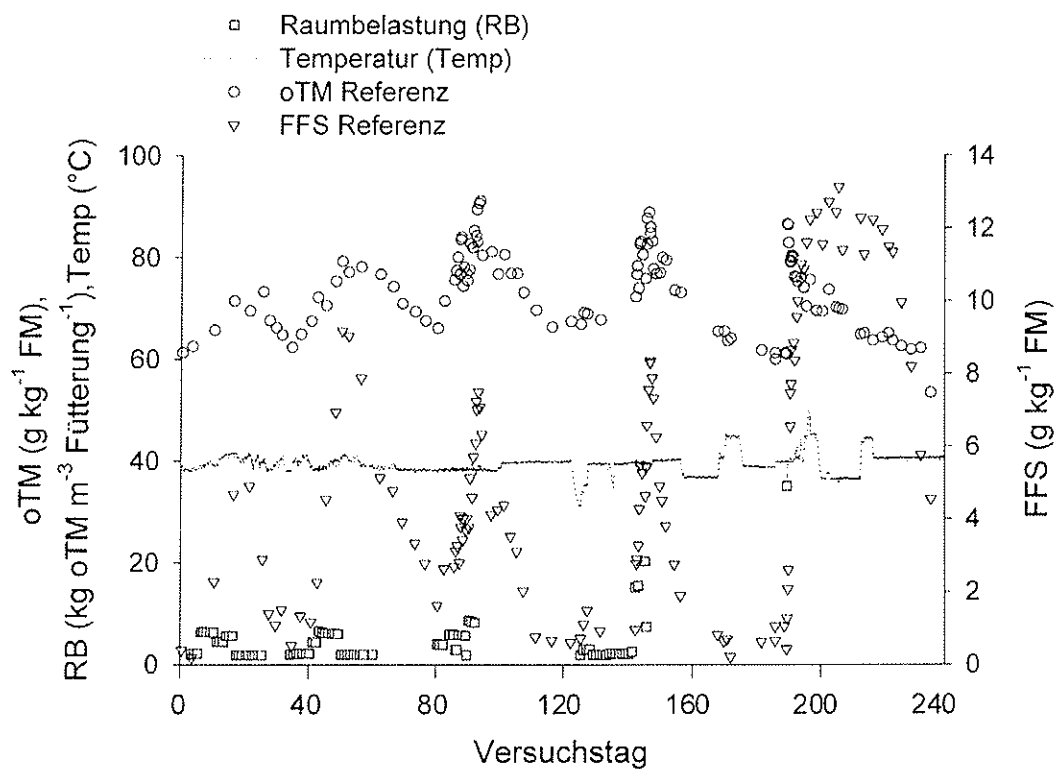


Abb. 1: Konzentrationsverlauf von organischer Trockenmasse (oTM) und wasserdampfvlüchtigen Fettsäuren (FFS) während der fünf durch stoßweise Fütterung herbeigeführten Belastungsphasen; Daten der Referenzmethodik (FM=Frishmasse, RB=Raumbelastung)

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Konzentration an oTM in den Kalibrierproben variierte von 53 bis 87 g kg<sup>-1</sup> FM, die Validierproben hatten etwas höhere Gehalte an oTM (Tab. 1). Eine FFS Konzentration von bis zu 13 g kg<sup>-1</sup> FM für das Kalibriereset ist Ausdruck einer bereits fortgeschrittenen Versauerung; für die Validierphase wurden maximale Säurewerte bis 8 g kg<sup>-1</sup> FM beobachtet. Der Kalibrierdatensatz zeigte eine geringe Korrelation ( $r = 0,26$ ) zwischen der oTM und den FFS; für den Validierdatensatz hingegen zeichnete sich ein hoher Zusammenhang ab ( $r = 0,86$ ).

Tab. 1: Beschreibende Statistik für Kalibrier- und Validierdatensatz für oTM und FFS; für die FFS erfolgte die Kalibration nach Entnahme eines Ausreißers (FM=Frishmasse)

	Kalibrierproben (n=65)				Validierproben (n=55)			
	Min-Max	Mittel	Median	SD	Min-Max	Mittel	Median	SD
oTM (g kg <sup>-1</sup> FM)	53,4-86,5	69,7	69,4	7,2	66,3-91,1	78,5	77,7	6,1
FFS (g kg <sup>-1</sup> FM)	0,2-13,1	5,9	4,8	4,5	0,6-8,3	4,2	4,0	2,1
Temp (°C)	36,4-47,5	39,9	39,8	2,3	31,2-40,3	38,8	39,4	1,6

Abbildung 2 illustriert die Ergebnisse der internen Test-Set Validierung beider Parameter, aufgezeigt sind die Zusammenhänge für die Kalibrier- sowie für die Validierproben. Mit einem mittleren Schätzfehler (RMSEP) von 3 g kg<sup>-1</sup> FM ist die Genauigkeit des oTM-Modelles in Übereinstimmung mit Holm-Nielsen et al. (2007); von einem geringeren Fehler berichten Lomborg et al. (2009). Das vergleichsweise niedrige Bestimmtheitsmaß ( $r^2 = 0,76$ ) zur Beschreibung jenes Anteiles an oTM-Variation, der durch das Modell erklärt wird, resultiert aus der insgesamt geringen Gesamtstreuung der Validierproben. Mit dem Ziel einer Erhöhung der Temperaturrobustheit der Schätzmodelle wurden die Kalibrierproben bei variierenden Temperaturen vermessen (Tab. 1). Die teilweise bei Temperaturen unterhalb von 36°C erfassten Validierproben wiesen keine höheren Schätzfehler auf, d. h. das oTM-Modell verhielt sich robust gegenüber moderaten Temperatureffekten unterhalb des für die Kalibration berücksichtigten Bereiches. Die Konzentration an FFS wurde mit einem RMSEP von 0,9 g kg<sup>-1</sup> FM geschätzt ( $r^2 = 0,85$ ). In der Literatur wird ein Fehler von 0,2 bis 1,6 g kg<sup>-1</sup> FM

berichtet wobei unterschiedliche Messaufbauten, Gärsubstrate sowie Validiermethoden zum Einsatz kamen (Holm-Nielsen et al., 2007; Jacobi et al., 2009; Lomborg et al., 2009).

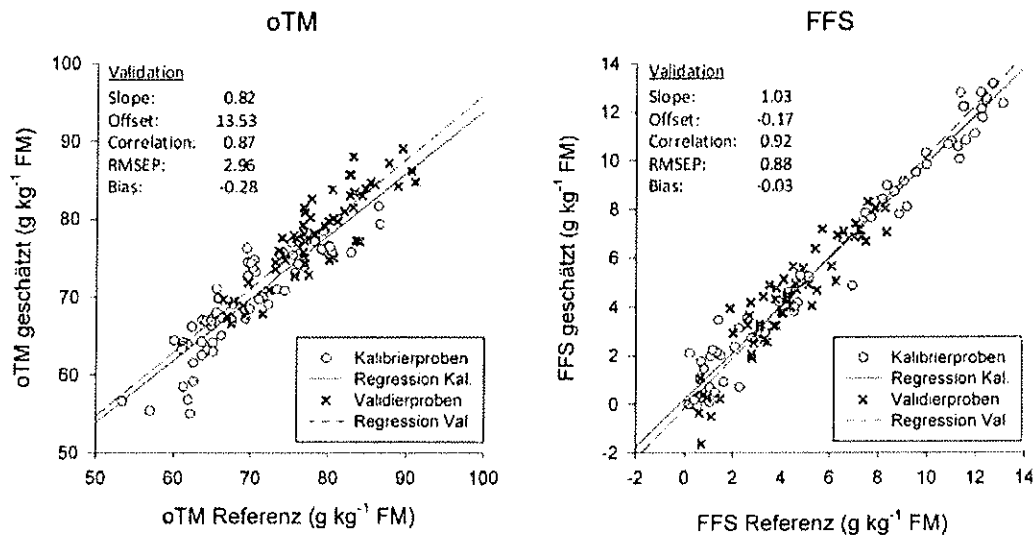


Abb. 2: Ergebnisse der PLSR-Berechnungen für oTM mit 3 Faktoren (links) sowie für FFS mit 5 Faktoren (rechts); dargestellt ist der Vergleich der Schätzung laut NIRS-Modell mit den Referenzdaten für die Kalibrier- (Kreis, durchgezogene Linie) und Validierproben (Kreuze, gestrichelte Linie); (FM=Frishmasse)

Die PLSR-Modelle zu beiden Parametern wurden auf die spektrale Zeitreihe der dritten und vierten Belastungsphase angewendet. Ein Anstieg im Trendverlauf der Konzentration an oTM infolge der Fütterung wurde korrekt geschätzt, ebenso der Konzentrationsabfall nach deren Aussetzung (Abb. 3). Zu einzelnen Zeitpunkten traten größere Unterschiede zwischen den NIRS-Schätzwerten und den Referenzwerten auf. Der Grund hierfür lag vermutlich eher auf Seiten der Referenzmessung, d. h. von Probenahme bis hin zur eigentlichen Messung. So zeigten die Referenzwerte für die Tage 102 und 151 einen Anstieg in der oTM Konzentration an. Dabereits an Tag 93 bzw. 146 die Fütterung ausgesetzt wurde, erscheint dieser Anstieg nicht plausibel. Im Gegensatz dazu wiesen die Schätzwerte für die oTM zu dieser Zeit einen gleichmäßig fallenden Konzentrationsverlauf auf, welcher den kontinuierlichen Abbau vermutlich adäquater beschreibt. Die räumliche Inhomogenität sowie die Heterogenität des Gärmaterials im Fermenter können hier einen Probenahmefehler begünstigt haben.

Die Schätzung für die FFS folgte ebenfalls dem durch die Referenzanalysen dargestellten, fütterungsbedingten Verlauf. Hierbei waren einzelne Abweichungen zwischen Schätzung und Referenz weniger stark ausgeprägt was daran liegen kann, dass die Analysen der FFS in der flüssigen Phase erfolgten. An Tag 124 wurde die Temperatur im Fermenter auf 31°C reduziert, um mögliche Temperatureinflüsse auf die Vorhersagen zu prüfen. Tatsächlich war ab diesem Tag eine Drift der Schätzungen in Richtung negativer Werte zu beobachten, das FFS-Modell ist demnach sensibel gegenüber unbekanntem Temperatureinflüssen. Durch eine Erhöhung der Temperatur auf das Ausgangsniveau (Tag 129), näherten sich die Schätzwerte erneut den Referenzwerten an. Allerdings fielen sowohl vor als auch nach diesem Zeitabschnitt die Schätzungen zeitweilig unter null. Diese Beobachtung spiegelt möglicherweise den zufälligen Fehler bei geringsten Säurekonzentrationen wider. Gleichzeitig könnte dies aber auch auf einen Modelloffset hinweisen. Da das Absenken der Temperatur bei geringen Säurekonzentrationen erfolgte, kann keine klare Differenzierung zwischen dem Temperatureffekt und der Modellstabilität bei minimalen Säurekonzentrationen erfolgen. Weitere Untersuchungen zur Prüfung des Verhaltens im Grenzbereich des Modelles sowohl für die Temperatur als auch für die FFS sind hierzu notwendig.

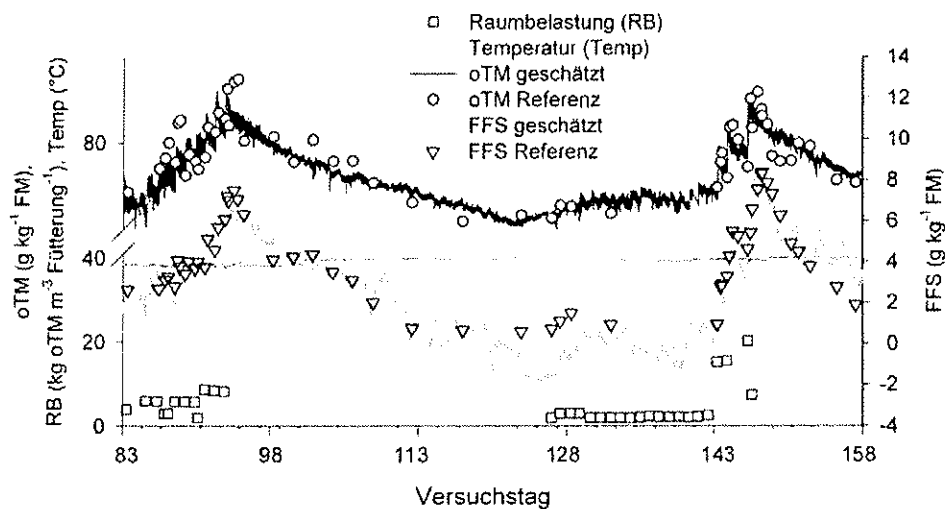


Abb. 3: Langzeitvalidierung der Modelle für oTM und FFS über die spektrale Zeitreihe der Versuchstage 83-158 (vergl. auch Abb. 1)

Während der gesamten Validierphase veränderten sich die Werte beider Parameter gleichgerichtet. Infolgedessen ergab sich auch für die NIRS-Schätzung

beider Kenngrößen in der Langzeitbetrachtung eine enge Korrelation. Deshalb wurde in einer zeitlich hoch aufgelösten Darstellung der Versuchstage 88 bis 93 sowie 143 bis 148 geprüft, ob sich die kurzfristige Schätzung beider Parameter unabhängig voneinander verhält (Abb. 4). Im ersten Abschnitt erfolgten sechs Fütterungen mit 1.9 bis 8.7 kg oTM m<sup>-3</sup> Fütterung<sup>-1</sup>. Nach jeder Substratgabe war unmittelbar ein Anstieg für die Schätzung der oTM zu verzeichnen. Innerhalb einer Stunde erreichte das Signal ein neues, höheres Niveau um im Folgenden langsam aber stetig abzunehmen, was die Umwandlung der Biomasse in Biogas widerspiegelt. Die Intensität der Fütterung hatte dabei einen Einfluss auf die Höhe der Schätzwerte und selbst eine Zugabe von 1.9 kg oTM m<sup>-3</sup> Fütterung<sup>-1</sup> (Tag 90) wurde durch das NIRS-Modell abgebildet. Die Schätzwerte für FFS belegten ebenfalls einen schnellen Konzentrationsanstieg nach einer Fütterung. Zu einem Zeitpunkt, an dem die Schätzungen für die oTM bereits wieder zurückgingen, stiegen jene für die FFS hingegen i. d. R. noch einige Stunden. Anschließend folgte ein Abfall in der Säurekonzentration, der vergleichsweise schnell ablief, bis zur nächsten Fütterung jedoch das Ausgangsniveau i. d. R. nicht erreichte. Vielmehr konnte über die fünf Versuchstage infolge der vergleichsweise hohen Belastung eine stetige Akkumulation der Säuren verzeichnet werden. Für beide Parameter wird damit sehr schön die Erwartung an die Prozessabläufe wiedergegeben, sowohl für den trägen Parameter oTM als auch für den hoch sensiblen, variablen Parameter FFS. Die hohe Unabhängigkeit beider Parameter in den ersten Stunden nach Substratzugabe belegten zusätzlich die durchweg geringen Korrelationen (r) der Schätzwerte beider Parameter in den Zeitfenstern zwischen zwei Fütterungen (Abb. 4). Ein Vergleich der Schätzwerte beider Parameter mit der Referenz unterstreicht, dass sowohl die relativen (Präzision) als auch die absoluten (Genauigkeit) Veränderungen weitestgehend wiedergegeben wurden. So ließ sich eine Akkumulation der FFS selbst zu einem frühen Stadium unterhalb von 4 g kg<sup>-1</sup> FM mittels NIRS indizieren.

Für den Abschnitt von Tag 143 bis 148 waren vergleichbare Zusammenhänge darstellbar. Durch eine stoßweise Substratzugabe von bis zu 20 kg oTM m<sup>-3</sup> Fütterung<sup>-1</sup>, wurde der fütterungsseitige Effekt auf die Dynamik beider Parameter verstärkt. An Tag 147 kam es infolge eines Pumpdefektes im Bypass zu zeitweilig fehlerhaften Messungen. Ein Vergleich der oTM-Konzentrationen vor bzw. nach der Fütterung an den Tagen 143, 144 sowie 146 zeigt auf, dass der geschätzte sowie referenzseitig erfasste Konzentrationsanstieg niedriger ausfiel, als der auf Basis der tatsächlich zugegebenen Menge berechnete. Dies legt nahe, dass ein messmethodisch übergreifender Effekt vorgelegen haben muss, der in einer

Schwimmschichtbildung infolge der hohen Substratgabe vermutet wird. Ein Teil der frischen Silage gelangte dadurch erst zeitlich verzögert in den Pumpkreislauf des Bypass. Diese Beobachtung ist ein Beispiel dafür, dass mithilfe der NIRS eine räumliche Inhomogenität im Fermenter detektierbar ist.

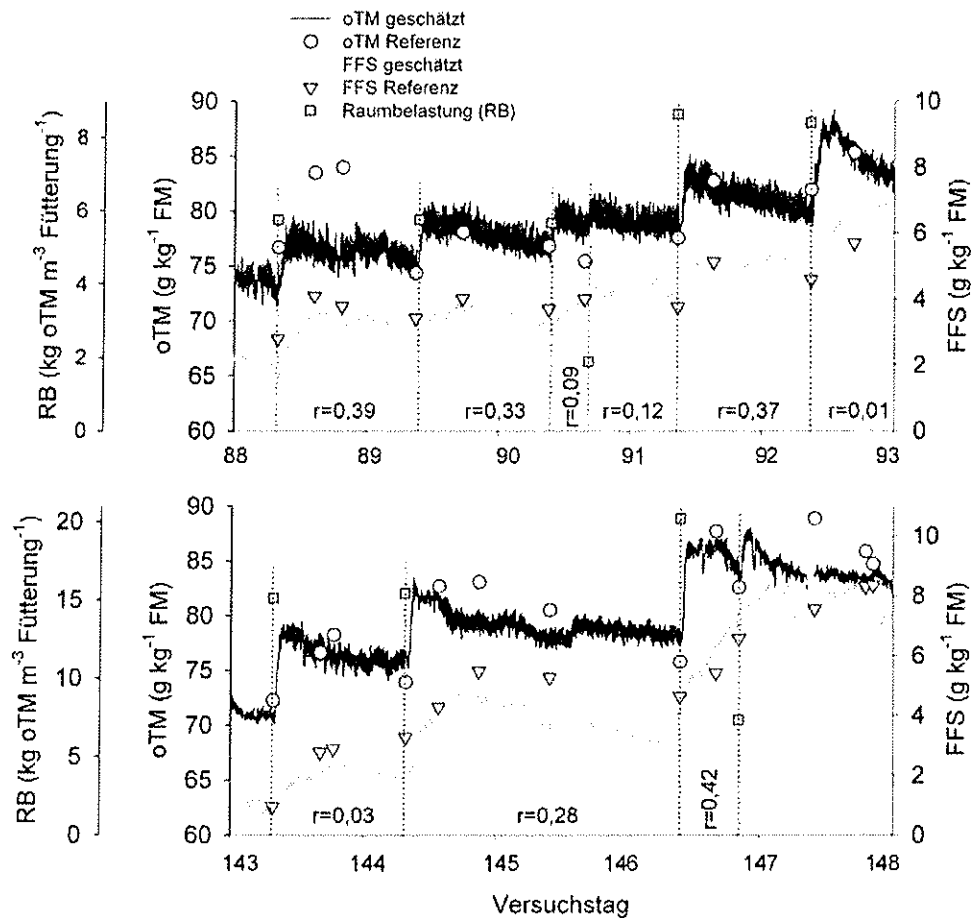


Abb. 4: Kurzzeitvalidierung der Modelle für oTM und FFS anhand der spektralen Zeitreihen für die Versuchstage 88-93 sowie 143-148 (vergl. auch Abb. 1 und 3); der Korrelationskoeffizient ( $r$ ) wurde für die Schätzwerte beider Parameter in den Zeitfenstern zwischen zwei Fütterungen (vertikale Linien) berechnet

#### 4. Schlussfolgerung

Die NIRS-Methodik ermöglicht eine Online-Prozessüberwachung der Parameter oTM sowie FFS an landwirtschaftlichen BGA. Deren mittelfristige Verände-

rung sowie die kurzzeitige Prozessdynamik nach Fütterungen können mit dieser Technik sehr zuverlässig wiedergegeben werden. Selbst geringe Konzentrationsänderungen wurden durch die hohe Sensibilität dieser Methode visualisiert. Die Unabhängigkeit und hohe Sensibilität für beide Parameter während der Kurzzeitbetrachtung belegen, dass (1) die Schätzungen von FFS unabhängig vom Wassergehalt waren und (2) wie viel Potenzial in dieser Messtechnik zur optimierten Führung eines Fermenters steckt. So könnte über die relative Veränderung beider Parameter über die Zeit die Fütterung an die aktuelle Prozessdynamik angepasst werden. Die kontinuierliche Aufzeichnung der oTM ermöglicht weiterhin eine Einschätzung der Abbauleistung und der Homogenität des Fermenterinhaltens. Eine Einschätzung zur Sensibilität dieser Modelle gegenüber substratbedingter Variation ist die Voraussetzung für einen Einsatz dieser Technik in der Praxis und Gegenstand aktueller Untersuchungen (Krapf et al., eingereicht).

## 5. Literaturangaben

- Holm-Nielsen, J.B., Andree, H., Lindorfer, H., Esbensen, K.H., 2007: Transflexive embedded near infrared monitoring for key process intermediates in anaerobic digestion/biogas production. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 15, 123-135.
- Jacobi, H.F., Moschner, C.R., Hartung, E., 2009: Use of near infrared spectroscopy in monitoring of volatile fatty acids in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 60, 339-346.
- Krapf, L.C., Gronauer, A., Schmidhalter, U., Heuwinkel, H., akzeptiert: Development of NIRS calibration tools for estimating process parameters during anaerobic digestion of energy crops and livestock residues. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*.
- Lomborg, C.J., Holm-Nielsen, J.B., Oleskowicz-Popiel, P., Esbensen, K.H., 2009: Near infrared and acoustic chemometrics monitoring of volatile fatty acids and dry matter during co-digestion of manure and maize silage. *Bioresource Technology*, 100, 1711-1719.