



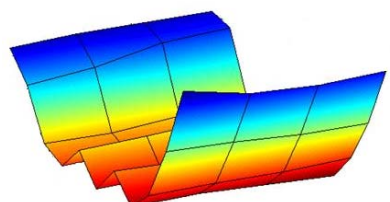
**Erschließung von
Nachhaltigkeitspotenzialen
durch Nutzung innovativer
Sensortechnologien**
-Prozesskette Getreide-

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Mit Unterstützung durch:



Bornimer Agrartechnische Berichte

Heft 74

Potsdam-Bornim 2010

Erschließung von Nachhaltigkeitspotenzialen durch Nutzung innovativer Sensortechnologien

-Prozesskette Getreide-

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des
Deutschen Bundestages

Mit Unterstützung durch:



Bornimer Agrartechnische Berichte
Heft 74

Potsdam-Bornim 2010

Herausgeber:

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.
Max-Eyth-Allee 100
14469 Potsdam-Bornim
☎ (0331)-5699-0
Fax.: (0331)-5699-849
E-mail: atb@atb-potsdam.de
Internet: <http://www.atb-potsdam.de>

Dezember 2010

Redaktion:

Dr. Karin Hassenberg
Dr. Martin Geyer

Typografische Gestaltung:

Andrea Gabbert

Herausgegeben vom Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB) mit Förderung durch den Bund (Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz BMELV), das Land Brandenburg (Ministerium für Infrastruktur und Landwirtschaft MIL) und mit Unterstützung des Projektträgers des BMBF, Forschungszentrum Jülich GmbH (PTJ).
BMBF-FKZ: 0339992A

Für den Inhalt der Beiträge zeichnen die Autoren verantwortlich.

Eine Weiterveröffentlichung von Teilen ist unter Quellenangabe und mit Zustimmung des Leibniz-Instituts für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. möglich.

ISSN 0947-7314

© Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V., Potsdam-Bornim 2010

Vorwort

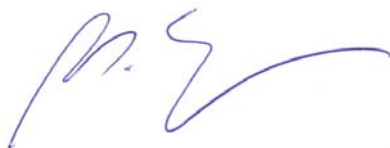
Im Rahmen des BMBF/PTJ-Verbundprojektes „Erschließung von Nachhaltigkeitspotenzialen durch Nutzung innovativer Sensortechnologien und ganzheitlicher Bewertungsmodelle in der Produktionskette von pflanzlichen Lebensmitteln - ProSenso.net 2“ wurden seit Juli 2006 für die zwei wirtschaftlich bedeutenden Wertschöpfungsketten Getreide und Obst/Gemüse/Kartoffeln innovative praxisnahe Lösungskonzepte entwickelt, die erheblich zur Gewährleistung von Produktqualität und -sicherheit beitragen können. Mit den neu- oder weiterentwickelten sensorgestützten Lösungen lassen sich Prozess- und Produktqualitäten an den relevanten kritischen Stellen der Prozesskette online bestimmen.

In der Wertschöpfungskette Getreide war die Reduktion von Mykotoxinen ein Schwerpunktthema und konnte durch frühzeitiges Erkennen befallener Pflanzen auf dem Feld, durch berührungslose Detektion von Schimmelpilz- und Mykotoxinbelastungen im Lager und durch sensorgestützte Optimierung der Trocknerregelung realisiert werden.

In der Wertschöpfungskette Obst/Gemüse/Kartoffeln bildeten die Erfassung von spezifischen Produkteigenschaften durch Sensoren im Prozess, die Entwicklung eines Nachweisverfahrens für bakterielle Kontaminationen in der Gemüsewäsche und der Aufbau eines modularen intelligenten Systems zur durchgängigen Qualitätskontrolle die Arbeitsschwerpunkte.

Beim Projektträger Jülich, Außenstelle Berlin möchte ich mich an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit, Unterstützung und Hilfe in allen Fragen und beim Bundesministerium für Forschung und Technologie für die finanzielle Unterstützung bedanken. Ebenso danke ich allen Projektpartnern, 8 KMU und 5 Forschungsinstitute, die sich aktiv in dieses große Verbundprojekt eingebracht haben. Als Drittes möchte ich mich bei den LeiterInnen der Teilprojekte und insbesondere allen für das „Tagesgeschäft“ zuständigen MitarbeiterInnen bedanken.

Die Ergebnisse des Ende 2009 abgeschlossenen Verbundprojekts ProSenso.net 2 werden in den beiden vorliegenden Bornimer Agrartechnischen Berichten ausführlich dargestellt.



Dr. Martin Geyer

Projektkoordinator

Sensorgestützte Detektion von Mykotoxinbildnern im Getreidebau

Karl Heinz Dammer, Elke Bauriegel

1	Aufgabenstellung	13
2	Voraussetzungen, Planung und Ablauf des Vorhabens.....	13
3	Wissenschaftlicher und technischer Stand	16
4	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	17
5	Erzielte Ergebnisse.....	18
	Laborversuche	18
	<i>Laborversuche 2008 mit dem hyperspektralen Bildscanner (400-1000 nm)</i>	<i>19</i>
	<i>Laborversuche 2008 mit der Chlorophyllfluoreszenz.....</i>	<i>24</i>
	<i>Laborversuche 2009 mit den hyperspektralen Bildscannern (400-1000 und 900-1700 nm)</i>	<i>31</i>
	Freilandversuche	34
	<i>Freilandversuche 2007 mit der Multispektralkamera</i>	<i>34</i>
	<i>Freilandversuche 2008 - Thermal-, Multispektral-, Farbbildindustrie-kamera</i>	<i>39</i>
	<i>Freilandversuche 2009 – Chlorophyllfluoreszenz.....</i>	<i>42</i>
	<i>Freilandversuche 2009 – Multispektralkamera</i>	<i>44</i>
	<i>Freilandversuche 2009 – Farbbildindustriekamera.....</i>	<i>46</i>
6	Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse	51
	Literatur.....	52
	Anhang.....	55
	<i>Prototyp Programm „Fusarium“ (Bernd Möller).....</i>	<i>55</i>
	Programmoberfläche	55
	Bildaufnahme durchführen.....	56
	Kameraparameter ändern.....	56
	GPS – Gerät anschließen.....	57
	Bildauswertungen	57
	RG-IR Auswertung.....	57
	RGB Auswertung.....	58
	Histogramm	59
	Größenklassifizierung	60
	Bilder speichern.....	61
	Verzeichnis der Bilder	62
	Verzeichnis der Tabellen.....	64

Indikatoren und Sensortechnik zur Erkennung von Mykotoxinbildnern in der Getreideaufbereitung

Michaela Ditz, Veronika Egert, Christine Idler, Frank Lewitzka, Michael Kumke, Claudia Rasch, Andreas Walte

1	Aufgabenstellung	67
2	Wissenschaftlicher und technischer Stand	69
3	Ergebnisse	70
3.1	Bereitstellung von Probenmaterial.....	70
	3.1.1 Auswahl und Charakterisierung des Getreides	71
	3.1.2 Natürlich kontaminiertes Getreide.....	72
	3.1.3 Infektion mit Pilzstämmen.....	74
	3.1.4 Induzierung der Mykotoxinbildung.....	77
	3.1.5 Mykotoxinbestimmung.....	80
3.2	Untersuchungen mit spektroskopischen Methoden	81
	3.2.1 Theoretische Grundlagen	81
	3.2.1.1 Absorption und Fluoreszenzspektroskopie	81
	3.2.1.2 Zwei-Photonen-Absorption.....	83
	3.2.1.3 Diffuse Reflektionsspektroskopie	86
	3.2.2 Chemometrische Auswerteverfahren - Multivariate Daten-	
	analyse.....	88
	3.2.2.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA).....	89
	3.2.2.2 Partial Least Squares Regression (PLS)	91
	3.2.2.3 Multivariate Curve Resolution (MCR).....	92
	3.2.2 Spektroskopische Eigenschaften der Mykotoxine	93
	3.2.4 Untersuchung der Zwei-Photonen-Absorption von Aflato-	
	xinen und Ochratoxinen.....	97
	3.2.5 Matrix "Getreide"	100
	3.2.6 Reflektionsspektroskopie zur Feuchtigkeitsbestimmung	
	von Getreideproben.....	102
	3.2.7 Spektroskopie an mit Schimmelpilzen kontaminierten Ge-	
	treideproben.....	104
	3.2.8 Kombination von Reflexions- und Emissionsspektrosko-	
	pie.....	106
	3.2.9 Spektroskopische Untersuchungen von Labor- und Feld-	
	proben.....	108
	3.2.10 Fluoreszenzmessungen	109
	3.2.10.1 Experimenteller Aufbau zur Messung von Fluoreszenz	
	von Getreideproben	109

3.2.10.2	Einfluss der Absorptionseigenschaften einer Probe auf deren Fluoreszenzeigenschaften	111
3.2.10.3	Monte-Carlo-Modellierung der Lichtausbreitung in der Probe.....	114
3.2.10.4	Konzept für ein Mykotoxin-Messsystem zur gleichzeitigen Messung von Fluoreszenz und Reflektion.....	122
3.2.10.5	Fluoreszenzmessungen von Schimmelpilzen auf Getreidekörnern	123
3.2.11	Ionenmobilitätsspektrometrie.....	127
3.2.11.1	Grundlagen der Ionenmobilitätsspektrometrie	127
3.2.11.2	Laser-Ionenmobilitätsspektrometrie	128
3.2.11.3	Detektion von Mykotoxinen mittels Laser-Ionenspektroskopie	130
3.2.11.4	Gerätekonzept für ein LIMS-Spektrometer	133
3.3	Gassensorische Analyseverfahren	135
3.3.1	GC-MS.....	135
3.3.2	Gassensorarray PEN3.....	136
3.3.3	IMS basiertes Gasdetektorarray GDA2	137
3.3.4	Probenahmeverfahren.....	138
3.3.5	Analyse der VOCs.....	139
3.3.6	Analyse der MVOCs.....	148
3.3.7	Analyse der Mykotoxine	161
4	Zusammenfassung	167
	Literatur	170
	Verzeichnis der Bilder	173
	Verzeichnis der Tabellen.....	177

Spezifische Verfahrensführung bei der Getreidetrocknung zur Inhibition von Mykotoxinbildnern durch sensortechnische Erfassung von Produktinhomogenitäten

Jochen Mellmann, Udo Schlemm, Hendrik Richter, Kingsley Lawrence Iroba,
Laszlo Kocsis

1	Aufgabenstellung	181
2	Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens	182
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	183
3.1	Entwicklung des Online-Mikrowellensensors	183
3.2	Prozessmodell – Schüttgutbewegung	183
3.3	Verfahrensführung des Dächerschachttrockners.....	184
4	Stand von Wissenschaft und Technik	185
4.1	Gutfeuchtesensoren zur Trocknerregelung	185
4.2	Modellierung Trocknungsprozess und Schüttgutbewegung	187
4.3	Regelung von Dächerschachttrocknern	190
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	190
6	Erzielte Ergebnisse.....	191
6.1	Innovativer Mikrowellensensor zur Online- Getreidefeuchtemessung.....	191
6.1.1	<i>Grundlagen des Mikrowellen-Resonatorverfahrens</i>	<i>192</i>
6.1.2	<i>Test verschiedener Resonatoren.....</i>	<i>195</i>
6.1.3	<i>Kalibrationsmessungen an unterschiedlichen Getreidear- ten</i>	<i>196</i>
6.1.4	<i>Entwicklung neuer Sensoren - Erweiterung des Messbe- reichs</i>	<i>203</i>
6.1.5	<i>Sensortestung am ATB-Dächerschachttrockner</i>	<i>213</i>
6.1.6	<i>Zusammenfassung</i>	<i>217</i>
6.2	Modellierung der Schüttgutbewegung im Dächerschachttrockner.....	217
6.2.1	<i>Steuerung des Schüttgutmassenstroms im Trocknungsbe- trieb</i>	<i>218</i>
6.2.2	<i>Grundlegende Gleichungen zur Partikelbewegung</i>	<i>227</i>
6.2.3	<i>DEM-Simulation der Partikelbewegung</i>	<i>231</i>
6.2.4	<i>Experimentelle Untersuchungen und Modellvalidierung</i>	<i>238</i>
6.2.5	<i>Zusammenfassung</i>	<i>246</i>
6.3	Verfahrensführung des Dächerschachttrockners.....	246

6.3.1	<i>Statisches und dynamisches Trocknerverhalten</i>	248
6.3.2	<i>Sensortechnische Erfassung von Produktinhomogenitäten</i>	252
6.3.3	<i>Modellbasierte Verfahrensführung</i>	260
6.4	Praxiserprobung an einem industriellen Dächerschachttrockner	260
7	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans	265
	Literatur.....	265
	Verzeichnis der Symbole und Indizes	271
	Verzeichnis der Bilder	274
	Verzeichnis der Tabellen	276

Sensorgestützte Detektion von Mykotoxinbildnern im Getreidebau

Sensor based detection of mycotoxin-producing fungal pathogens at the ear of cereals

Verbundprojekt

Erschließung von Nachhaltigkeitspotentialen durch Nutzung innovativer Sensortechnologien und ganzheitlicher Bewertungsmodelle in der Produktionskette von pflanzlichen Lebensmitteln

Exploration of sustainability potentials by use of sensor-based technologies and integrated assessment models in the production chain of plant related food

Projektleitung: Karl-Heinz Dammer

Beteiligte Institutionen

Leibniz-Institut für Agrartechnik
Potsdam-Bornim e.V.:

SYMACON Bildverarbeitung GmbH

Julius-Kühn-Institut, Pflanzenschutz
Ackerbau und Grünland

Elke Bauriegel, Karl-Heinz Dammer,
Bernd Möller

Dirk Heppner, Uwe Urbansky

Bernd Rodemann

Sensorgestützte Detektion von Mykotoxinbildnern im Getreidebau

Karl Heinz Dammer, Elke Bauriegel

1 Aufgabenstellung

Die mykotoxin-bildende Pilzgattung *Fusarium* ist eine gefährliche Ährenkrankheit („Partielle Taubährigkeit“) des Getreides, da der Pilz giftige Stoffwechselprodukte im Getreidekorn bilden kann. Bei Weiterverarbeitung des Getreides zu Nahrungs- und Futtermitteln kann sich daraus eine Gefahr für die Gesundheit von Mensch und Tier ergeben. Die Entwicklung, Einführung und Nutzung automatischer Erfassungs- und Dokumentationssysteme zur gezielten Bestimmung der Ausgangsbelastung des Ernteproduktes mit diesem pilzlichen Pflanzenpathogen könnte einer gesundheitlichen Gefahr für Mensch und Tier entgegenwirken.

Die Kenntnis von Ort und Stärke eines Befalles im Feld würde dem Landwirt in Zukunft nutzen, befallene Partien außerhalb des Lebensmittelbereiches separat der Vermarktung zuzuführen (z.B. Biogas, Biomasseheizung). Außerdem wäre dann eine gezielte Stichprobennahme für die chemischen Analyse des Mykotoxingehaltes und dadurch eine Effizienzsteigerung der äußerst kostenintensiven Kontrollmethoden im Labor möglich.

Ziel des Teilprojektes war es zu testen, ob die Symptome einer *Fusarium*-Infektion an Winterweizenähren im Feld, trotz auftretender natürlicher Störeinflüsse, mittels optischer Sensortechnik und anschließender Bildverarbeitung detektiert werden können. Als Detektionsmethoden sollten die Infrarotbildanalyse/Thermographie, die Chlorophyllfluoreszenz, die Farbbildanalyse und die multi- sowie hyperspektrale Bildanalyse eingesetzt werden. Dazu war ein Trägerfahrzeug-gestütztes Messwerterfassungssystem (Prototyp) für Feldmessungen aufzubauen. Die Firma SYMACON übernahm die Aufgabe einen Algorithmus zur Bildverarbeitung zu entwickeln und unter der Windows-Oberfläche ein computergestütztes Auswerteprogramm zu erstellen.

2 Voraussetzungen, Planung und Ablauf des Vorhabens

Optische Messverfahren eignen sich besonders für den Einsatz auf Landmaschinen, da diese berührungslos und zerstörungsfrei arbeiten.

Eine schnelle Befallsdetektion an der Pflanze mit optischen Methoden setzt die Kenntnis krankheitsbedingter spektraler Signaturen in den relevanten Spektralbereichen vom Blau bis zum Nahen Infrarot voraus. Dazu wurde ein Messplatz für hyperspektrale Bildaufnahmen von infizierten Pflanzenproben entwickelt und aufgebaut. Mit Hilfe von zwei hyperspektralen Bildscannern wurden von gesunden und mit *Fusarium* befallenen Äh-

ren über den Wellenlängenbereich von 400 bis 1000 nm bzw. 900 bis 1700 nm Bilder generiert. Mit dem *Fusarium*-Pilz künstlich infizierte Weizenpflanzen lieferte das Julius-Kühn-Institut in Braunschweig. Ziel war es, charakteristische Wellenlängenbereiche zu finden, mit deren Hilfe sich krankes und gesundes Ährgewebe unterscheiden lässt. In den Laborversuchen kamen außerdem noch Chlorophyllfluoreszenz- und hyperspektrale Bildaufnahmetechniken zur Anwendung, um mit dem *Fusarium*-Pilz erkranktes Ährgewebe von gesundem zu unterscheiden.

In Getreidefeldern tritt nicht jedes Jahr *Fusarium*-Befall an der Ähre auf. Aus diesem Grund und zur Bereitstellung von Befall unterschiedlicher Stärke wurden Kameraaufnahmen in künstlich infizierten Sortenversuchen durchgeführt. Diese Freilandversuche wurden einmal auf dem Versuchsfeld des Julius-Kühn-Institutes in Sikte bei Braunschweig und auf Flächen des ATB durchgeführt.

Im letzten Projektjahr 2009 wurden insgesamt 15 Winterweizensorten mit unterschiedlichen *Fusarium*-Anfälligkeiten in 4-facher Wiederholung durch Mitarbeiter des Julius-Kühn-Institutes auf einer Fläche des ATB ausgesät; jeweils 2 Wiederholungen zusammen auf der einen Seite des Feldes und 2 Wiederholungen auf der gegenüberliegenden Seite (**Bild 1**).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
1 Drillspur Rand WW																		
Füllparzelle	1.1	2.1	3.1	TIW 1/1	4.1	5.1	6.1	7.1	8.1	9.1	10.1	11.1	TIW 2/1	12.1	13.1	14.1	15.1	Füllparzelle
Füllparzelle	10.2	8.2	6.2	11.2	9.2	5.2	7.2	4.2	TIW 1/2	2.2	3.2	1.2	TIW 2/2	15.2	13.2	12.2	14.2	Füllparzelle
1 Drillspur Rand WW																		
1 Drillspur Rand WW																		
Füllparzelle	2.4	1.4	3.4	TIW 1/4	11.4	6.4	5.4	9.4	4.4	8.4	7.4	10.4	TIW 2/4	15.4	14.4	13.4	12.4	Füllparzelle
Füllparzelle	9.3	10.3	8.3	4.3	7.3	6.3	5.3	11.3	TIW 1/3	2.3	1.3	3.3	TIW 2/3	15.3	12.3	13.3	14.3	Füllparzelle
1 Drillspur Rand WW																		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19

Bild 1: Aussaatplan des Feldversuches 2009.

Die Parzellen waren 3,00 m lang und 1,50 breit. Je Wiederholung wurden zwei Trennparzellen mit Triticale (TIW 1/1 bis TIW 2/4) gelegt. Zwischen den Wiederholungen 1 und 2 bzw. 3 und 4 war der Trennstreifen 0,70 m breit und zwischen den einzelnen Sorten 0,30 m breit. Als Füllparzelle am Anfang und Ende sowie als Umrandung von Wiederholung 1 und 3 bzw. 3 und 4 wurde Winterweizen gedriht.

Die Sortencharakteristiken sind in **Tabelle 1** dargestellt.

Tabelle 1: Reifegruppe und *Fusarium*-Anfälligkeit der 15 angebauten Winterweizensorten.

Anbaunummer	Sorte	Reifegruppe	Anfälligkeit
1	SW Topper	I	7
2	Cardos	I	5
3	Ludwig	I	4
4	Contra	II	7
5	Bussard	II	3
6	Batis	II	3
7	Dekan	II	4
8	Drifter	II	5
9	Winnetou	II	5
10	Türkis	II	4
11	Tommi	II	5
12	Ellvis	III	5
13	Ritmo	III	7
14	Opus	III	7
15	Solitär	III	2

Die 3. und 4. Wiederholung wurde mit einer Sporensuspension des Pilzes mehrmals künstlich infiziert. Das Infektionsmaterial wurde vom Julius-Kühn-Institut zur Verfügung gestellt. Die mit der Art *Fusarium culmorum* bewachsenen und getrockneten Getreidekörner wurden etwa 2 Stunden in Wasser eingeweicht und anschließend abgesiebt. Eine Bestimmung der Konidienkonzentration im Wasser erfolgte durch das Teilprojekt 1.2 „Erkennung von Mykotoxinbildnern in der Getreideaufbereitung“. Die Konidien-suspension wurde mit einer Motorrückenspritze vorrangig in den späten Abendstunden ausgebracht. In **Tabelle 2** sind alle Maßnahmen mit den Terminen aufgeführt.

Folgende Pflanzen- und Krankheitsparameter wurden ab Wachstumsstadium 34 zweimal wöchentlich erfasst: Pflanzenhöhe und -dichte, Blattflächenindex, % mit *Fusarium* befallene Ährenfläche an 20 Ähren, andere auftretende Pilzkrankheiten und Schadinsekten. Nach Sichtbarwerden der Symptome (Chlorophylldefekt) erfolgten die Aufnahmen mit der entsprechenden Kameratechnik mit einem mobilen Messwerterfassungssystem.

Tabelle 2: Termine der Maßnahmen des Feldversuches.

Maßnahme	Termine
Aussaat	16.10.2008
Herbizidapplikation 1,9 l ha ⁻¹ Herbaflex in 250 l ha ⁻¹ Wasser	12.11.2008
Düngung NPK jeweils 40 kg ha ⁻¹ N	04.03., 20.04., 03.06.2009
Fungizid- und Wachstumsreglerapplikation 1,5 l ha ⁻¹ Opus Top + 0,4 l ha ⁻¹ Moddus in 300 l ha ⁻¹ Wasser (beg. Mehltaubefall)	08.05.2009
Totalherbizidapplikation zwischen den Parzellen 0,5 l ha ⁻¹ Roundup in 300 l ha ⁻¹ Wasser	15.05.2009
Sporensuspensionsspritzung mit Rückenspritze	28.05.2009, 40 l Wasser, 5,6*10 ⁵ Konidien ml ⁻¹ 30.05.2009, 40 l Wasser, 3,8*10 ⁵ Konidien ml ⁻¹ 02.06.2009, 40 l Wasser, 1,3*10 ⁶ Konidien ml ⁻¹ 05.06.2009, 40 l Wasser, 1,4*10 ⁶ Konidien ml ⁻¹ 09.06.2009, 20 l Wasser, 5,6*10 ⁵ Konidien ml ⁻¹
Fungizid- und Insektizidapplikation 1,5 l ha ⁻¹ OpusTop + 1 l ha ⁻¹ Danadim + 0,7 l ha ⁻¹ Nutrimix in 300 l ha ⁻¹ Wasser (beg. Blattlaus-/Getreidehähnchen-/Braunrostbefall)	18.06.2009

3 Wissenschaftlicher und technischer Stand

In infektionsgefährdeten Jahren kann Ährenbefall mit dem *Fusarium*-Pilz zu Ertrags- und Qualitätseinbußen sowie erhöhter Mykotoxinbildung führen. Dies hat Erlöseinbußen für den Landwirt sowie Gefahren für den Verbraucher zur Folge.

Integrierte Maßnahmen des Pflanzenschutzes bereiten bei der Eindämmung von Ährenfusariosen im Vergleich zu anderen Pilzkrankheiten im Getreide Probleme:

- Eine Applikation von Fungiziden führt nicht zwangsläufig zu einer Reduktion des Mykotoxingehaltes (PIRGOZLIEV *et al.* 2001).
- Züchtungsbemühungen (KOSTECKI *et al.* 1997, BUERSTMAYR *et al.* 1999, MOLDOVAN *et al.* 1999, GOLINSKI *et al.* 2002, MIEDANER *et al.* 2003) erbrachten bis jetzt keine resistenten Sorten. Die Sorten unterscheiden sich nur hinsichtlich ihrer Anfälligkeit.
- Auf Grund des hohen Getreide- und Maisanteils in der Fruchtfolge ist der Krankheitsdruck permanent hoch, so dass mit einem gleichmäßig hohen Infektionspotenzial für *Fusarium* im Getreidebau zu rechnen ist.
- Durch den zunehmenden Anteil der nichtwendenden Bodenbearbeitung (günstige Energiebilanz) verbleiben die Ernterückstände auf dem Boden und erhöhen das Infektionspotenzial (CHAMPEIL *et al.* 2004).

- Bei der Getreidereinigung können befallene Körner mit ähnlicher Größe wie gesunde nicht entfernt werden.

Daher kommt einer Kontrolle der Getreidebestände vor der Ernte eine besondere Bedeutung zu, um eventuell befallene Erntepartien separat der Lagerung zuzuführen.

In der Literatur gibt es umfangreiche Untersuchungen zur Detektion von Pflanzenstress unter anderem auch verursacht durch pilzliche Krankheitserreger vor allem unter kontrollierten indoor-Bedingungen mittels Thermografie (NILSSON 1995, CHAERLE *et al.* 2001, OERKE *et al.* 2006), Chlorophyllfluoreszenz (ESFELD *et al.* 1995, MOLL *et al.* 1995, LÜDEKER *et al.* 1996, SCHOLE & ROLFE 1996, BALACHANDRAN *et al.* 1997, SANTOS *et al.* 1998, MEYER *et al.* 2001, BAZZANEZI *et al.* 2002, HERPPICH *et al.* 2005) und Farbbilder (BEPLATE-HAARSTRICH *et al.* 2004, RIDGEWAY *et al.* 2002). Aufgrund der komplexen Störeinflüsse unter Feldbedingungen sind diese Ergebnisse nicht direkt auf das Freiland übertragbar.

4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Entwicklung des Messsystems erforderte die Bearbeitung einer Reihe interdisziplinärer Fragestellungen durch ein Unternehmen der industriellen Bildverarbeitung und durch eine Forschungseinrichtung des Bundes:

- SYMACON Bildverarbeitung GmbH, Barleben
- Julius-Kühn-Institut, Institut Pflanzenschutz in Ackerbau und Grünland, Braunschweig.

Die problemorientierte Zusammenarbeit spezialisierter Partner sollte zur höheren Effektivität bei der Entwicklung einer industriellen praxisnahen Lösung des Messsystems beitragen.

Für die Sensortests war es nötig, mit dem Erreger befallene Weizenähren zur Verfügung zu haben. Künstliche Infektionen mit dem *Fusarium*-Pathogen an Weizen waren daher notwendig. Das Julius-Kühn-Institut, Institut Pflanzenschutz in Ackerbau und Grünland, Braunschweig war für die Bereitstellung befallener Weizenpflanzen sowie für das *Fusarium*-Infektionsmaterial für die Freilandversuche verantwortlich. Eine künstliche Infektion war notwendig, da Aufgrund unterschiedlicher Wetterbedingungen nicht in jedem Jahr mit natürlichem Befall im Freiland zu rechnen ist.

Die Firma SYMACON erarbeitete ein Konzept zur Aufzeichnung der einlaufenden Bildinformationen und realisierte die softwaretechnische Umsetzung. Dies war nötig, um die anschließende Bildverarbeitung so effektiv und schnell wie möglich zu realisieren sowie um eine Angabe des ortsspezifischen Anteils mit *Fusarium*-infizierten Winterweizenähren zu erhalten. Da sich im Freiland durch den Wechsel von Licht und Schatten (Wolken) die Beleuchtungsverhältnisse schnell ändern können, hat SYMACON für die Multispektalkamera eine automatische Beleuchtungsnachsteuerung programmiert.

Von der Firma SYMACON wurde für die Multispektralkamera und die RGB-Industriekamera, entsprechend dem im Ergebnis der Freilandversuche aufgestellten Bildverarbeitungsalgorithmus, ein Prototyp eines computergestützten Auswerteprogramms erstellt.

5 Erzielte Ergebnisse

Laborversuche

Während der Projektlaufzeit wurden zwei hyperspektrale Bildscanner (**Bild 2**) aufgebaut. Als erstes erfolgte der Aufbau eines Scanners im visuellen (400-1000 nm) Bereich, der im 1. Quartal 2008 abgeschlossen war. Die Inbetriebnahme des zweiten Scanners im Nahen Infrarotbereich (900-1700 nm) wurde im 1. Quartal 2009 abgeschlossen. Der Aufbau beider Scanner ist weitgehend identisch. Beide bestehen aus einer Schwarz-Weiß-Kamera, einem Spektrographen und einem Drehspiegelvorsatz mit Mikroschritt-Motor.

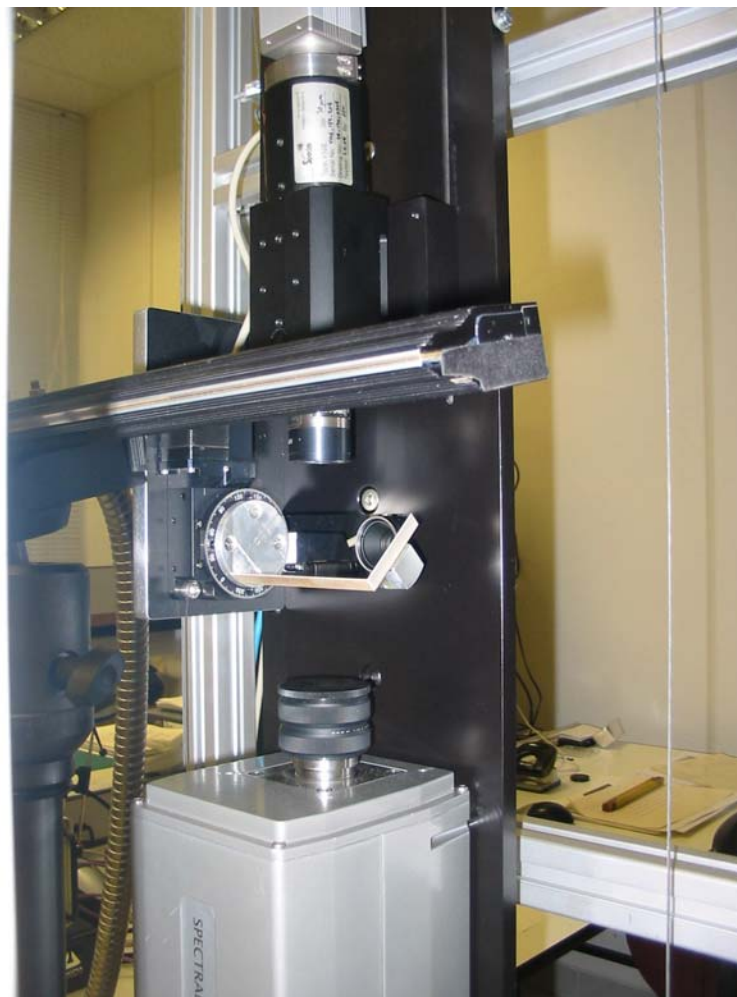


Bild 2: Labormessplatz hyperspektraler Bildscanner oben: Sichtbarer Bereich, unten: Naher Infrarotbereich, mittig: Drehspiegel.

In beiden Fällen wurden die Proben mit einer stabilisierten 150 W Halogenlichtquelle beleuchtet. Die Ansteuerung und Datenvorverarbeitung erfolgte, unter Einbeziehung der mitgelieferten Treiber über ein im ATB entwickeltes LabView-Programmpaket.

Mit dem Scanner im visuellen Bereich sowie einem Chlorophyllfluoreszenzmesssystem wurden die ersten Messungen im Jahr 2008 vorrangig an im Gewächshaus künstlich infizierten Weizenähren durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es zu klären, ab welchem Zeitpunkt und wie lange Symptome eines *Fusarium*-Befalls erkannt werden können und wie genau bei verschiedenen Befallsstärken mit beiden Methoden die Erkrankung erkannt wird.

Die Messungen an den Ähren des Freilandversuchs 2009 erfolgten parallel mit beiden hyperspektralen Scannern.

Laborversuche 2008 mit dem hyperspektralen Bildscanner (400-1000 nm)

In der Zeit von März 2008 bis November 2008 wurden zwei Zeitreihenversuche (BBCH 65 bis BBCH 89) und eine zusätzliche Messreihe an Weizenpflanzen (Entwicklungsstadium BBCH 75/77) mit ausgeprägten *Fusarium*-Symptomen durchgeführt. Die Pflanzen wurden in Töpfen im JKI Braunschweig angezogen und mit *Fusarium culmorum*-Sporen inokuliert.

Die Bonitur der Laborpflanzen erfolgte dreimal wöchentlich. Der Entwicklungsstand der Ähren wurde nach der BBCH-Skala aufgenommen und der prozentuale Befall der Ähren entsprechend einer Boniturhilfe nach WALTHER *et al.* (2000) geschätzt. Zusätzlich wurden unter Freilandbedingungen gewachsene Weizenpflanzen in die spektralen Untersuchungen einbezogen. Die Pflanzen stammten aus einem Feldversuch zur Sortenprüfung des Julius-Kühn-Institutes Braunschweig, Versuchsfeld Sikte (20 Ähren einer resistenten und einer anfälligen Sorte).

Die Reflexionsspektren für den Zeitreihenversuch wurden an jeweils 6 ausgewählten Ähren pro Variante, die auch mittels Chlorophyllfluoreszenz untersucht wurden, im zeitlichen Abstand von 2-3 Tagen ca. 3 Wochen lang erfasst.

Zunächst erfolgte unter Nutzung des gesamten Spektrums von 400-1000 nm (512 Bänder) mit der Bildanalysesoftware ENVI eine Klassifizierung in kranke und gesunde Ährenbereiche.

Es wurden zunächst Regions of Interest (ROIs) von jeweils gesunden und kranken Ähren gekennzeichnet. Als Klassifizierungsalgorithmus kam der Spectral Angle Mapper (SAM) zur Anwendung, der als unempfindlich gegenüber Beleuchtungsunterschieden gilt (ENVI User`s Guide). Es konnte als optimaler Zeitpunkt für eine effektive Differenzierung durch die hyperspektrale Bildanalyse 14±2 Tage nach Inokulation in den Zeitreihenexperimenten (**Bild 3**) ermittelt werden. Weniger zuverlässig waren die Klassifizierungen sowohl zu einem frühen (erste Woche nach Infektion) als auch zu einem spä-

ten Zeitpunkt nach Beginn der Reife (ca. 4 Wochen nach der Infektion). Einzelheiten sind dem Beitrag BAURIEGEL *et al.* (2009) zu entnehmen.

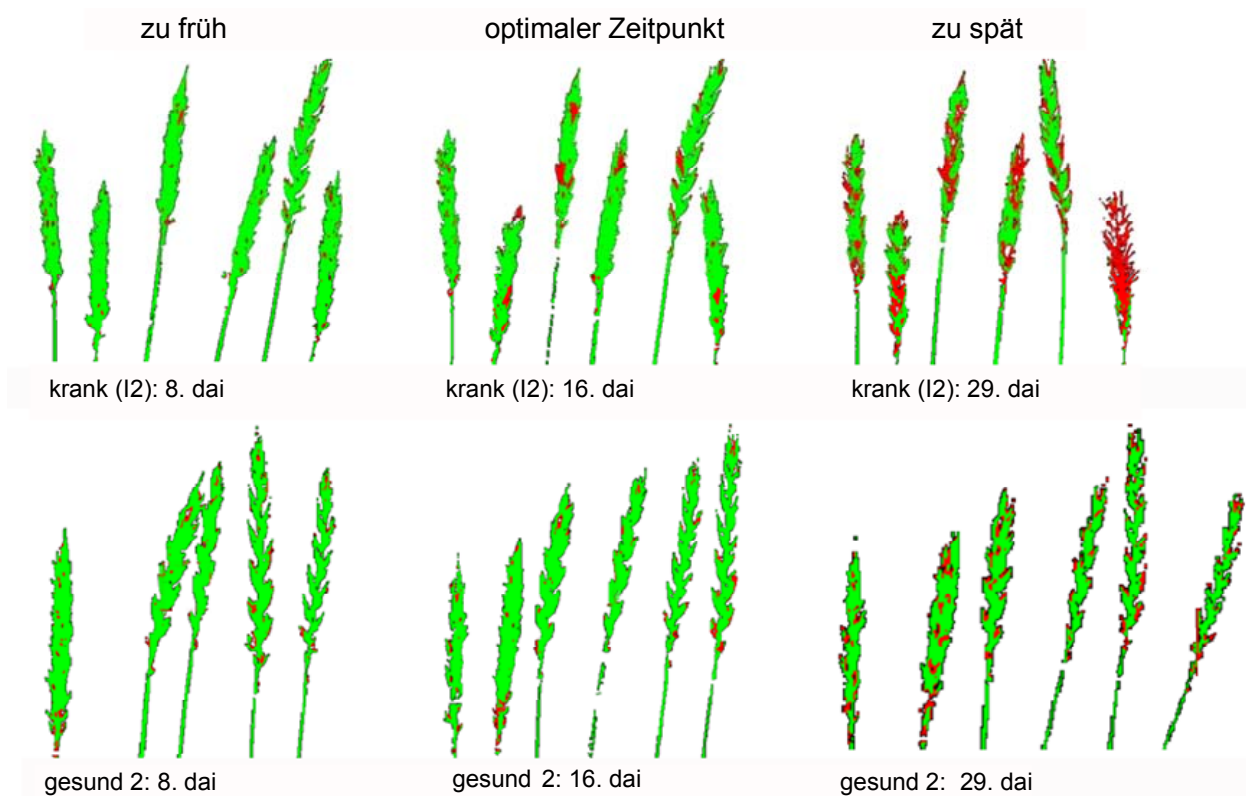


Bild 3: SAM-Klassifizierung (grün: gesund klassifiziertes Gewebe, rot: krank klassifiziertes Gewebe). Obere Reihe: infizierte Ähren, untere Reihe: Kontrolle (dai: days after inoculation).

Die als krank klassifizierten Anteile stimmen sehr gut mit den bonitierten Befallsgraden überein (R^2 der linearen Regression = 0,96) (**Bild 4**). Dazu wurden die Anteile der krank klassifizierten Pixel zu den insgesamt klassifizierten Pixeln (gesund + krank, vgl. **Bild 3**) errechnet. Die Klassifizierungsergebnisse der ersten 14 Tage nach Inokulation stimmen mit der visuellen Bonitur gut überein. Allerdings wurde der in der Anfangsphase auftretende, bis zu 3%ige Chlorophylldefekt an den Spitzen der Ährchen, verursacht durch Entwicklungsstörungen, als krank klassifiziert. Hingegen wurde im Vergleich zur Bonitur mit beginnender Reife 16 Tage nach Inokulation weniger Ährenfläche als krank klassifiziert.

Kranke Ähren konnten bei beginnender Reife (ab BBCH 81) noch teilweise von gesunden Ähren unterschieden werden. Dabei blieben die Pixel unklassifiziert, die Reifesympptome zeigten und vorher als gesund klassifiziert wurden.

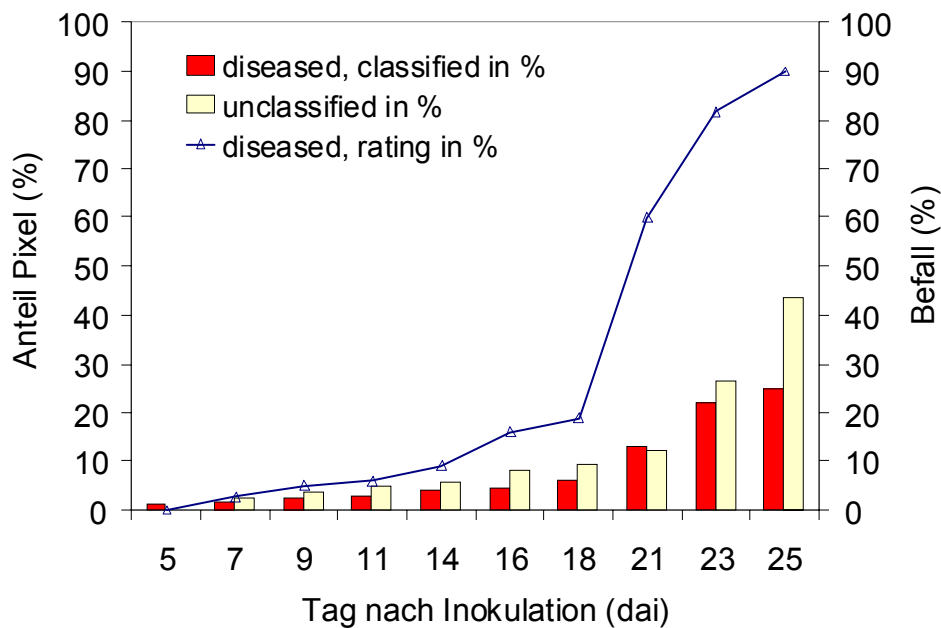


Bild 4: Bonitierter Befall (blaue Linie) und mittels ENVI klassifizierter Befall (rote Balken: krank klassifizierte Pixelanteile, gelbe Balken: unklassifizierte Pixelanteile, Mittelwert aus 6 Ähren).

Die Kontrollpflanzen (nicht dargestellt) wurden zu 98% (9 Tage nach Inokulation) bzw. 94% (14 Tage nach Inokulation) als gesund klassifiziert. Fälschlicherweise als krank werden die aus den Ährchen geschobenen, noch anhaftenden Antheren und die entwicklungsbedingten Chlorophylldefekte (vgl. infizierte Ähren) eingestuft. Dies bildet die „Grundbelastung“ an Schädigung/Chlorophylldefekten, die unter indoor-Bedingungen unabhängig von der Partiellen Taubährigkeit bei den Pflanzen auftrat. Mit zunehmender Reife traten vermehrt gesunde Bereiche in der Ähre auf, die unklassifiziert blieben (4% 14 Tage nach Inokulation).

Mit Hilfe des SAM-Klassifizierungsalgorithmus konnte ab BBCH-Stadium 75 (7 Tage nach Inokulation) die Partielle Taubährigkeit unter Laborbedingungen zuverlässig identifiziert werden. Nur im BBCH-Stadium 75 bis 77 war es möglich, mit *Fusarium* befallene Ähren korrekt zu klassifizieren. Dagegen war es aufgrund der oben genannten Entwicklungsschäden nicht möglich, einen Befall unter 5% richtig zu klassifizieren. Mit fortschreitender Reife erhöhte sich die Zahl der nicht korrekt klassifizierten Pixel. Dies betrifft sowohl die Kontrollen als auch die künstlich infizierten Pflanzen.

Nach der Klassifizierung mit den Reflexionswerten des gesamten Spektrums erfolgte die Ermittlung definierter Wellenlängenbereiche mit denen wiederum eine Klassifizierung durchgeführt wurde. Dazu wurden Spektren gesunder und kranker Gewebebereiche mit der Software ENVI ermittelt und in einer spektralen Bibliothek abgelegt (**Bild 5**). Es gingen sowohl Spektren der Labor- als auch der Feldpflanzen ein, um die Variabilität in der Symptomausprägung an den Ähren zu berücksichtigen.

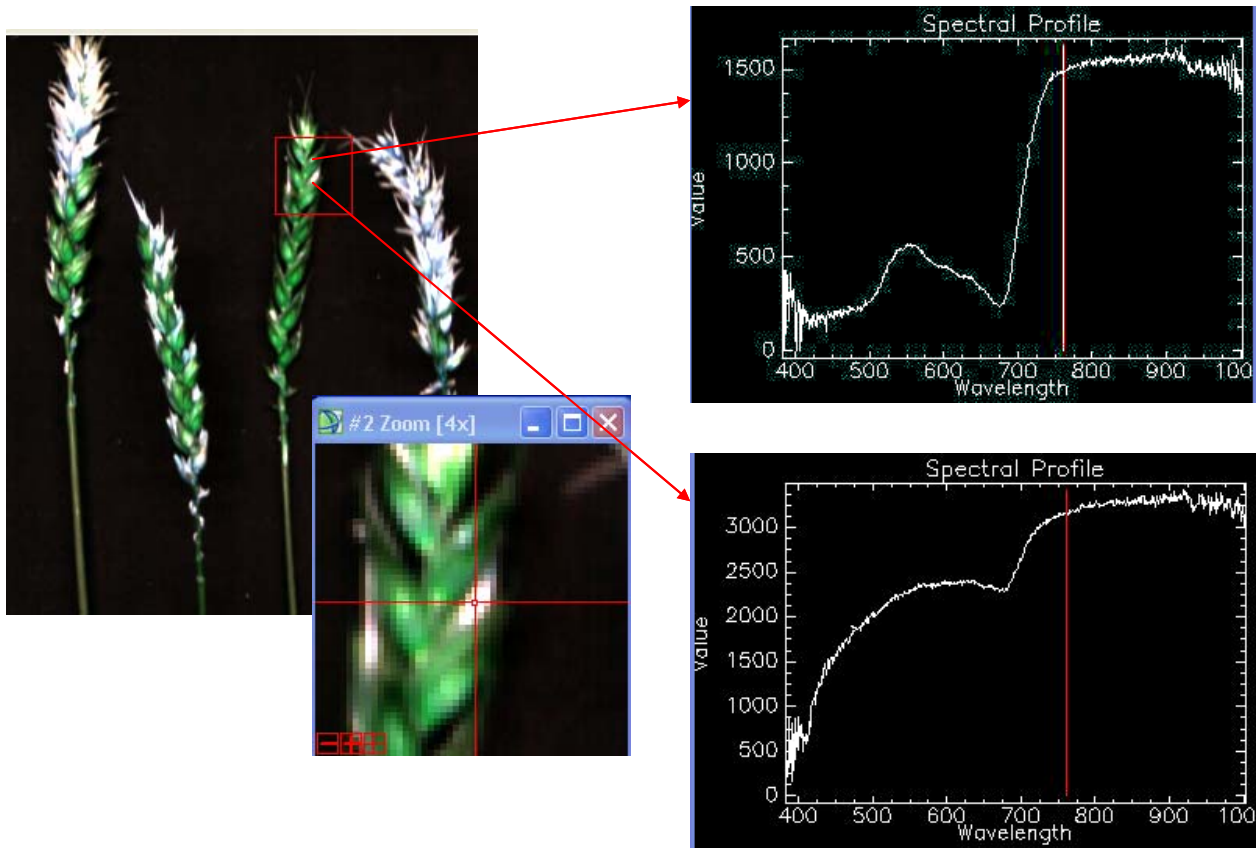


Bild 5: Spektren gesunder (oben) und kranker (unten) Gewebebereiche.

Aus den 104 Einzelspektren gesunder und kranker Gewebebereiche lassen sich typische mittlere Spektren darstellen (**Bild 6**). Das flächenanteilig gering auftretende rote Pilzmyzel an der Oberfläche der kranken Ährchen ist als separates Spektrum dargestellt (dünne graue Linie).

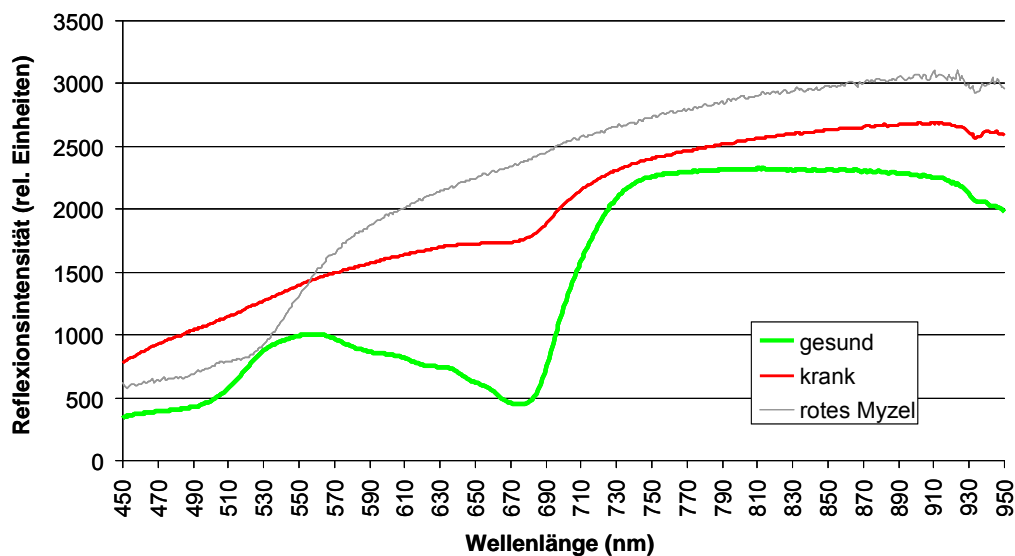


Bild 6: Mittlere Spektren gesunder (grüne Linie) und kranker Gewebereiche (rote Linie) sowie des roten Myzelbelages an der Ährchenoberfläche (graue Linie).

Um die Frage zu klären, welche Wellenlängen für die Unterscheidung kranker und gesunder Gewebebereiche am meisten beitragen, wurden alle 104 Einzelspektren nach Vorverarbeitung einer Hauptkomponentenanalyse (PCA) unterzogen. Im Ergebnis wurden bei einem angenommenen Faktorladungswert von $>0,8$ vier Wellenlängenbereiche ermittelt: 500-533 nm, 560-675 nm und 682-733 nm. Für den Bereich 927-931 nm ist die Aussage mit Unsicherheiten behaftet, da der Kamerasensor des hyperspektralen Bildscanners in diesem Wellenlängenbereich nicht mehr sensitiv genug ist.

Die Unterscheidung kranker und gesunder Gewebebereiche ist möglich, da die gesunden, chlorophyllhaltigen Gewebeteile, im Gegensatz zu den befallenen, eine deutlich ausgeprägte spektrale Signatur besitzen (**Bild 7**).

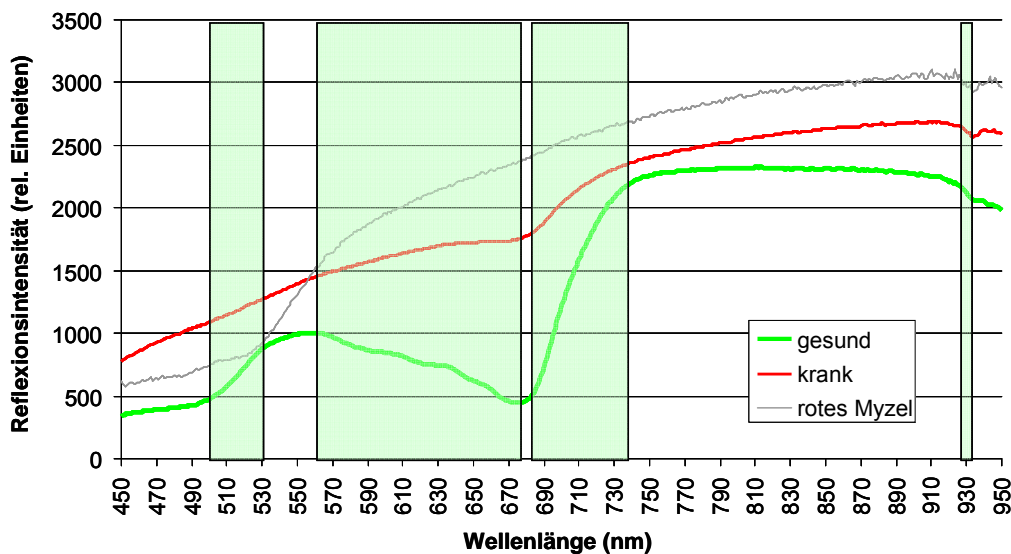


Bild 7: Mittels PCA ermittelte Wellenlängenbereiche zur Unterscheidung kranker und gesunder Ährenbereiche und mittlere Spektren aus **Bild 6**.

Die in der PCA gefundenen Wellenlängenbereiche wurden in einer Diskriminanzanalyse benutzt, um die Güte der Trennung zwischen gesunden und kranken Ährenbereichen einzuschätzen. Die gesunden Ährenbereiche wurden zu 100%, die kranken Ährenbereiche zu 94% richtig klassifiziert. Hervorzuheben ist dabei, dass der Bereich des roten Sporenbelauges auf den abgestorbenen Ährchen den kranken Gewebebereichen zugeordnet wurde. Falsch klassifiziert wurden verkrüppelte Ähren oder andere Wachstums- und Entwicklungsstörungen der Ähren, die unter Laborbedingungen häufiger auftraten.

Das Klassifizierungsergebnis ist abhängig vom Entwicklungsstadium der Pflanzen, was die Diskriminanzanalyse deutlich zeigt (**Bild 8**).

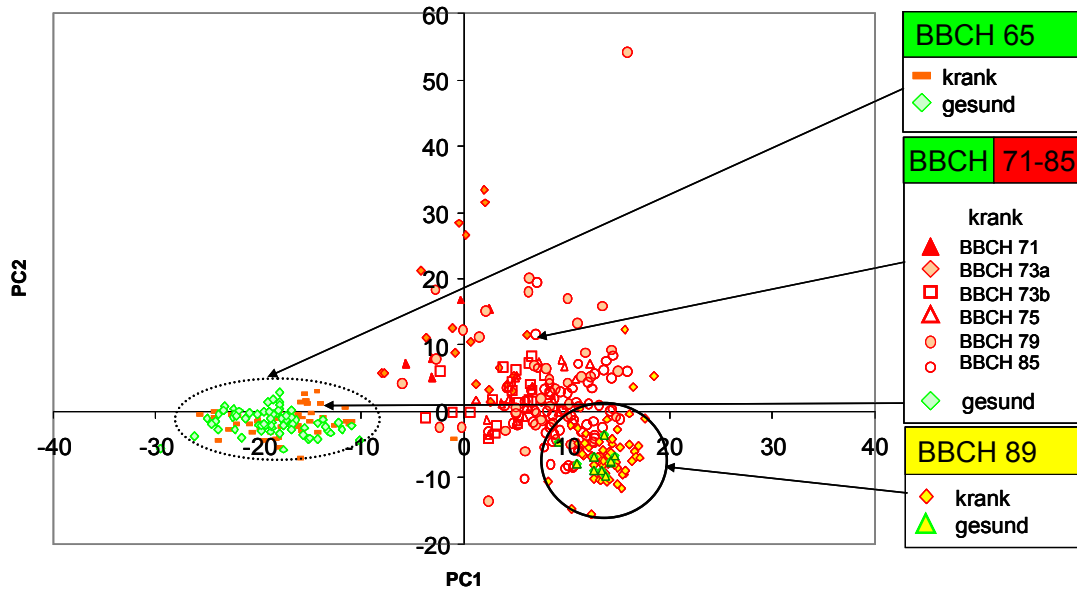


Bild 8: Diskriminanzanalyse (292 Spektren kranker Gewebereiche, 80 Spektren gesunder Gewebereiche).

Krankes und gesundes Gewebe waren im Entwicklungsstadium BBCH 71-85 gut trennbar. Im BBCH 65, kurz nach Infektion war keine Trennung zwischen gesundem (grüne Punkte) und krankem Gewebe (rote Punkte) möglich (Symptome noch nicht sichtbar).

Auch im BBCH-Stadium 89 (Reife) kommt es zur Überlagerung der grün-gelben (gesund) und der rot-gelben Punkte (krank). Gesunde Bereiche wurden aufgrund der Reifesymptome als krank eingestuft. Eine Unterscheidung zwischen krank und gesund war nicht mehr möglich.

Laborversuche 2008 mit der Chlorophyllfluoreszenz

Die potentielle maximale photochemische Effizienz (F_v/F_m) gesunder intakter Pflanzenteile kann unter optimalen Bedingungen einen maximalen Wert von 0,84 erreichen (VON WILLERT *et al.* 1995). Bei stark befallenen Ähren war F_v/F_m durch den damit verbundenen Chlorophyllabbau nahezu Null. In den infizierten Ähren war eine schnelle Abnahme der photochemischen Effizienz vor Sichtbarwerden eines Chlorophylldefektes feststellbar. Details können der Veröffentlichung BAURIEGEL *et al.* (2009) entnommen werden.

Die räumliche Verteilung der photochemischen Effizienz kranker und gesunder Gewebereiche innerhalb der Ähre (Milchreifestadium) wurde in einem Falschfarbenbild (blau-niedrig, rot-hoch) abgebildet (**Bild 9**). Zu diesem Zeitpunkt differierte der visuelle Befall zwischen 2 und 100%.

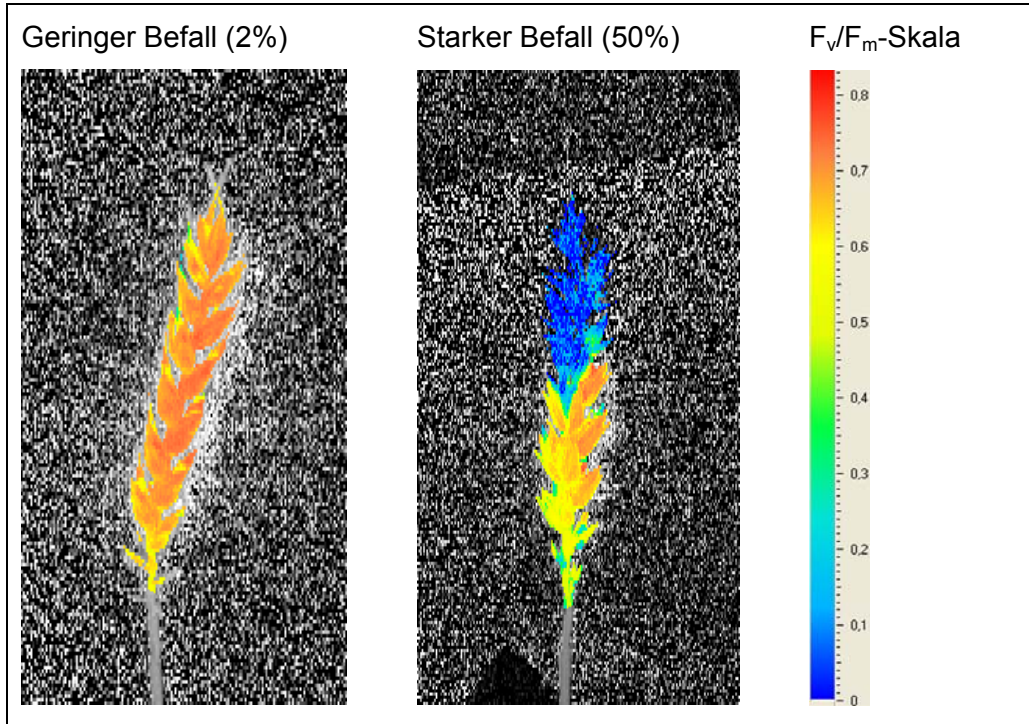


Bild 9: Chlorophyllfluoreszenz einer schwach und stark infizierten Ähre.

Die schwach befallene Ähren (2% Befall) waren noch photosynthetisch aktiv (hoher F_v/F_m -Wert) und unterscheiden sich kaum von den Kontrollen. Die Werte der Photosyntheseeffizienz konzentrieren sich zu einem sehr großen Anteil in hohen Effizienzklassen. Stärker befallene Ähren (50% Befall) belegten sowohl hohe Effizienzklassen durch die noch intakte Gewebestruktur als auch niedrige Effizienzklassen, hervorgerufen durch das geschädigte Gewebe (vgl. **Bild 10a** und **10b**).

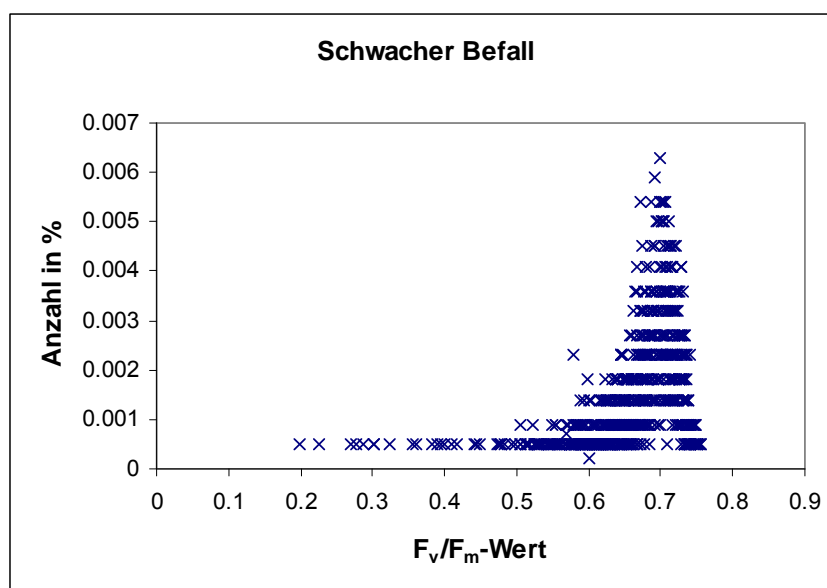


Bild 10a: Pixelverteilung der photochemischen Effizienz (F_v/F_m) schwach befallener (2%) Weizenähren.

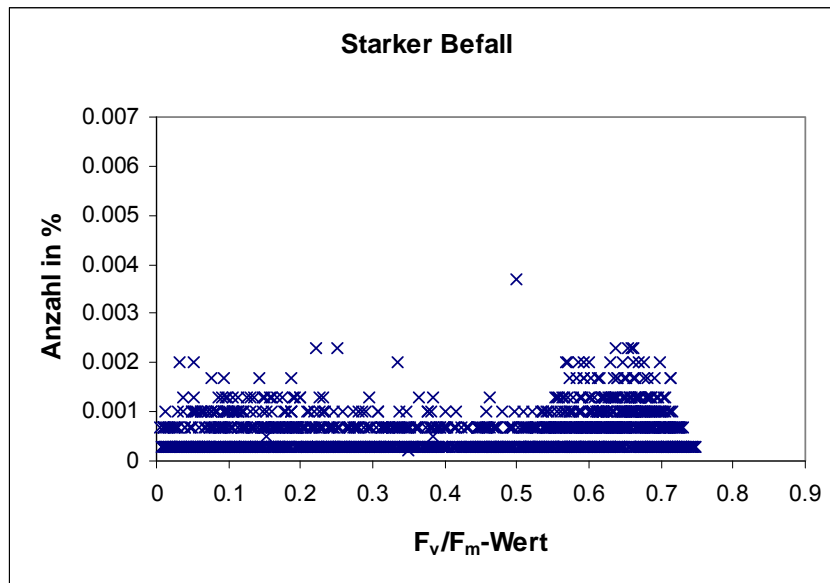


Bild 10b: Pixelverteilung der photochemischen Effizienz (F_v/F_m) stark befallener (50%) Weizenähren.

Zur Auswertung und Ableitung des Krankheitsgrades erfolgte eine Gruppierung aller F_v/F_m -Werte in Klassen (Schrittweite 0,05). Ein optimaler Wert zur Unterscheidung von gesunden und befallenen Ähren wurde beim kumulativen F_v/F_m -Wert von 0,3 gefunden (**Bild 11**). Bei kranken Ähren überwiegen die Pixel in den Klassen bis 0,3. Daher wurde dieser Anteil zur Unterscheidung kranker Ähren herangezogen.

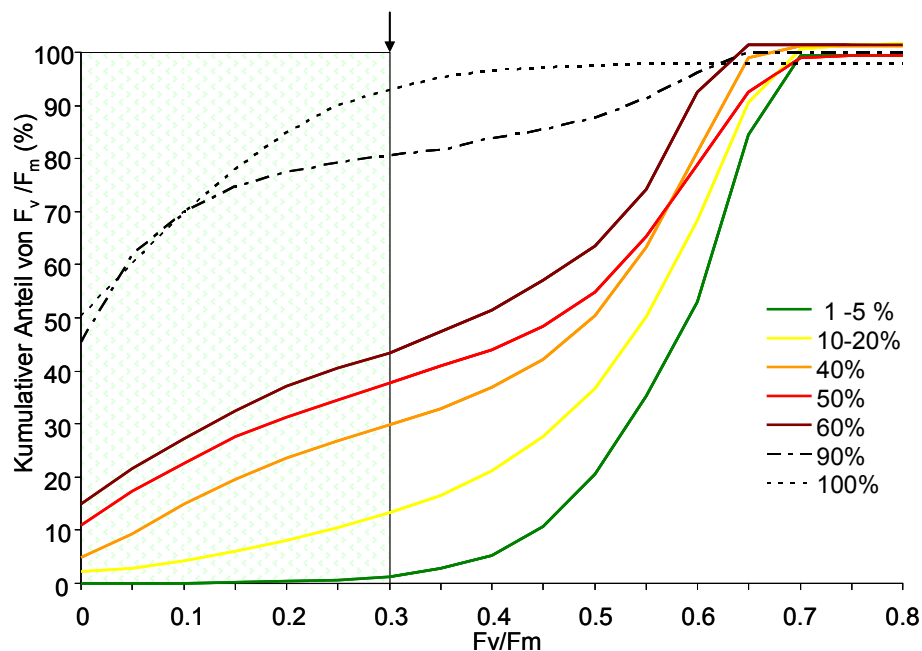


Bild 11: Kumulativer Anteil von F_v/F_m -Werten (%) kranker Ähren zur Differenzierung des Befallgrades.

Wie in **Bild 11** deutlich erkennbar ist, konzentrieren sich die F_v/F_m -Werte sehr schwach befallener Ähren (2-3% Befall) in den hohen Photosynthese-Effizienzklassen $>0,6$. Nur ein sehr geringer Anteil ist in den niedrigen Effizienzklassen zu finden. Dies ist bei den sehr stark befallenen Ähren genau umgekehrt. Ähren mit 40-60% Befallstärke besaßen photosynthetisch aktive und inaktive Gewebebereiche (vgl. **Bild 9**). Hier erhöht sich der Anteil der Ährenfläche mit verminderter Chlorophyllfluoreszenz. Der Anteil (25 bis $>40\%$) mit niedrigen F_v/F_m -Werten bis 0,3 nimmt deutlich zu (**Bild 11**).

Es wurde eine lineare Abhängigkeit ($y = 4,00256 + 1,0731529x$, $R^2=0,978$) zwischen dem mittleren Befallsgrad (x-Werte) und dem mittleren kumulativen Anteil der F_v/F_m -Werte bei 0,3 (y-Werte) gefunden (**Bild 12**). Mit einem RMSE von 5,78% wurden die Befallsgrade ca. 6% unter- bzw. überschätzt. Eine exakte Zuordnung war bei geringem Befall nicht möglich. Erst ab einem Befall von $>5\%$ war ein Zusammenhang zwischen bonitiertem Befallsgrad und entsprechender F_v/F_m -Werte nachweisbar.

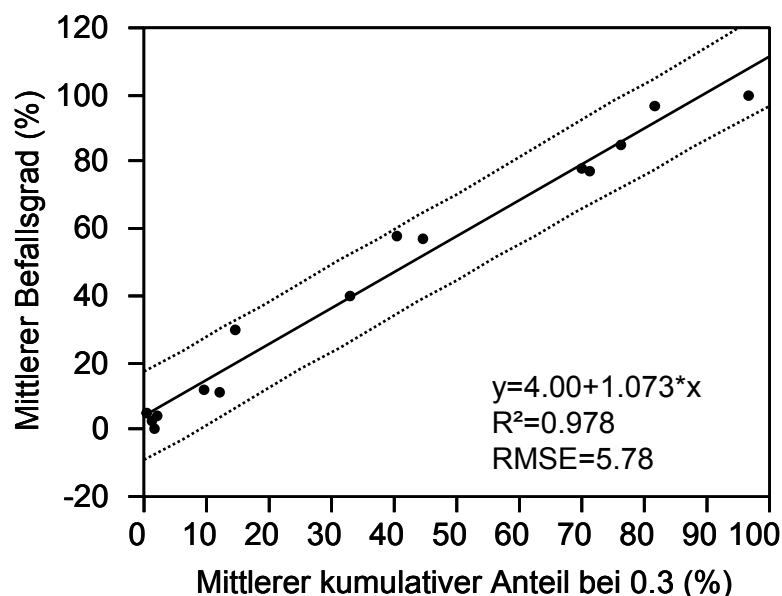


Bild 12: Beziehung zwischen mittlerem kumulativem Anteil der F_v/F_m -Werte bei 0,3 und mittlerem Befallsgrad (15 Ähren, 3 Messtermine, Messwerte gewichtet nach WALTHER *et al.* 2000).

Bei dem Zeitreihenversuch begannen die Messungen einen Tag nach abgeschlossener Inokulation. Der Photosyntheseeffizienz (kumulativer F_v/F_m -Wert bis Effizienzklasse 0,3) kranker (grüne Linie) und gesunder Pflanzen (Kontrollen, schwarze Linie) wurde die geschätzte Befallsstärke (visuelle Bonitur, rote Linie) gegenübergestellt (**Bild 13**). Je höher dieser Wert ist, desto höher ist der bonitierte Krankheitsgrad bei der jeweils gemessenen Ähre.

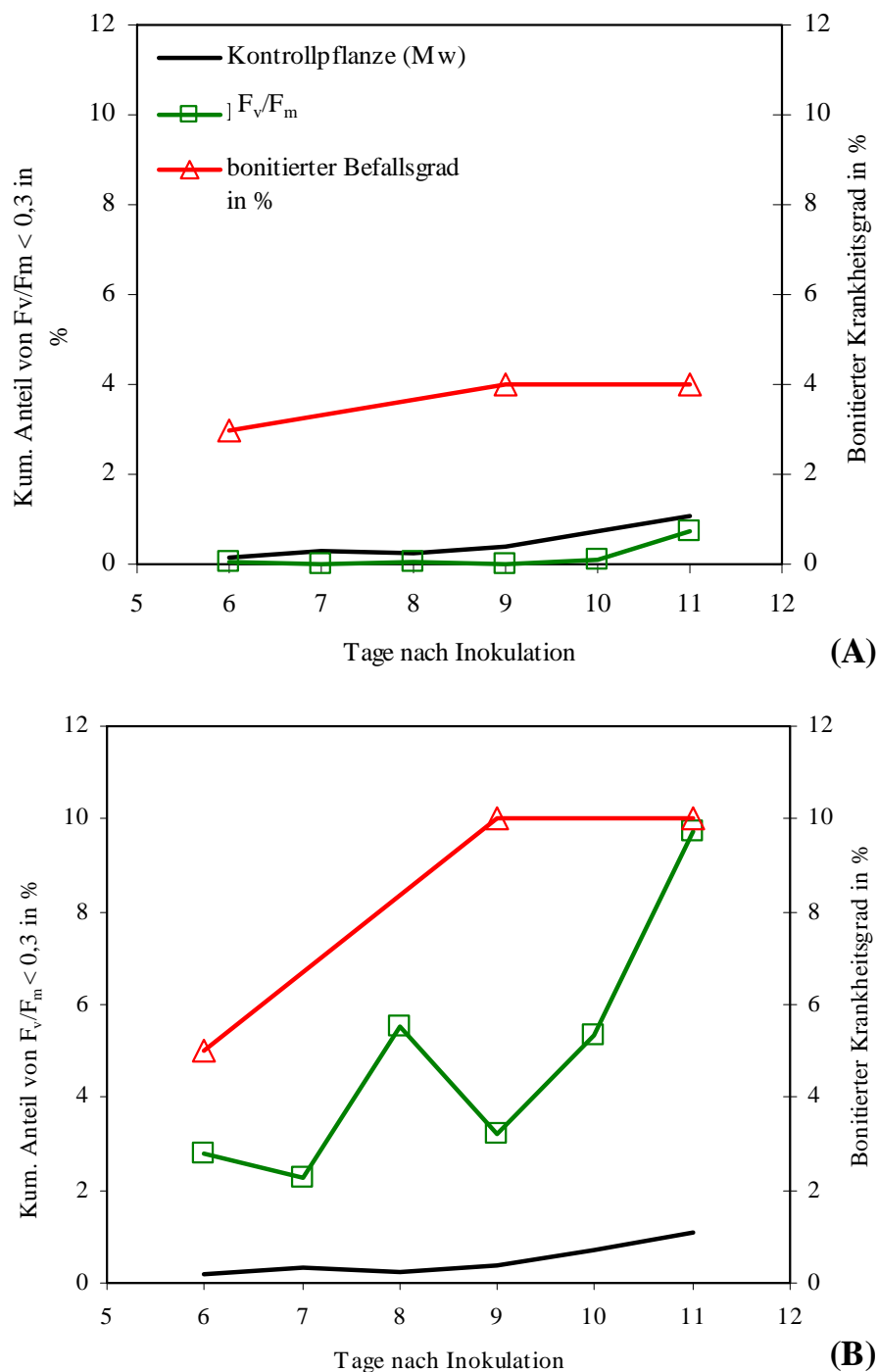


Bild 13: Kumulativer Anteil von F_v/F_m bei gesunden (schwarze Linie) und kranken Ährenbereichen (grüne Linie) und geschätzter Befallsgrad (in %, rote Linie) bei schwach (a) und stark befallenen Ähren (b).

Im vorliegenden Versuch konnten mit Hilfe der Chlorophyllfluoreszenzbildanalyse kranke Ähren ab einer Befallsstärke von 5% sicher detektiert werden (**Bild 13b**). Bei den stark befallenen Ähren ($\leq 5\%$ Befall am 6. Tag nach Inokulation) lag der Anteil niedriger Effizienzklassen schon am ersten Messtag 3% über dem Wert der Kontrolle und hatte sich nach einer Woche auf 10% erhöht (**Bild 13b**). Bis zu einem Befallsgrad von 4%

konnten keine Unterschiede in der Photosyntheseeffizienz von gesunden und befallenen Ähren festgestellt werden (**Bild 13a**).

Zur Ermittlung von Kornparametern und des Mykotoxingehaltes wurden die Ähren des Zeitreihenversuches nach Abschluss aller Messungen und nach vollständiger Abreife geerntet. Im Teilprojekt „Indikatoren und Sensortechnik zur Erkennung von Mykotoxinbildnern in der Getreideaufbereitung“ (Projektleitung Frau Dr. Idler) erfolgte eine Mykotoxinbestimmung, um zu testen, ob die Symptome an den Ähren eindeutig einer *Fusarium*-Infektion zuzuordnen sind. Dazu wurden die ausgereiften Körner den einzelnen Befallsklassen entsprechend geerntet und laboranalytisch untersucht (Methodik vgl. 2. Zwischenbericht, Teilprojekt Frau Dr. Idler). Erwartungsgemäß nahm mit Zunahme des Befalls die Kornmasse je Ähre ab (**Bild 14**).

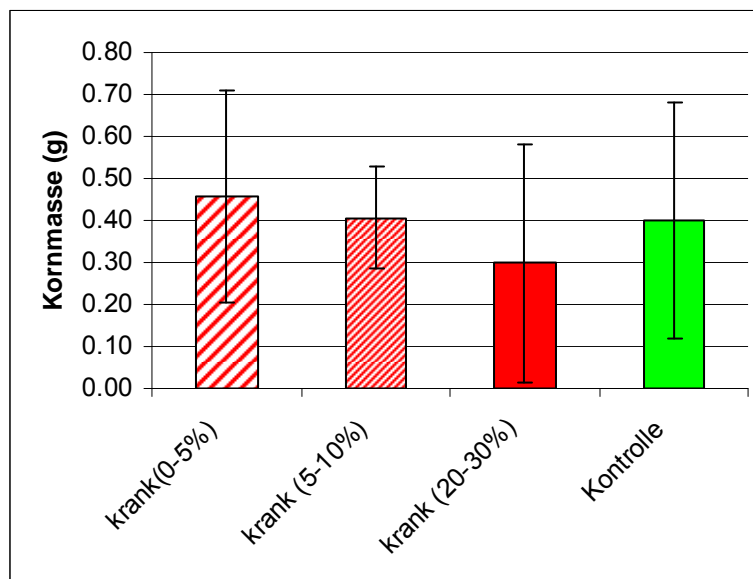


Bild 14: Kornmassen mit Konfidenzintervall in drei Befallsklassen (0-5%, 5-10%, 20-30%) und der Kontrolle (8,25-9,25% Kornfeuchte).

Zwischen der Klasse des schwächsten (0-5%) und des stärksten Befalls (20-30%) reduzierte sich die Masse um ca. ein Drittel (0,45 g auf 0,3 g). Aufgrund der sehr hohen Standardabweichungen können jedoch die Unterschiede nicht gesichert werden.

Durch die *Fusarium*-Infektion wurden einige Blütenanlagen so stark geschädigt, dass taube Ährchen auftraten bzw. zusätzlich mit einem rötlichen Myzel belegt waren. Der Anteil von Schmachtkörnern, tauben bzw. mit rötlichem Myzel belegten Ährchen war in den Befallsklassen unterschiedlich (**Bild 15**). In der schwachen Befallsklasse betrug der Anteil etwa 10%, in der hohen Befallsklasse (20-30%) doppelt so viel. Die Kontrollpflanzen waren erwartungsgemäß symptomfrei und besaßen keine tauben Ährchen.

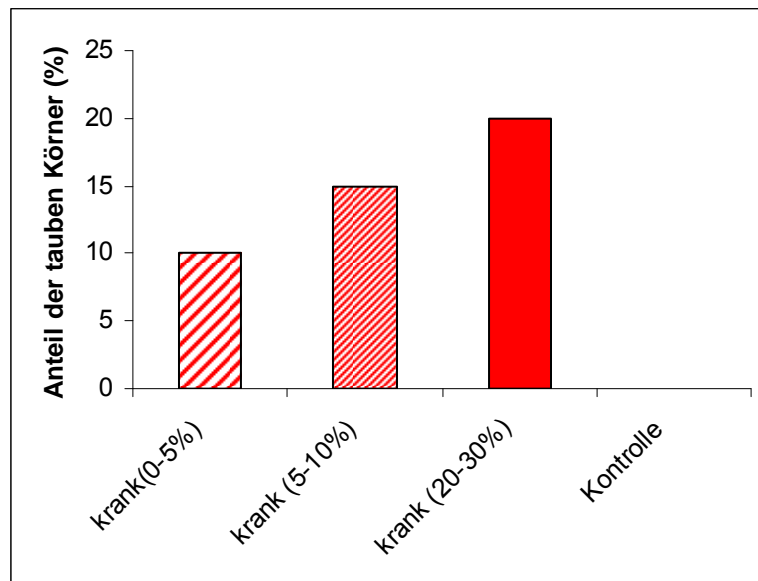


Bild 15: Anteil tauber Ährchen in drei Befallsklassen (0-5%, 5-10%, 20-30%) und der Kontrolle.

Bei der Anzahl der Ährchen pro Ähre und der Ährenlänge zeigten sich keine Unterschiede zwischen gesunden und infizierten Pflanzen.

Die infizierten Pflanzen wiesen nicht nur äußerliche Symptome eines *Fusarium*-Befalls auf, sondern waren auch massiv mit dem Mykotoxin DON belastet (**Tabelle 3**).

Tabelle 3: DON-Gehalte der infizierten und Kontrollpflanzen (Kontrolle 2 Ausfall wegen Mehltau).

Probe	Mittelwert von DON in $\mu\text{g kg}^{-1}$
krank, 0-5%	3583
krank, 5-30%	> 6300
Kontrolle 1	107
Kontrolle 3	48
Kontrolle 4	0

Der EU-Höchstgehalt für DON bei unverarbeitetem Getreide liegt bei $1250 \mu\text{g kg}^{-1}$. Die unbehandelten Kontrollproben weisen keinen bzw. einen nur minimalen DON-Gehalt auf, der vernachlässigt werden kann.

Die künstlich infizierten Proben hingegen sind stark DON-belastet und überschritten den Grenzwert für Getreide erheblich.

Laborversuche 2009 mit den hyperspektralen Bildscannern (400-1000 und 900-1700 nm)

In einer Aufnahme war von 2 Sorten jeweils eine Ähre aus allen 4 Wiederholungen des Freilandversuches enthalten. Beispielhaft ist in **Bild 16** die Anordnung der Ähren von Sorte 13 und 14 dargestellt.

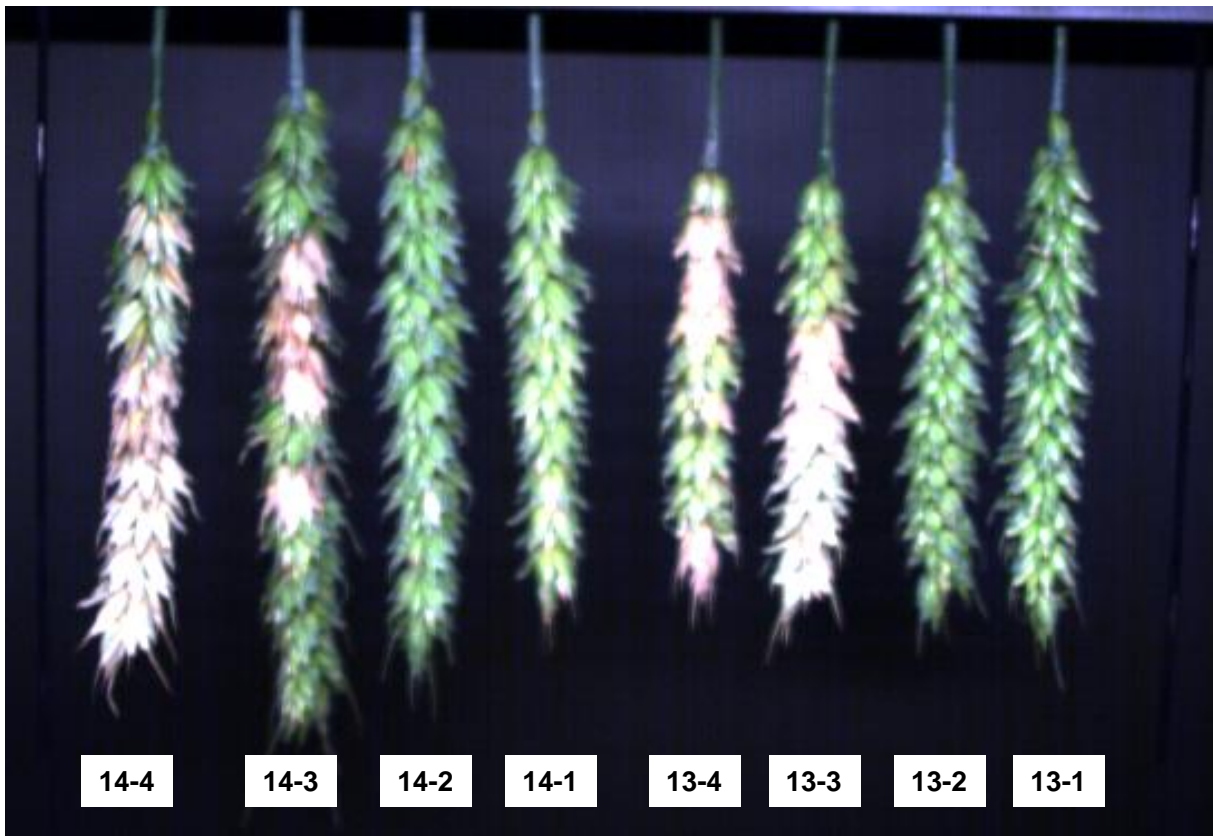


Bild 16: Farbbild der 8 Ähren in den hyperspektralen Bildaufnahmen von links:

- infiziert Sorte 14, 4. Wiederholung
- infiziert Sorte 13, 3. Wiederholung
- Kontrolle Sorte 14, 2. Wiederholung
- Kontrolle Sorte 14, 1. Wiederholung
- infiziert Sorte 13, 4. Wiederholung
- infiziert Sorte 13, 3. Wiederholung
- Kontrolle Sorte 13, 2. Wiederholung
- Kontrolle Sorte 13, 1. Wiederholung

Im Ährenbereich der infizierten Ähren und dem der Kontrollähren wurden visuell als krank bzw. gesund erkannte Regionen ausgewählt und das mittlere Spektralprofil dieser Regionen dargestellt (**Bild 17** und **18**).

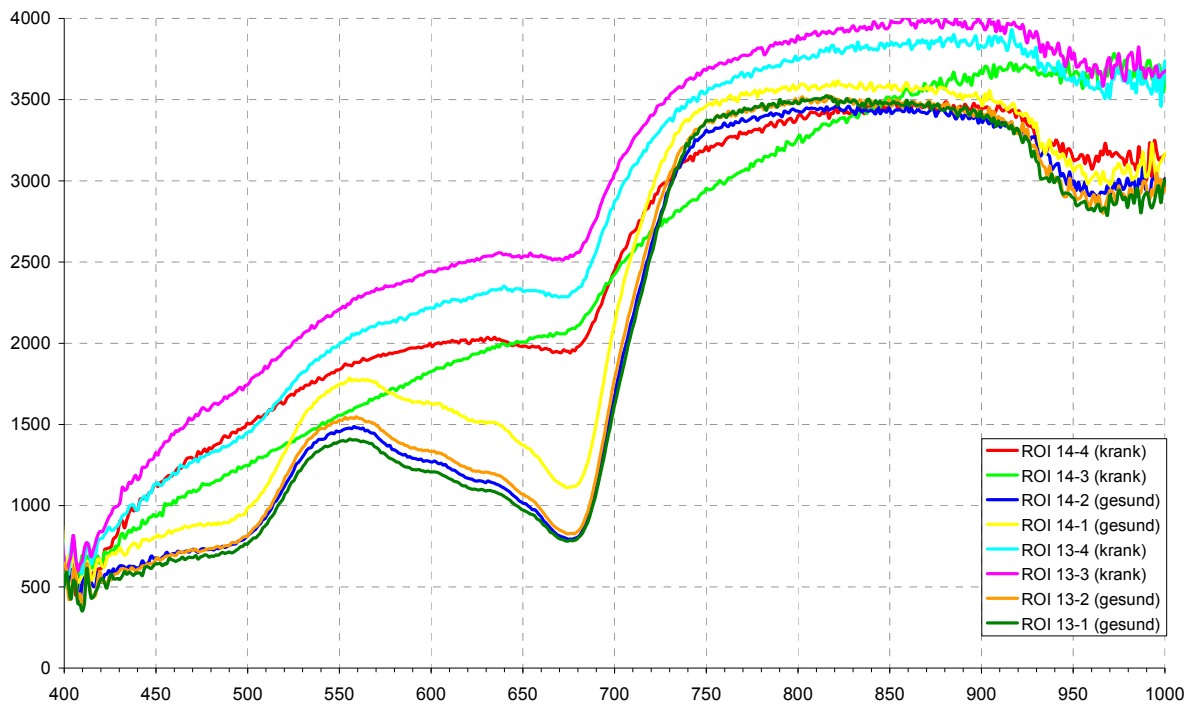


Bild 17: Spektren kranker (infizierte Ähren) und gesunder (Kontrollähren) Regionen im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm.

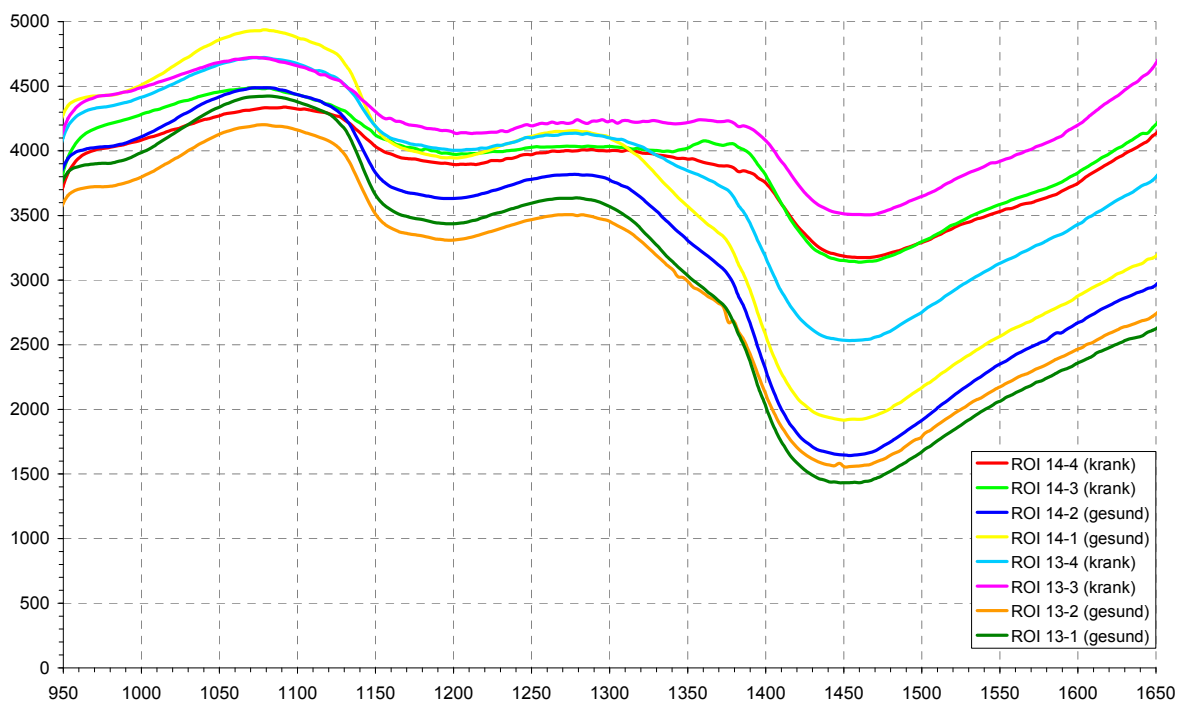


Bild 18: Spektren kranker (infizierte Ähren) und gesunder (Kontrollähren) Regionen im Wellenlängenbereich zwischen 950 und 1650 nm.

In beiden Wellenlängenbereichen sind deutlich Unterschiede zwischen kranken und gesunden Ähren zu erkennen. Die Unterschiede zwischen den Sorten sind zwar klar erkennbar, sind aber nicht so ausgeprägt wie zwischen den infizierten Pflanzen der Parzellen 3, 4 und denen der Kontrollparzellen 1, 2.

Auf Basis der ermittelten Spektren wurden die Aufnahmen mit dem Spectral Angle Mapper (SAM) aus ENVI klassifiziert. Das Ergebnis der Klassifizierung im visuellen Bereich ist in **Bild 19**, das der Klassifizierung im NIR-Bereich in **Bild 20** dargestellt. Die NIR-Aufnahmen sind seitenverkehrt.



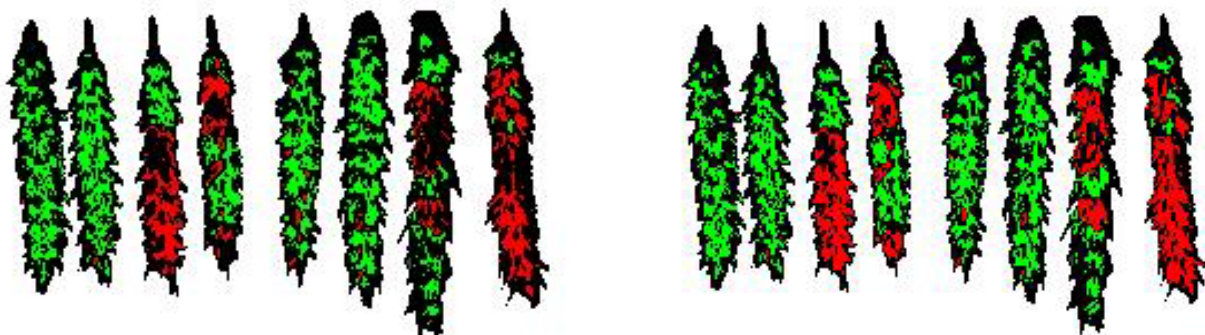
a) Klassifizierung nach Sorte 13

b) Klassifizierung nach Sorte 14

Bild 19: Klassifizierung in krank (rot), gesund (grün) und unklassifiziert (schwarz) anhand der Spektren im sichtbaren Bereich.

Die vom *Fusarium*-Pilz verursachten Chlorophylldefekte der infizierten Ähren werden erkannt. In den gesunden Ähren sind nur in der Sorte 14 anhand der Referenzspektren der Sorte 13 einige kleinere Regionen als krank klassifiziert worden.

Ähnlich zeigt es sich nach Klassifizierung anhand der Referenzspektren im Nahen Infrarotbereich. Man muss beachten, dass die Aufnahme seitenverkehrt ist, d.h. die zwei gesunden Ähren in **Bild 16** bzw. **19** befinden sich auf der linken Seite.



e) Klassifizierung nach Sorte 13

f) Klassifizierung nach Sorte 14

Bild 20: Klassifizierung in krank (rot), gesund (grün) und unklassifiziert (schwarz) anhand der Spektren im Nahen Infrarot Bereich.

Für die anderen Sorten wurden ähnliche Ergebnisse erreicht, wobei eine detaillierte Auswertung für die anderen Sorten noch nicht abgeschlossen ist.

Freilandversuche

Freilandversuche 2007 mit der Multispektralkamera

Fusarium-Befall geht mit einem Chlorophyllabbau einher, so dass im sonst gesunden grünen Bestand die befallenen Ähren mehr oder wenig deutlich zu erkennen sind. Es war daher anzunehmen, dass intakte grüne Ähren Licht im Rotbereich absorbieren und im Infrarotbereich reflektieren. Gewebe mit Chlorophylldefekten sollte sich anders verhalten. Der Unterschied zwischen der Reflexion im Rot- und Infrarotbereich ist viel geringer. Da unterschiedliche Beleuchtungsverhältnisse (Licht, Schatten) einen bedeutenden Einfluss auf Lage und Verteilung der Grauwerte der jeweiligen Spektralkanäle haben, wurde in Freilandversuchen getestet, inwieweit die Nutzung des R- und IR-Wellenlängenbereiches zur Erkennung von mit *Fusarium* infizierten Ähren im Stadium des Chlorophylldefektes nutzbar sind. Es wurde die in ProSensoNet1 entwickelte Dreikanal-Kamera (R, IR, G) vom Typ: DuncanTech MS 2000 (659 x 494 Pixel) genutzt (BÖTTGER *et al.* 2004). In den Pflanzenwissenschaften hat sich der bekannte Normalised Differential Vegetation Index NDVI (IR-R/IR+R) zur Unterscheidung von grünem von nichtgrünem Gewebe bewährt. Der NDVI wurde genutzt, um die Symptome eines *Fusarium*-Befalls (Chlorophylldefekt) im Binärbild zu erkennen.

Erste Vortests mit dieser Kamera an im Labor künstlich infizierten Ähren ließen positive Ergebnisse unter Feldbedingungen vermuten. Da sich im Freiland Beleuchtungsverhältnisse ändern, wurden vom Projektpartner SYMACON eine automatische Nachregulierung der Belichtungszeit dieser Kamera sowie die zeitgleiche Speicherung folgender Bilder programmiert:

- Falschfarbenbild
- Graustufenbild Infrarot
- Graustufenbild Rot
- Graustufenbild Grün
- Graustufenbild NDVI
- Binärbild nach Auswahl der Binarisierungsschwelle.

Eine Maske erlaubt außerdem eine benutzerdefinierte Auswahl der verschiedenen Bilder in den jeweiligen Kanälen.

Die Kamera wurde an ein Trägerfahrzeug montiert. Dazu wurde ein flexibel verstellbarer Kameraträger konstruiert. Dieser erlaubt es, den Anstellwinkel und die Höhe der Kamera zu verändern (**Bild 21**).



Bild 21: Multispektralkamera im Schutzgehäuse an einem flexibel verstellbaren Kameraträger für Versuche in Praxisflächen.

Die ersten Freilandversuche mit dieser Kamera dienten dem Definieren des Bildanalysealgorithmus und der Wahl des optimalen Anstellwinkels und des Abstands der Kamera zur Ährenoberfläche. Dazu wurden in einem Winterweizenbestand bereits abgestorbene Ähren, die im Julius-Kühn-Institut für die Laborversuche künstlich mit *Fusarium* infiziert wurden, platziert (**Bild 22**) und die Szene mit der Multispektralkamera aufgenommen. Zu Testzwecken erfolgten entsprechend der Bildauflösung der Kamera Aufnahmen unter Veränderung des Anstellwinkels und der Höhe des Kameraobjektives zur Bodenoberfläche zu 4 Aufnahmetermen: 01.06., 04.06., 05.06., 12.06.2007.



Bild 22: Drei abgestorbene Ähren (*Fusarium*-infizierte Laborpflanzen) im Winterweizenfeld (RGB-Bild).

Um fehlklassifizierte Pixel zu eliminieren, erfolgte die Anwendung geeigneter morphologischer Filteroperationen mit der Bildverarbeitungssoftware „Optimas“. Mit Hilfe der beiden Bildbearbeitungsmethoden „Open“ und „Close“ (HABERAECKER 1989) konnten die hellen Ähren eindeutig erkannt werden. Nach Anwendung der Methoden auf **Bild 23** links ergab sich ein „bereinigtes“ Bild (rechts **Bild 23**).

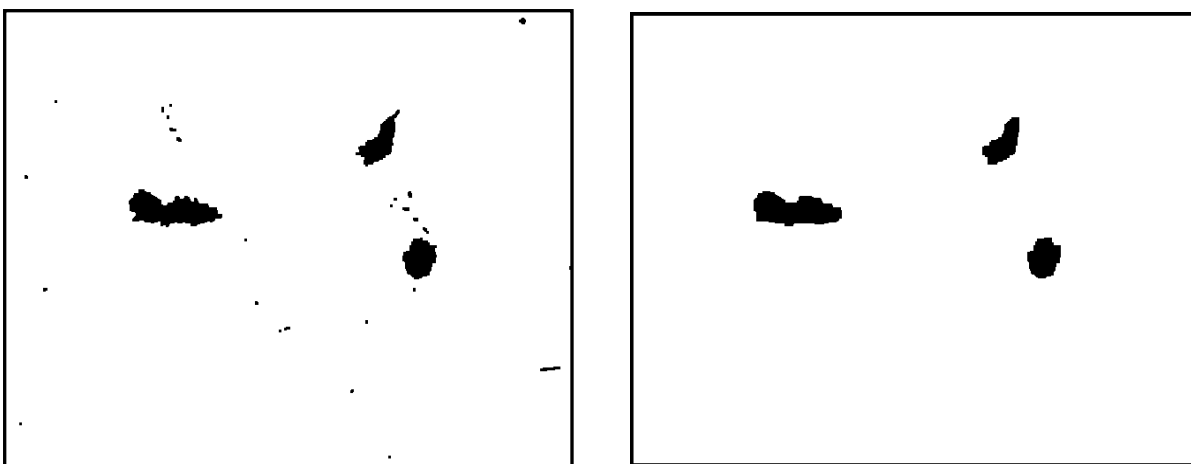


Bild 23: Binärbild des NDVI von **Bild 22** (links) und nach Anwendung der Methoden Close und Open (rechts).

Detaillierte Ergebnisse sind dem Zwischenbericht 2008 zu entnehmen. Diese können wie folgt kurz zusammengefasst werden:

- Aufnahmewinkel von 45° mit einem Abstand der Kamera von etwa 0,40 m bis zu den Ähren
- Beleuchtungsabhängigkeit der getesteten Methode
- Verringerung dieser Beleuchtungsabhängigkeit durch eine „mittlere“ Binarisierungsschwelle.

Am 22.06.2007 wurden Bilder mit der Multispektralkamera in einem natürlich mit *Fusarium* befallenem Winterweizenfeld der „Landwirtschaftlichen Produktivgenossenschaft Dabrun e.G“ auf dem das ATB langjährige Praxisversuche durchgeführt hat, aufgenommen (**Bild 24**)



Bild 24: Winterweizenbestand am 22.6.2007 mit natürlichem *Fusarium*-Befall (RGB-Bild).

Das Falschfarbenbild (links) aus Infrarot, Rot und Grün sowie das dazugehörige Ergebnisbild (Binärbild des NDVI) nach Bearbeitung mit der Software OPTIMAS (rechts) sind in **Bild 25** dargestellt.

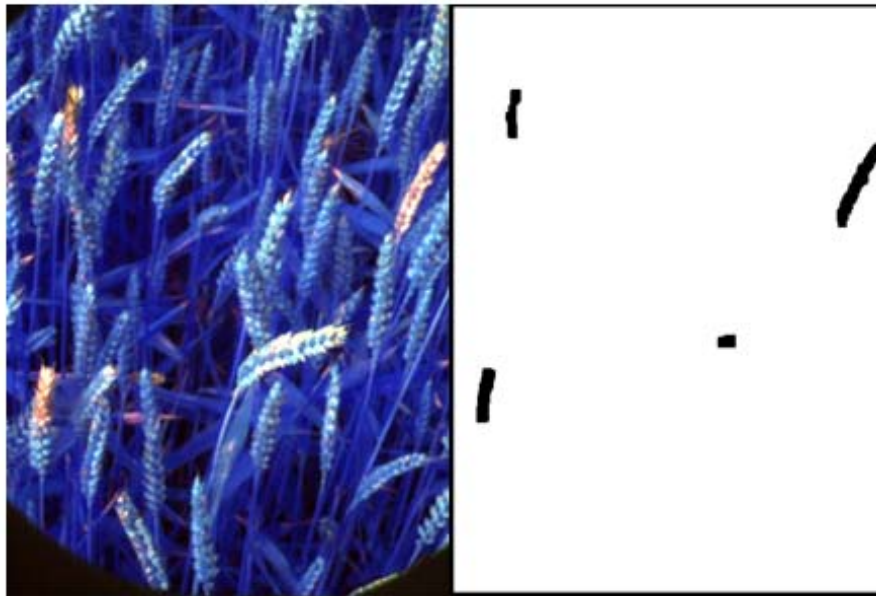


Bild 25: Falschfarbenbild aus Infrarot, Rot und Grün nach Farbanpassung mit Photo Paint (links), Binärbild des NDVI und nach Anwendung des bimorphologischen Filters (rechts).

In dem Binärbild wurden die Objekte automatisch gezählt und ergaben die in **Tabelle 4** dargestellte Anzahl befallener Ähren auf einer Fläche von 0,80 m² an den 17 Messpunkten.

Tabelle 4: Detektierte Anzahl mit *Fusarium* spp. befallener Ähren in einem Bildausschnitt von 0,80 m².

Bildszene	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Anz. bef. Ähren	4	1	2	2	1	2	2	6	1	4	5	3	5	1	2	4	1

Zur Kontrolle, ob sich die Symptome der Pilzgattung *Fusarium* zuordnen ließen, wurden im Teilprojekt von Frau Dr. Idler jeweils 10 Weizenkörner am 20.07.2007 mit NaOCl-Lösung oberflächensterilisiert und auf POC-Agar ausgelegt. **Bild 26** zeigt beispielhaft von 6 Stichprobenpunkten das Auswachsen des Pilzmyzels nach 5 Tagen unter UV-Wechsellicht.



Bild 26: Agarplattentest mit Körnern der Stichprobenpunkte 1 bis 6 (natürlicher *Fusarium*-Befall, Winterweizenfeld der Agrargenossenschaft Dabrun e.G.).

Die rötlichen und weißen Kolonien gehörten der Gattung *Fusarium* an. Aber auch Schwärzepilze der Gattung *Alternaria* (dunkle Kolonien) waren bei einigen Körnern vertreten. Schwärzepilze sind Sekundärparasiten, die abgestorbenes Gewebe vor der Ernte besiedeln.

Freilandversuche 2008 - Thermal-, Multispektral-, Farbbildindustriekamera

Für Testversuche im Freiland mit 3 Kamerasystemen (Thermal-, Multispektral-, Farbbildindustriekamera) wurde ein Messwerterfassungssystem mit einer variabel einstellbaren Kamerahalterung konstruiert, das an einen Hege-Geräteträger angepasst wurde. An diesem waren die drei verschiedenen Kameras angebracht (**Bild 27**). Mit der Anordnung war es möglich, digitale Bilder in den entsprechenden Wellenlängenbereichen zu generieren.



Bild 27: Mobiles Messwerfassungssystem, Thermal-, Multispektral-, und Farbbildindustriekamera (von links) an einer höhen- und winkelverstellbaren Halterung auf einem Hege-Geräteträger.

Sorten- und wachstumsbedingt variiert die Wachstumshöhe des Weizens. Dies war auch in den anstehenden Sortenversuchen auf dem Versuchsfeld Sikte des Julius-Kühn-Institutes Braunschweig sowie des ATB zu erwarten. Daraus ergaben sich variierende Entfernungen und Aufnahmewinkel zur Kamera. Folglich änderte sich auch die aufgenommene Fläche. Zur Quantifizierung dieser Bildfläche wurde ein Messgestell konstruiert, das stufenlos verstellbar ist (**Bild 28**).



Bild 28: Einsatz des Flächenmessgestells in den Freilandversuchen.

Erste Testversuchen am 02.07.2008 auf einem Winterweizenfeld in der Nähe des ATB ergaben, dass Thermalbilder mit der am ATB vorhandenen Therma CAM SC500 (320 x 240 Pixel) von FLIR Systems für eine Diskriminierung der Partiellen Taubährigkeit nicht nutzbar waren. Temperaturunterschiede waren schon innerhalb der gesamten Aufnahme-mefläche, also nicht nur zwischen Ähren mit und ohne Chlorophylldefekt vorhanden.

Im Sortenversuch mit verschiedenen anfälligen Winterweizensorten des Julius-Kühn-Institutes in Sikte wurden Aufnahmen am 14.07.2008 zum Wachstumsstadium BBCH 85/87 mit der Multispektralkamera durchgeführt. Durch die anschließende Binarisierung mit Hilfe des NDVI (IR-R/IR+R) konnten befallene Ähren kenntlich gemacht werden (**Bild 29 c, d**).

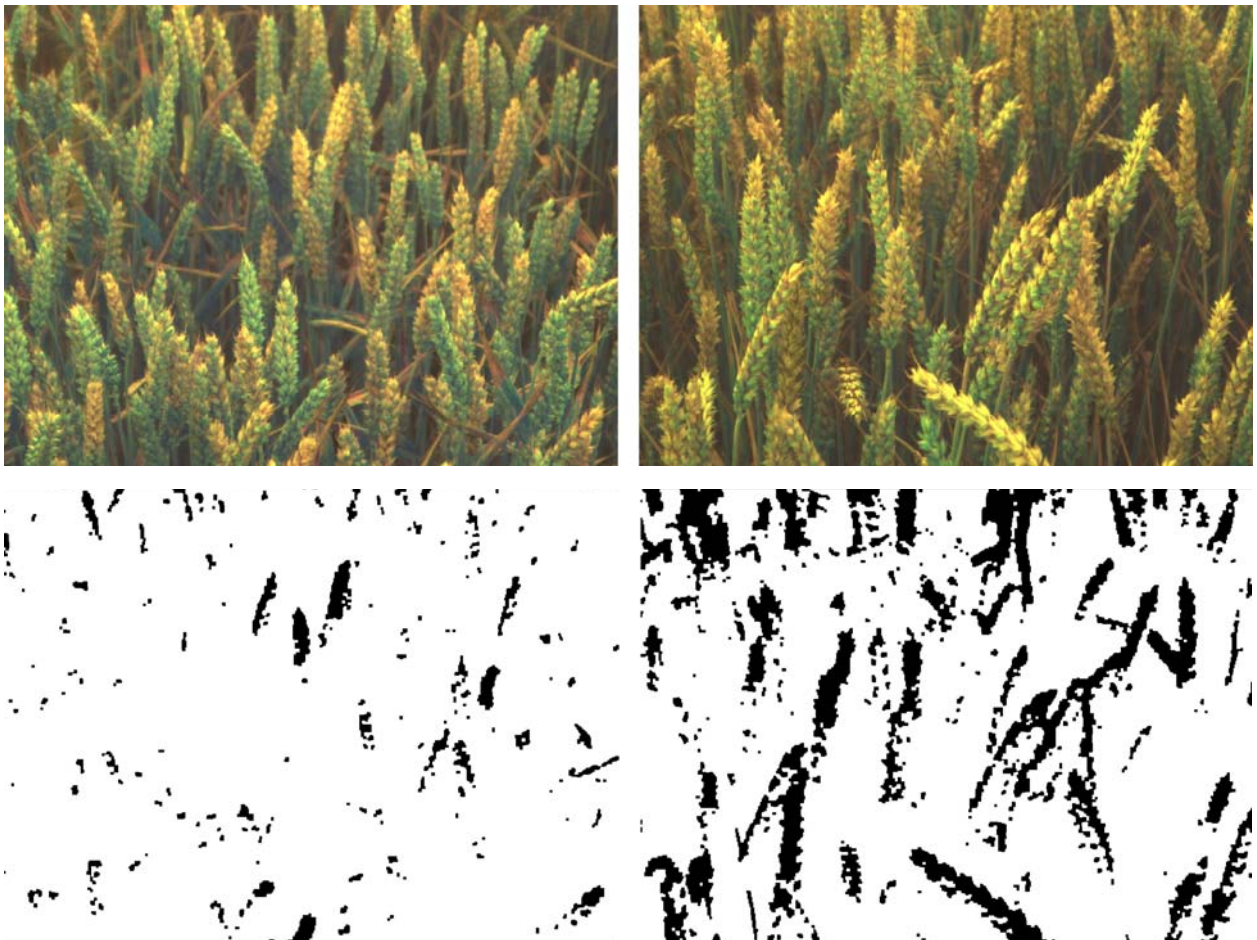


Bild 29: RGB-Bild mit Partieller Taubährigkeit einer schwach (links) und stark (rechts) anfälligen Winterweizensorte. Darunter Binärbilder derselben Sorte generiert aus dem NDVI.

Im jeweiligen Binärbild wurde dann der prozentuale Anteil als Befall erkannter Pixel (schwarz) ermittelt. In **Bild 30** wurde dieser dem visuell eingeschätzten Befall gegenübergestellt.

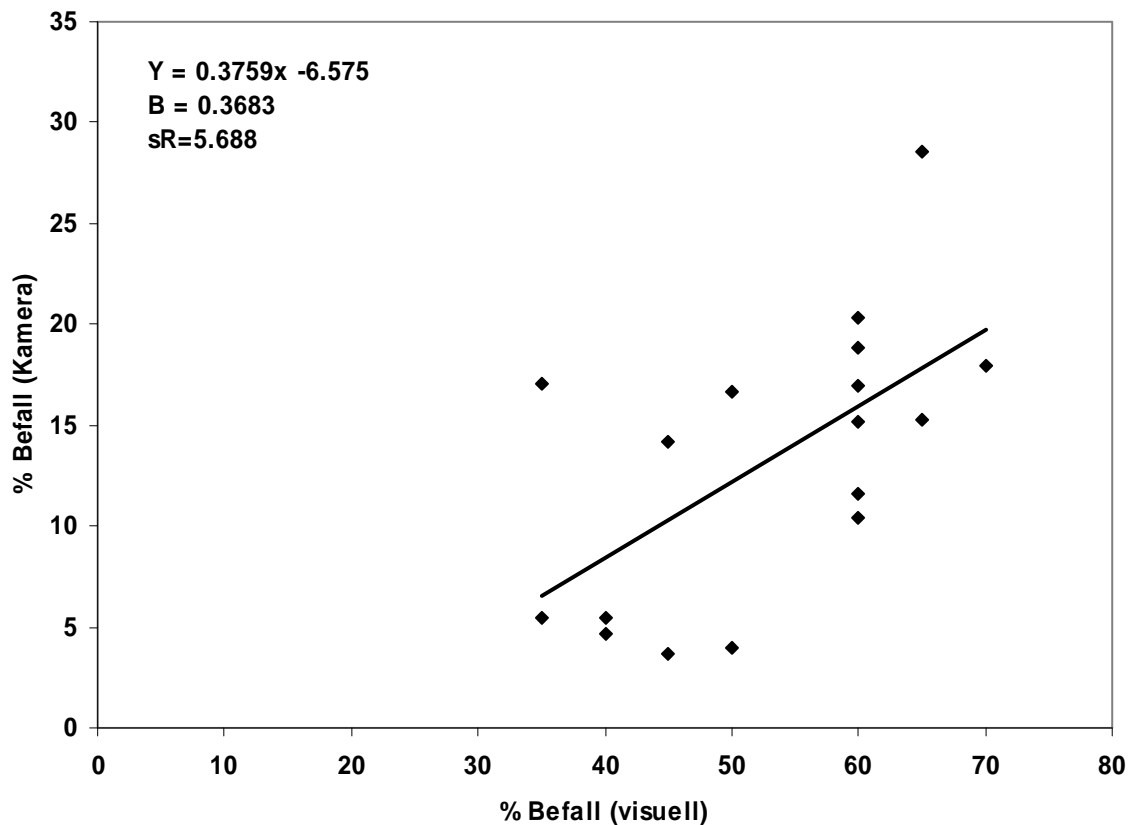


Bild 30: Scatterplot zwischen kameradetektiertem Krankheitsbefall (%) und visuell eingeschätzter Symptomstärke (Aufnahmen und Bonituren vom 14.07.2008).

Obwohl die Parameter der linearen Regression nicht befriedigen, deutet sich eine positive Korrelation zwischen den Kamerawerten und dem visuellen Befall an. Am 14.07, mit beginnender Gelbreife, gingen einige Sorten schon in die Reife über, so dass der Kontrast zwischen *Fusarium*-Symptomen und gesundem Ährgewebe deutlich abnahm.

Freilandversuche 2009 - Chlorophyllfluoreszenz

Chlorophyllfluoreszenz-Messungen im Freilandversuch erfolgten im Entwicklungsstadium BBCH 77 (Beispielaufnahmen in **Bild 31**) am 23. und 24.06. an den Sorten 2, 8 und 9 mit der Resistenzklasse 5. Zur Vermeidung direkten Sonnenlichtes wurde der zu messende Bestand mit einem ca. 90 cm x 90 cm x 90 cm großen Karton beschattet. Insgesamt wurden 30 Ähren unterschiedlichen Befallsgrades gemessen. Die Messzeit für F_0 und F_m wurde von 4 s (Laborbedingungen) auf 2 s verkürzt. Nur optimal beleuchtete Bilder mit klar voneinander trennbaren Ähren wurden analysiert.

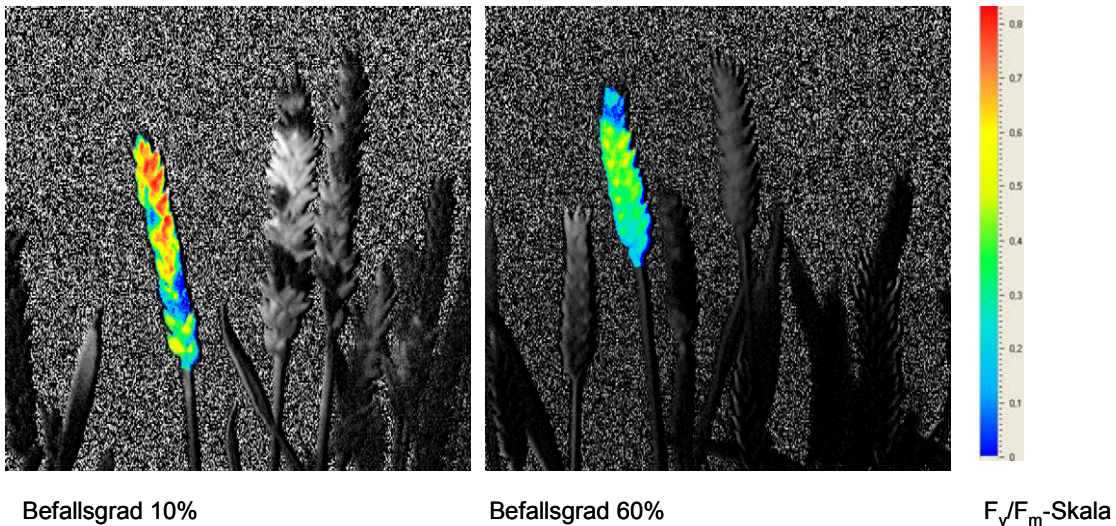


Bild 31: Bildanalyse einer schwach infizierten (Befallsgrad 10%) und stark infizierten Ähre (Befallsgrad 60%) unter Freilandbedingungen im Feldbestand.

Zur Unterscheidung wurden ebenfalls die kumulierten Photosyntheseeffizienzwerte (F_v/F_m) herangezogen. Gleiche Befallsgrade wurden als Mittelwert dargestellt (**Bild 32**).

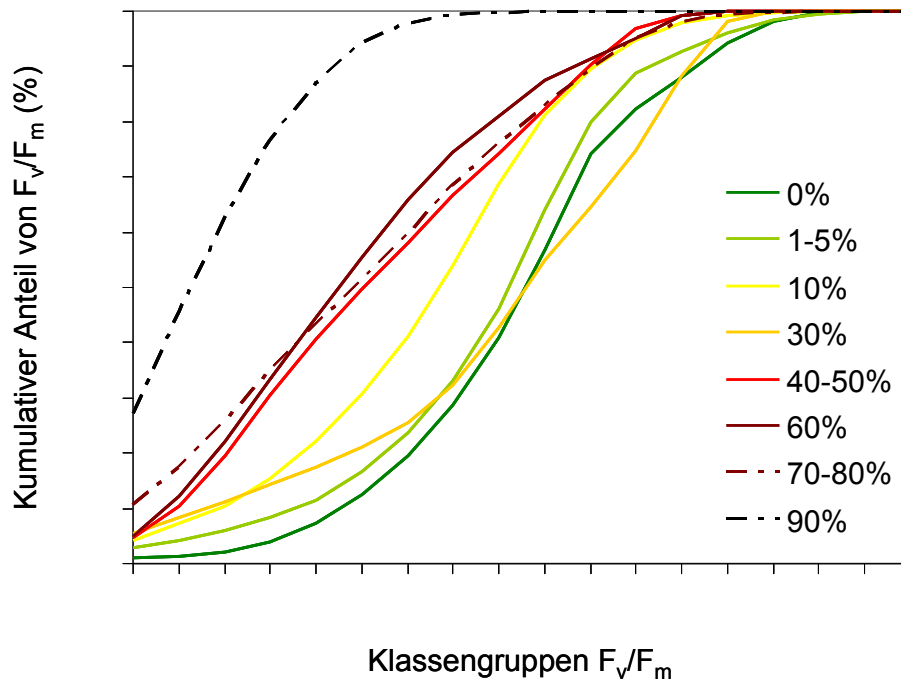


Bild 32: Differenzierung des Befallsgrades durch den kumulativen Anteil von F_v/F_m (als Mittelwerte; $n = 3-9$).

In diesem Feldexperiment war die Differenzierung des Krankheitsbefalls weniger sicher als in den Labormessungen. Besonders die Verteilung der visuell mit 30% Befallsgrad bonitierten Ähren ist untypisch und lässt auf Ausreißer schließen. Die Ursache dafür lag möglicherweise in einem seitlichen Lichteinfall in die Messkabine. Dennoch können Ähren mit mittlerem (40-50%) und hohem (70-80% bzw. 90%) Befallsgrad von den Kon-

trollen und gering befallenen Pflanzen unterschieden werden. Eine Differenzierung war nur sinnvoll bei einem Befallsgrad von >40%. Da unter Feldbedingungen mehrere Einflussfaktoren (z.B. Wind, Clusterung der Ähren im Bestand, unterschiedliche Abstände zur Beleuchtung) wirken, war der lineare Zusammenhang zwischen dem kumulativen Anteil von F_v/F_m und dem bonitierten Befallsgrad niedriger als im Laborversuch (Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0,694$, **Bild 33**).

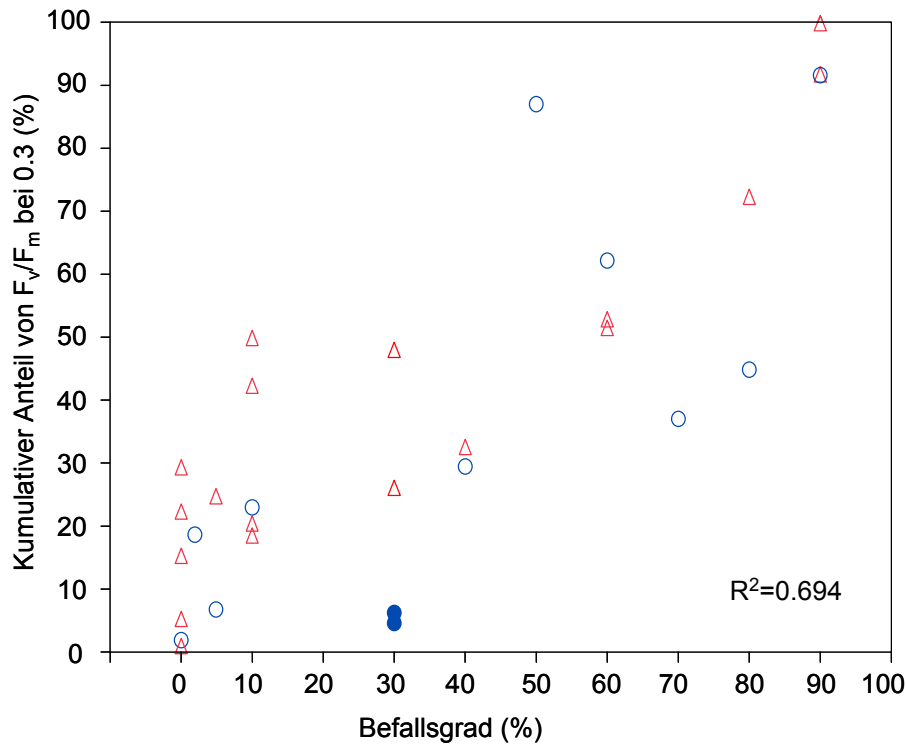


Bild 33: Scatterplot zwischen dem kumulativen Anteil von F_v/F_m und dem bonitierten Befallsgrad (leere blaue Kreise: 23.06.09, rote Dreiecke: 24.06.09, gefüllte Symbole kennzeichnen die Ausreißer mit 30% Befallsgrad).

Die Anwendung der Chlorophyllfluoreszenztechnik zur Identifizierung von *Fusarium*-Symptomen unter Feldbedingungen ist noch mit Unsicherheiten behaftet. So sind F_0 , F_m und F_v direkt proportional zur einfallenden Bestrahlung. Außerdem muss eine direkte Sonnenbestrahlung während der Fluoreszenzmessung vermieden werden und die Pflanze vorher mindestens 10 min vor der Messung des tatsächlichen F_0 und F_m dunkeladaptiert sein (VON WILLERT *et al.* 1995, BRAVO *et al.* 2004, PETKOVA *et al.* 2007). Der Einfluss des Windes konnte in den Versuchen durch eine Reduzierung der Aufnahmezeit von 4 s auf 2 s vermindert werden.

Freilandversuche 2009 - Multispektralkamera

Die Messungen mit der Multispektralkamera erfolgten zwischen Wachstumsstadium BBCH 75 und 85. Die Symptomausprägung bei den unterschiedlich anfälligen Sorten ist beispielhaft in **Bild 34** an Farbbildaufnahmen zu erkennen.



Bild 34: Farbbildaufnahmen der *Fusarium*-Symptome an Weizenähren, links: gering anfällige Sorte (Parzelle 2.4), rechts hoch anfällige Sorte (Parzelle 1.4) am 18.06.2009.

Zur Auswertung wurden die Aufnahmen vom 18.06.2009 zu BBCH 75 genutzt, da zu diesen Bildern der Kontrast zwischen den Krankheitssymptomen und den gesunden Ährenbereichen am deutlichsten war. Im Vergleich zur Bildauswertung im Vorjahr wurde nach der Binarisierung eine zusätzliche bildanalytische Methode angewendet (programmiert durch SYMACON), um die Anzahl befallener Ähren im Bildausschnitt zu ermitteln. Durch Grenzwertsetzung „minimale Fläche“ wurden kleine Flächen zusammenhängender weißer Pixel, die meist durch Überbelichtungen verursacht wurden und eine ähnliche spektrale Signatur wie Befallssymptome aufweisen, aus dem Binärbild entfernt. Die unterschiedliche Befallsstärke wie in **Bild 34** wurde ebenfalls in diesen Binärbildern des NDVI erkennbar (**Bild 35**)

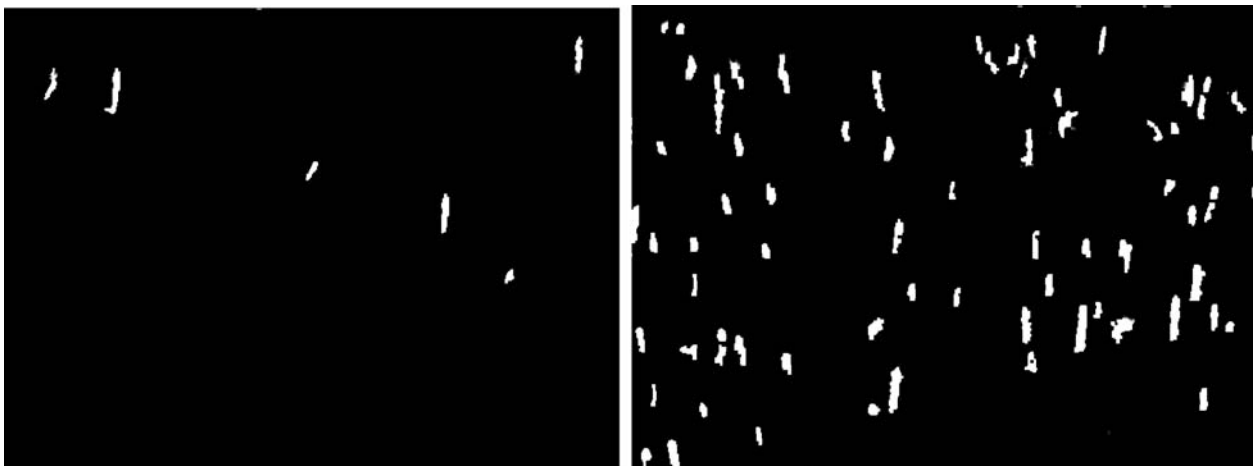


Bild 35: Binärbild des NDVI nach Grenzwertsetzung „minimale Fläche“ der Sorten von **Bild 34**, links: gering anfällige Sorte (Parzelle 2.4), rechts hoch anfällige Sorte (Parzelle 1.4).

Die lineare Regressionsanalyse ergab für Wiederholung 3 ($B=0,88$, $S_R=1,16$) und 4 ($B=0,76$, $S_R=0,53$) einen engen Zusammenhang zwischen der durch die Kamera und der visuell bonitierten Symptomstärke in den 15 Sorten.

Entsprechend der Höhe des Regressionskoeffizienten (Wiederholung 3: $b=0,29$, Wiederholung 4: $b=0,12$) wurde der visuelle Befall durch die Kamera um etwa 71% bzw. 88% unterschätzt.

In den Kontrollparzellen ohne künstliche Infektion der Wiederholung 1 und 2 wurde mit der Multispektralkamera und visuell entweder kein Befall oder vernachlässigbar geringer Befall festgestellt

Tabelle 5: Prozentualer Ährenanteil (visuell und kameragestützt ermittelt) mit *Fusarium*-Symptomen (N = 20) in Kontrollparzellen der 1. und 2. Wiederholung.

	Wiederh. 1		Wiederh. 2	
Sorte	visuell	Kamera	visuell	Kamera
1	0	0	0,25	0,2
2	0	0	0	0
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	0	0	0	0
8	0	0	0	0
9	0	0	0,75	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0
12	0	0	0	0
13	0	0	0	0
14	0	0	0	0
15	0	0	0	0

Wurden die in Wiederholung 3 und 4 als krank detektierten Objekte in den Binärbildern gezählt und mit den von den 20 bonitierten visuell als krank eingestuftten Ähren verglichen, zeigten die Ergebnisse der linearen Regression keinen Zusammenhang (Wdh. 3: $B = 0,41$, $s_R = 28,56$, Wdh. 4: $B = 0,23$, $s_R = 16,56$).

Freilandversuche 2009 - Farbbildindustriekamera

Am 26.06. (BBCH 77) und 01.07.2009 (BBCH 83) erfolgten die Bildaufnahmen mit der RGB-Industriekamera Pike F505C IRF16 der Firma Allied Vision Technologies (2452 x 2054 Pixel). Da Sortenunterschiede im Pflanzenhabitus und in der Färbung offensichtlich waren, wurde für jede Sorte neu kalibriert, d.h. die untere und obere Schwelle der Graustufenwerte im R, G, B-Farbkanal einer typischen kranken Ährenregion in der Bildszene (Klassifizierungsmerkmal) für die Binarisierung neu gesetzt. Als Beispiel ist in

Bild 36 das Klassifizierungsergebnis als Binärbild der zwei Sorten aus **Bild 34** dargestellt. Als *Fusarium*-Befall klassifizierte Regionen sind weiß dargestellt.

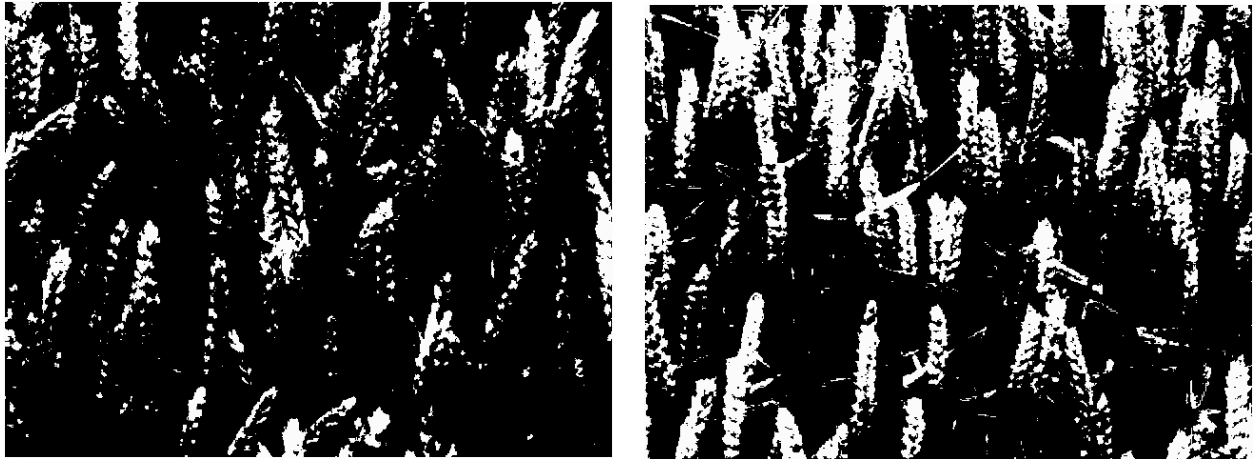


Bild 36: Binärbild nach Setzen der unteren und oberen Schwelle der Graustufenwerte im R, G, B-Farbkanal von kranken Ährenregionen der Sorten aus **Bild 34**, links: gering anfällige Sorte (Parzelle 2.4), rechts hoch anfällige Sorte (Parzelle 1.4), Aufnahme am 26.06.2009.

Der prozentuale Anteil der als krank erkannten weißen Pixel wurde ermittelt und der visuell geschätzten Symptomstärke gegenübergestellt. Getrennt für Wiederholung 3 und 4 zeigten die Ergebnisse der linearen Regressionsanalyse (Wiederholung 3: $B=0,88$, $S_R=2,60$, Wiederholung 4: $B=0,91$, $S_R=2,26$) einen engen Zusammenhang zwischen der durch die Kamera und der visuell bonitierten Symptomstärke.

Entsprechend der Höhe des Regressionskoeffizienten (Wiederholung 3: $b=0,47$, Wiederholung 4: $b=0,33$) wurde der visuelle Befall durch die Kamera um 53% bzw. 67% unterschätzt. Diese Unterschätzung viel nicht so hoch aus im Vergleich zu den Multispektralaufnahmen zum früheren Termin vom 18.06.2009.

Zwischen der Anzahl als krank detektierter Objekte in den Binärbildern und der Anzahl visuell als krank eingestufte Ähren ergab sich kein Zusammenhang (Wdh. 3: $B = 0,45$, $s_R = 35,55$, Wdh. 4: $B = 0,56$, $s_R = 39,54$).

In den Kontrollparzellen ohne künstliche Infektion der Wiederholung 1 und 2, die visuell keinen bzw. vernachlässigbaren geringen Befall aufwiesen, wurde mit der Farbbildindustriekamera jedoch Befall angezeigt (**Tabelle 6**).

Tabelle 6: Befallene Ährenfläche und Anzahl befallener Ähren (N = 20) in Klammern dahinter, visuell und kameragestützt ermittelt in Kontrollparzellen der 1. und 2. Wiederholung am 26.06.2009, Angaben in %.

Sorte	Wiederh. 1		Wiederh. 2	
	visuell	Kamera	visuell	Kamera
1	0,25 (1)	18,0 (255)	0 (0)	19,3 (236)
2	0,75 (1)	8,1 (142)	0 (0)	13,3 (194)
3	0 (0)	4,1 (84)	0 (0)	4,1 (69)
4	2 (2)	12,4 (193)	1,25 (1)	16,1 (230)
5	0 (0)	2,9 (42)	0 (0)	4,1 (65)
6	0,25 (1)	2,6 (51)	1,5 (1)	5,2 (94)
7	0 (0)	4,9 (81)	0 (0)	5,4 (95)
8	0 (0)	7,6 (128)	1,75 (2)	11,3 (147)
9	0 (0)	15,5 (149)	2 (1)	14,0 (140)
10	3,25 (2)	7,2 (120)	0 (0)	8,6 (133)
11	0 (0)	3,4 (60)	0 (0)	6,5 (109)
12	0 (0)	4,5 (74)	0 (0)	7,0 (128)
13	0 (0)	18,2 (210)	0 (0)	19,1 (199)
14	0 (0)	9,3 (151)	0 (0)	14,0 (239)
15	0 (0)	2,7 (20)	0 (0)	4,5 (83)

Auch zum zweiten Aufnahmetermin am 01.07.2009 (etwa eine Woche später) zeigte sich ein ähnliches Bild. Es wurde ein enger linearer Zusammenhang zwischen den Bonitur- und Kameraergebnissen (% Befall) festgestellt (Wiederholung 3: $B=0,80$, $S_R=3,35$, Wiederholung 4: $B=0,81$, $S_R=4,30$).

Entsprechend der Höhe des Regressionskoeffizienten (Wiederholung 3: $b=0,43$, Wiederholung 4: $b=0,44$) wurde der visuelle Befall durch die Kamera um 57% bzw. 56% unterschätzt. An diesem letzten Termin der Kameraaufnahmen war der Grad der Unterschätzung am geringsten.

Auch bei diesem Aufnahmezeitpunkt war zwischen der Anzahl als krank detektierte Objekte in den Binärbildern und der Anzahl visuell als krank eingestufte Ähren kein Zusammenhang festzustellen (Wdh. 3: $B = 0,00$, $s_R = 49,65$, Wdh. 4: $B = 0,29$, $s_R = 37,77$).

In den Kontrollparzellen ohne künstliche Infektion der Wiederholung 1 und 2, die visuell keinen bzw. vernachlässigbar geringen Befall aufwiesen, wurde mit der Farbbildindustrialkamera jedoch Befall angezeigt (**Tabelle 7**).

Tabelle 6: Befallene Ährenfläche und Anzahl befallener Ähren (N = 20) in Klammern dahinter, visuell und kameragestützt ermittelt in Kontrollparzellen der 1. und 2. Wiederholung am 02.07. bzw. 01.07.2009, Angaben in %.

Sorte	Wiederh. 1		Wiederh. 2	
	visuell	Kamera	visuell	Kamera
1	9,5 (1)	26,2 (194)	0 (0)	27,7 (212)
2	0 (0)	18,8 (204)	3,5 (1)	27,2 (179)
3	0 (0)	10,2 (150)	0 (0)	9,8 (127)
4	0 (0)	24,5 (303)	0 (0)	25,4 (352)
5	0 (0)	6,9 (58)	4 (1)	10,9 (158)
6	0 (0)	12,7 (216)	0 (0)	17,0 (276)
7	0 (0)	23,4 (188)	0 (0)	29,0 (158)
8	0 (0)	13,9 (208)	0 (0)	19,1 (155)
9	0 (0)	13,9 (180)	3 (1)	16,4 (216)
10	0 (0)	17,7 (177)	0 (0)	23,9 (265)
11	0 (0)	13,3 (166)	0 (0)	18,4 (236)
12	0 (0)	13,9 (208)	0 (0)	18,7 (266)
13	0 (0)	15,8 (190)	0 (0)	25,5 (226)
14	0 (0)	20,4 (173)	0 (0)	29,1 (126)
15	0 (0)	4,8 (61)	0 (0)	9,4 (103)

Im Teilprojekt von Frau Dr. Idler erfolgten ELISA Tests hinsichtlich der beiden Mykotoxinarten DON (Deoxynivalenol, Nachweisgrenze: $< 200 \mu\text{g kg}^{-1}$, Bestimmungsgrenze: $200 \mu\text{g kg}^{-1}$) und ZEA (Zearalenon, Nachweisgrenze: $17\text{-}41 \mu\text{g kg}^{-1}$, Bestimmungsgrenze: $50 \mu\text{g kg}^{-1}$). Auf Grund der hohen Kosten des ELISA-Testes wurden je Behandlungsvariante (infiziert und nicht) infiziert nur die Wiederholung 1 und 3 beprobt. In **Tabelle 8** sind die Testergebnisse dargestellt.

Tabelle 8: Ergebnisse des ELISA-Testes hinsichtlich DON und ZEA-Gehalt der Körner der Sorten 1 bis 15 aus Wiederholung 1 und 3.

Sorten Nr.	DON [$\mu\text{g kg}^{-1}$]		ZEA [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	
	Wiederh. 1	Wiederh. 3	Wiederh. 1	Wiederh. 3
1	313	>25200	<0	306
2	0	633	2	157
3	195	562	11	206
4	135	>25200	<0	353
5	186	17429	1	114
6	2	22931	3	236
7	11	15201	6	330
8	112	14259	1	192
9	0	>25200	<0	217
10	201	>25200	6	213
11	14	>25200	3	160
12	28	>25200	11	181
13	6	>25200	11	394
14	16	17237	8	>420
15	13	22386	7	328

Die Grenzwerte für unbearbeitetes Getreide liegen bei $1250 \mu\text{g kg}^{-1}$ DON und $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ ZEA. Obwohl nicht völlig mykotoxinfrei, lagen alle Werte in den Kontrollparzellen der Wiederholung 1 deutlich unterhalb der Grenzwerte. Alle Werte der infizierten Parzellen der Wiederholung 3 lagen (mit Ausnahme der Sorten 2 und 3 im DON-Gehalt) über den Grenzwerten. Alle Mykotoxingehalte der infizierten Parzellen waren deutlich höher als die der Kontrollparzellen.

Mit dem *Fusarium*-Pilz befallene Körner weisen in der Regel auch niedrige Kornparameter auf. Zur Überprüfung wurde von jeder Parzelle das Tausendkorn- und Hektolitergewicht bestimmt. In **Bild 37** sind Box-Whisker-Plots ($N = 30$) dieser zwei Parameter getrennt nach Kontrollparzellen und infizierten Parzellen dargestellt. Die infizierten Parzellen wiesen deutlich geringere Kornertragsparameter auf.

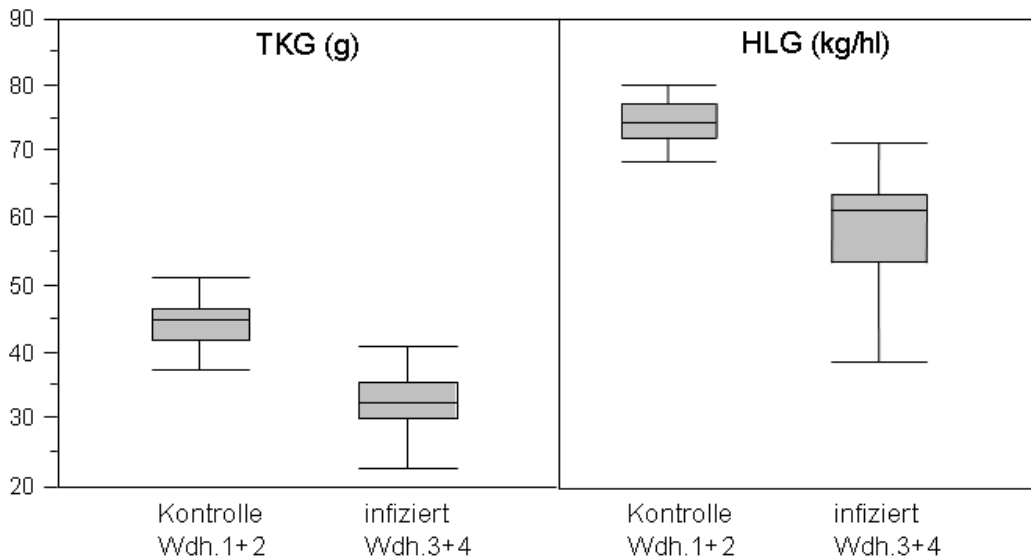


Bild 37: Box-Whisker-Plots (je N = 30) von Tausendkorn- (TKG) und Hektolitergewicht (HLG) getrennt nach Kontrollparzellen und infizierten Parzellen.

Die Ergebnisse aus den Freilandversuchen waren Grundlage für die Erstellung der Software zur Bildverarbeitung durch die Firma SYMACON. Getrennt für die Farbbildindustrialkamera und die Multispektralkamera können die jeweiligen Einstellungen während der Bildaufnahmen vorgenommen werden. Eine Kurzbeschreibung des Programms ist im Anhang dargestellt.

6 Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit der Ergebnisse

Der Nutzen bzw. die Verwertbarkeit lässt sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

- Mykotoxinbelastetes Getreide stellt eine Gefahr für die Gesundheit von Mensch und Tier dar. Der Feldbefall mit pflanzenpathogenen Pilzen der Gattung *Fusarium* ist Ursache erhöhter Gehalte an Deoxynivalenol (DON) und Zearalenon (ZEA) im Erntegut. Bisher ist es in der Praxis nicht möglich, vor der Ernte einen Getreideschlag hinsichtlich des Ausgangsbefalls mit Ährenfusariosen zu bewerten. Wäre der Landwirt in Zukunft in der Lage, den Befall des Getreides mit dem *Fusarium*-Pilz GPS-gestützt einzuschätzen, könnten die Warenströme des Erntegutes gezielt gelenkt werden (z.B. Nahrungsmittel, Futtermittel, Biokonversion).
- Zuverlässige Laboranalysemethoden für Mykotoxine sind mit einem erheblich laboranalytischen Aufwand verbunden und daher sehr teuer. Üblich ist die Entnahme von Mischproben aus einer größeren Getreidemenge, um einen Durchschnittswert im Mykotoxingehalt zu bekommen. Jedoch ist der *Fusarium*-Befall in jedem Jahr und selbst innerhalb eines Jahres von Feld zu Feld unterschiedlich. Ähnlich wie andere Schadorganismen treten Ährenfusariosen innerhalb eines Feldes wahrscheinlich auch nicht gleichmäßig verteilt auf. Um dies bei der Pro-

benahme zu berücksichtigen, wäre eine nicht zu vertretende hohe Stichprobenanzahl notwendig. Eine lückenlose Beprobung ist daher nicht realisierbar. Eine Detektion des *Fusarium*-Befalls auf dem Feld könnte zu einem effektiveren Stichprobenahmeverfahren für Laboranalysen führen. Von den jeweiligen Getreidepartien wäre der Ausgangsbefall auf dem Feld bekannt und eine zielgerichtete Beprobung könnte erfolgen. Durch dieses geschichtete Stichprobenverfahren (partienweise) könnten der Stichprobenumfang reduziert und die Genauigkeit der Mischproben erhöht werden.

Literatur

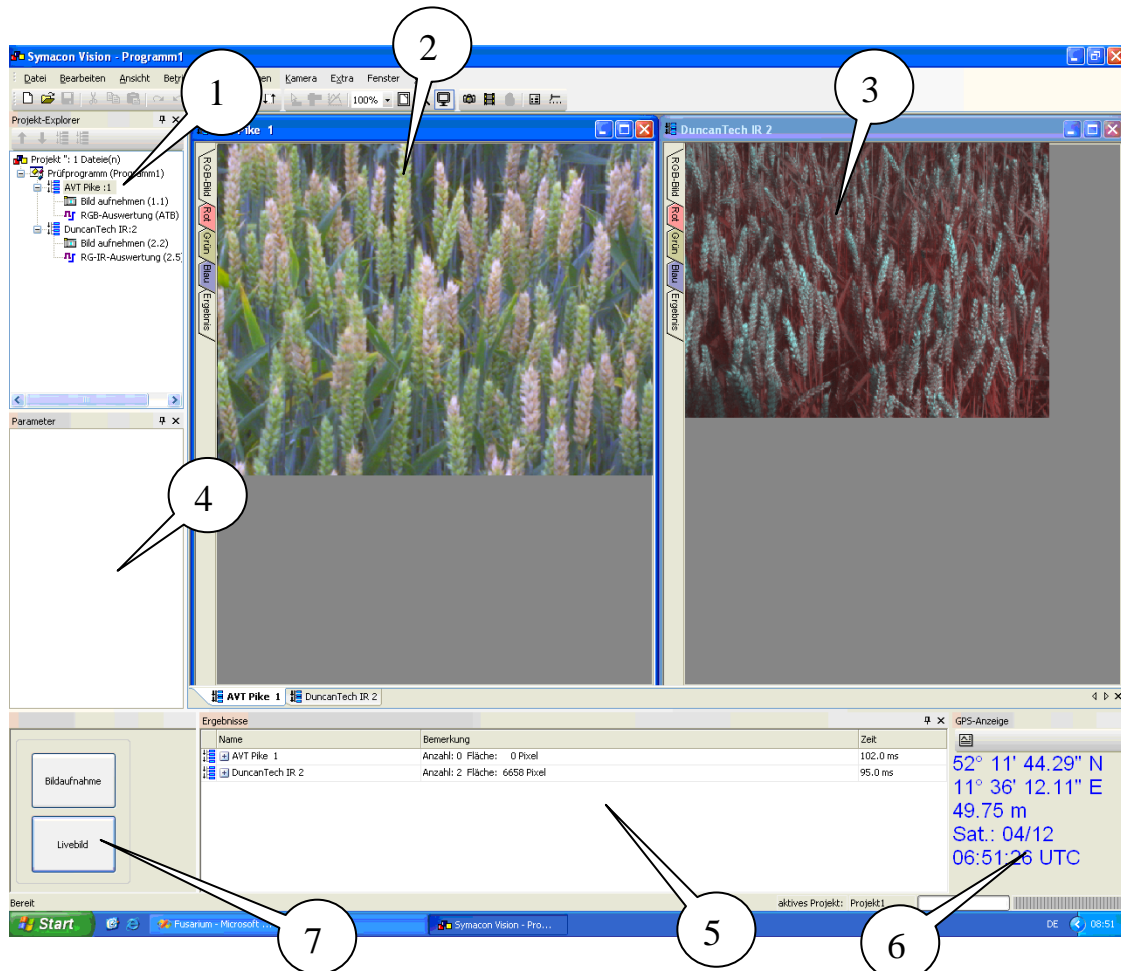
- BALACHANDRAN S., HURRY V.M., KELLEY S.E., OSMOND C.B., ROBINSON S.A., ROBOZINSKI J., SEATON G.G.R., SIMS D.A. (1997):** Concepts of plant biotic stress. Some insight into stress physiology of virus-infected plants, from the perspective of photosynthesis. *Physiologia Plantarum* 100: 203-213
- BAZZANEZI R.B., AMORIM L., BERGAMINS F.A., BERGER R.D. (2002):** Gas exchange and emission of chlorophyll fluorescence during the monocycle of rust, angular leaf spot and anthracnose on bean leaves as a function of their trophic characteristics. *Journal of Phytopathology* 150: 37-47
- BAURIEGEL E., BEUCHE H., DAMMER K.-H., GIEBEL A., HERPPICH W.B., INTREB J., RODEMANN B. (2009):** Detection of head blight (*Fusarium spp.*) at ears of winter wheat using hyperspectral and chlorophyll fluorescence imaging. In: E. J. VAN HENTEN, D. GOENSE & C. Lokhorst (EDS.): *Precision Agriculture '09. Proceedings of the Joint International Agricultural Conference.* (pp. 203-210). Wageningen, NL: Academic Publishers
- BEPLATE-HAARSTRICH L., VON HÖRSTEN D., BOBEY K. (2004):** Versuche zur Feststellung des Fusariumbefalls von Weizenkörnern mittels photonischer Verfahren. VDI-Berichte Nr. 1855: 91-97
- BEVERLY D., HUNG Y.-C., PRUSSIA S.E., SCHWEFELT R.L., TOLLNER E.W., GARNER J.C., ROBINSON D. (1987):** Thermography as a nondestructive method to detect invisible quality damage in fruits and vegetables. *HortScience* 22 (5): 1056
- BÖTTGER H., LANGNER H.R., RUCKELSHAUSEN A. (2004):** Messsystem zur Bewertung des Unkrautvorkommens. *Bornimer Agrartechnische Berichte* 36: 49-54
- BRAVO C., MOSHOUBI D., OBERTI R., WEST J., MCCARTNEY A., BODRIA L., RAMON H. (2004):** Foliar disease detection in the field using optical sensor fusion. *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of scientific research and development.* Manuscript FP 04 008. Vol. 6, 14 p
- BUERSTMAYR H., LEMMENS M., BERLAKOVICH S., RUCKENBAUER P. (1999):** Combining ability of resistance to head blight caused by *Fusarium culmorum* (W. G. Smith) in the F1 of a seven parent diallel of winter wheat (*Triticum aestivum* L.). *Euphytica* 110 (3): 199-206
- CHAMPEIL A., FOURBET J.F., DORE T., ROSSIGNOL L. (2004):** Influence of cropping system on *Fusarium* head blight and mycotoxin levels in winter wheat. *Crop Protection* 23 (6): 531-537
- CHAERLE L., DE BOEVER F., VAN MONTAGU M., VAN DER STRAETEN D. (2001):** Thermographic visualisation of cell death in tobacco and Arabidopsis. *Plant, Cell and Environment* 24: 15-25
- ESFELD P., SIEBKE K., WACKER I., WEIS E. (1995):** Local defense-related shift in the carbon metabolism in chickenpea leaves induced by a fungal pathogen. In: Mathis, P: *Photosynthesis from light to biosphere*, Vol. 5, Kluwer Academic Publishers B.V., Dordrecht: 663-666

- ENVI USER`S GUIDE:** Selected Hyperspectral Methods. www.creaso.com
- HABERAECKER P. (1989):** Digitale Bildverarbeitung. 3. Auflage, Carl Hanser Verlag, Muenchen.
- HERPPICH W.B., HETZ E., DAMMER K.-H., LANGNER H.-R., BEUCHE H., HELLEBRAND H.-J. (2005):** Einsatzmöglichkeiten der Chlorophyllfluoreszenzbildanalyse zur Erkennung und Bewertung von pilzlichem Pathogenbefall. *Bornimer Agrartechnische Berichte* 40: 95-108
- KOSTECKI M., KAPTUR P., WOJCIECHOWSKI S., KACZMAREK Z., WISNIEWSKA H., GOLINSKI P. (1997):** The effect of head blight on reduction of yield traits and moniliformin accumulation in kernels of 17 winter wheat cultivars inoculated with *Fusarium avenaceum*. *Plant Breeding and Seed Science* 41 (1): 75-82
- LÜDEKER W., DAHN H.-G., GÜNTHER K.P. (1996):** Detection of fungal infection of plants by laser-induced fluorescence: an attempt to use remote sensing. *Journal of Plant Physiology* 148: 579-585
- MEYER S., SACCARDY-ADJI K., RIZZA F., GENTY B. (2001):** Inhibition of photosynthesis by *Colletotrichum lindemuthianum* in bean leaves determined by chlorophyll fluorescence imaging. *Plant, Cell and Environment* 24: 947-955
- MIEDANER T., SCHNEIDER B., GEIGER H.H. (2003):** Deoxynivalenol (DON) content and *fusarium* head blight resistance in segregating populations of winter rye and winter wheat. *Crop Science* 43 (2): 519-526
- MOLDOVAN M., MOLDOVAN V., BOTEZAN V. (1999):** Research on identifying sources of resistance to *Fusarium* head blight (*Fusarium* spp.) in winter wheat (*Triticum aestivum* L.). *Analele Institutului de Cercetari pentru Cereale si Plante Tehnice, Fundulea* 66: 99-112
- MOLL S., SERRANO P., BOYLE C. (1995):** In vivo chlorophyll fluorescence in rust-infected bean plants. *Angewandte Botanik* 69: 163-138
- NEDBAL L., SOUKUPOVÁ J., WHITMARSH J., TRTILEK M. (2000):** Postharvest imaging of chlorophyll fluorescence from lemons can be used to predict fruit quality. *Photosynthetica* 38: 571-579
- NILSSON H.-E. (1995):** Remote sensing and image analysis in plant pathology. *Canadian Journal of Plant Pathology* 17: 154-166
- OERKE E.C., STEINER U., DEHNE H.-W., LINDENTHAL M. (2006):** Thermal imaging of cucumber leaves affected by downy mildew and environmental conditions. *Journal of Experimental Botany* 57: 2121-2132
- PETKOVA V., DENEV I.D., CHOLAKOV D., PORJAZOV I. (2007):** Field screening for heat tolerant common bean cultivars (*Phaseolus vulgaris* L.) by measuring of chlorophyll fluorescence induction parameters. *Scientia Horticulturae* 111 (2): 101-106
- PIRGOZLIEV S.R., EDWARDS S.G., HARE M.C., JENINSON P. (2001):** Effect of timing and fungicides on the development of *Fusarium* head blight (FHB) and accumulation of deoxynivalenol (DON) in winter wheat. In: TVARUZEK L.: Sustainable systems of cereal crop protection against fungal diseases as the way of reduction of toxin occurrence in food webs. *A Healthy Cereals Proceedings*, Agricultural Research Institute Kromeriz Publisher, Kromeriz: 221-224
- RIDGEWAY C., DAVIES E.R., CHAMBERS J., MASON D.R., BATEMAN M. (2002):** Rapid machine vision method for the detection of insects and other particulate bio-contaminants of bulk grain in transit. *Biosystems Engineering* 83: 21-30
- SANTOS I.C.F., DE ALMFIDA A.-A.F., VALLE R.R. (1998):** Chlorophyll fluorescence parameters characterizing the development of two cacao genotypes infected by witches' broom. *Photosynthetica* 35: 29-39

- SCHOLES J.D., ROLFE S.A. (1996):** Photosynthesis in localised regions of oat leaves infected with crown rust (*Puccinia coronata*): Quantitative imaging of chlorophyll fluorescence. *Planta* 199: 573-582
- WALTHER U., FLATH K., MOLL E., PROCHNOW J., SACHS E. (2000):** Methodische Anleitung zur Bewertung der partiellen Resistenz von Sorten bzw. Linien unter Berücksichtigung epidemiologischer Aspekte. *Mitteilungen der Biologischen Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft*, 374: 9-25
- VON WILLERT D.J., MATYSSEK R., HERPPICH W.B. (1995):** Experimentelle Pflanzenökologie, Grundlagen und Anwendungen. Stuttgart, G: Georg Thieme Verlag

Anhang

Prototyp Programm „Fusarium“ (Bernd Möller)

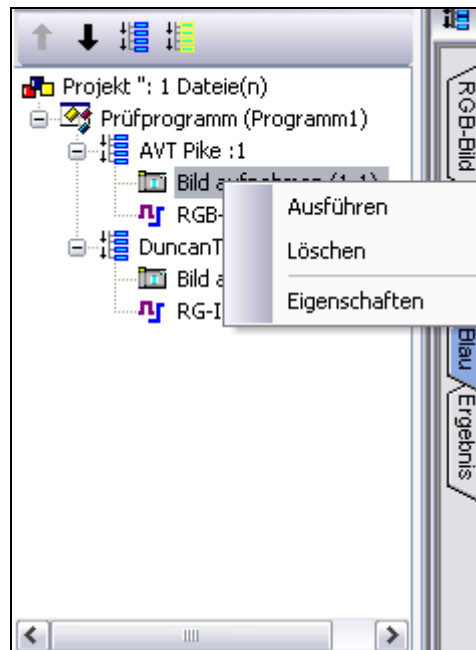


Programmoberfläche



Die Programmoberfläche besteht aus folgenden Komponenten, wie im oberen Bild dargestellt:

1. **Programmfenster.** Hier werden die Elemente des Programms in einer Baumstruktur dargestellt.
2. **Bildausgabe PIKE.** Hier wird das Bild der RGB – Kamera ausgegeben. Außerdem kann über die seitlichen Reiter auf die Ansicht der einzelnen Farbkomponenten/Kanäle geschaltet werden.
3. **Bildausgabe MS2100 (DuncanTec).** Es kann über die seitlichen Reiter auf die Ansicht der einzelnen Farbkomponenten/Kanäle geschaltet werden.
4. **Parameterfenster.** Hier werden die Parameter für das im Programmfenster markierte Element angezeigt und können verändert werden.
5. **Ausgabe** der Ergebnisse für PIKE und MS2100
6. **GPS – Daten**
7. **Schaltflächen** für Bildaufnahme und Dauerauswertung



Bildaufnahme durchführen




Um eine Bildaufnahme für eine bestimmte Kamera durchzuführen gibt es verschiedene Möglichkeiten.

1. **Über das Kontext-Menü des Elementes „Bildaufnahme“.** Dazu mit der rechten Maustaste auf das zugehörige Bildaufnahme-Element klicken und aus dem Kontext-Menü „Ausführen“ wählen (auch mit allen anderen Elementen durchführbar).
2. **Über die Symbolleiste.** Dazu zuerst in das Bildfenster der jeweiligen Kamera klicken um das Fenster aktiv zu machen, dann auf die Schaltfläche  in der Symbolleiste klicken ( startet den Livebild-Einzug für diese Kamera). Das Fenster muss deshalb aktiviert werden, weil die Symbolleiste immer nur für das aktive Fenster gültig ist.
3. **Über das Menü Kamera.** Hier gilt das gleiche wie in 2. Das Menü gilt immer für das aktive Bildfenster.

Kameraparameter ändern

Um Einstellungen für eine Kamera zu ändern, muss zunächst wieder das zugehörige Bildfenster aktiviert werden. Dann kann über die Schaltflächen  und  der Symbolleiste ein entsprechendes Dialogfenster aufgerufen werden (analog auch über das Menü „Kamera“, Menüpunkte „Videoformat“ u. „Eigenschaften“).



GPS – Gerät anschließen

Das GPS-Gerät sollte über einen Seriell-USB Wandler angeschlossen werden. Der dabei verwendete COM Port muss dem Programm mitgeteilt werden. Dazu auf die Schaltfläche  im GPS-Fenster klicken und im angezeigten Dialog den entsprechenden Port auswählen und mit OK bestätigen.

Bildauswertungen

Es stehen zwei verschiedene Auswertungen zur Verfügung. Erstens die Auswertung über den NDVI und eine neue Auswertung die eine flexiblere Möglichkeit der Berechnung bietet. Beiden Auswertungen gemeinsam ist, dass sie immer nur einen rechteckigen Bereich des Bildes berücksichtigen, dieser Bereich kann mit der Maus beliebig in Größe und Position angepasst werden. Die Auswertungen sind nach den verwendeten Kameras benannt. „**RG-IR** Auswertung“ steht für die MS2100 Kamera, die ein **Rotes**-, ein **Grünes**- und ein **IR**-Farbband hat. „**RGB** – Auswertung“ steht für die PIKE Kamera, da diese ein herkömmliches RGB Bild liefert.

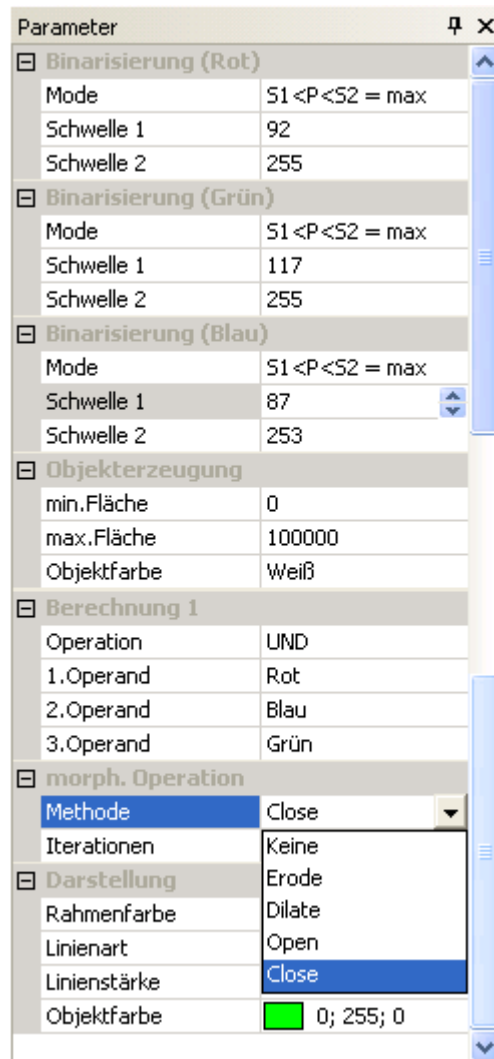
RG-IR Auswertung

Parameter	
Parameter	
Formel	$NDVI (IR-R)/(IR+R)$
Bin. Schwelle	159
min. Fläche	17
Messwerte erfassen	Ja
Klassifizierung	Nein
Objektfarbe	Schwarz
Darstellung	
Rahmenfarbe	 0; 0; 255
Linienart	durchgezogen
Linienstärke	1
Objektfarbe	 0; 255; 0

Die **RG-IR** Auswertung berechnet zunächst nach einer bestimmten Formel (z.B. NDVI) ein Ergebnisbild und führt auf dem Ergebnisbild eine Objekterzeugung durch. Die Anzahl der gefundenen Objekte und die Summe der Flächen werden ausgegeben. Die Parameter werden über Parameter Eigenschaftenfenster festgelegt. Der entsprechende

Parametersatz wird angezeigt, wenn mit der Maus im Programmfenster (1) auf das Element „RG-IR Auswertung“ geklickt wird.

RGB Auswertung



Die **RGB**-Auswertung bietet die Möglichkeiten zunächst die einzelnen Farbbänder eines RGB-Bildes unabhängig voneinander über einen wählbaren Schwellwert zu binarisieren und anschließend die Farbbänder miteinander logisch zu verknüpfen. Auf das Ergebnis dieser Operationen wird dann eine Objekterzeugung durchgeführt. Die Anzahl der gefundenen Objekte und die Summe der Flächen werden ausgegeben.

Der entsprechende Parametersatz wird angezeigt, wenn mit der Maus im Programmfenster (1) auf das Element „RGB Auswertung“ geklickt wird.

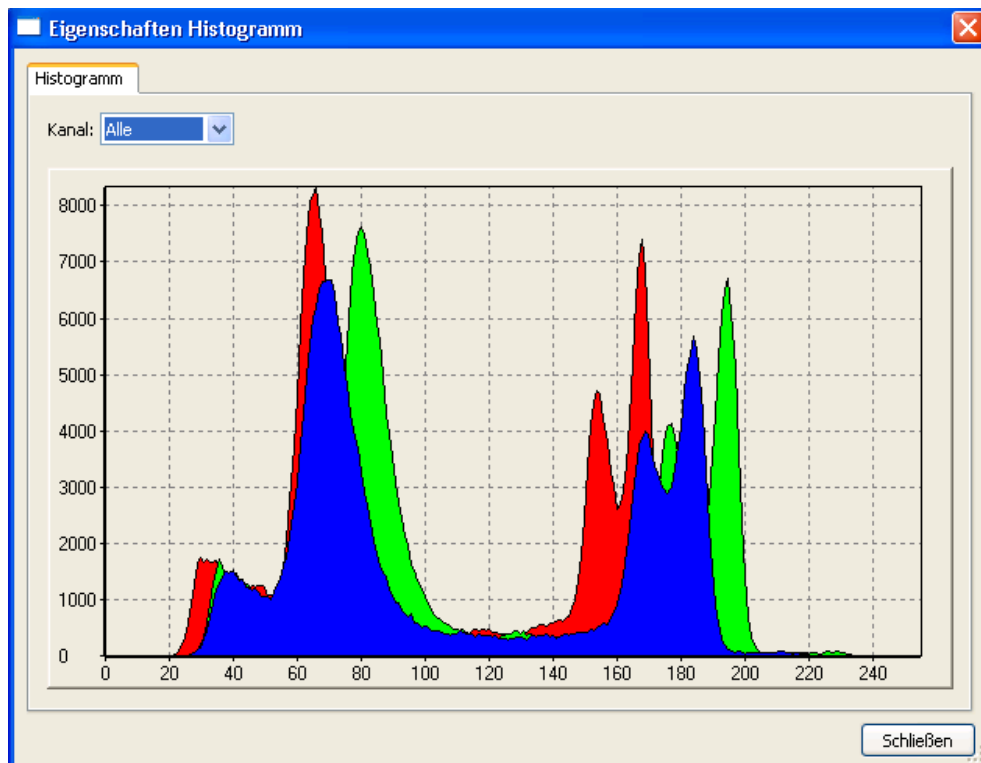
Die Parameter haben folgende Bedeutung:

- Mode: ist der Binarisierungsmodus für den entsprechenden Farbkanal, **S1 < P < S2** heißt dabei – wenn der Wert des **P**ixels innerhalb des Schwellenwertes liegt,

wird das Ergebnispixel auf **0** gesetzt. Außerdem gibt es noch **$P > S = \min$** , und **$P < S = \min$** . Wenn der Wert des Pixels größer bzw. kleiner als der Schwellenwert ist, wird das Ergebnispixel auf 0 gesetzt.

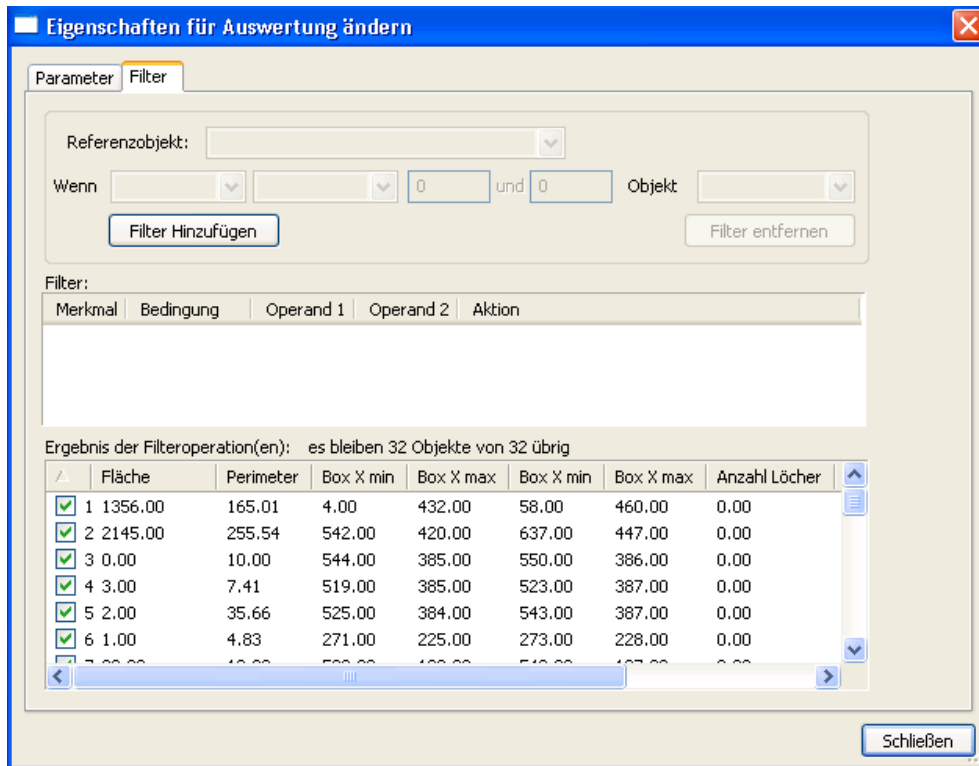
- Schwelle: gibt den Wert für S an.
- Min. Fläche: gibt die minimale Fläche in Pixel an, die ein Objekt erreichen muss, um als erkanntes Objekt klassifiziert zu werden.

Histogramm

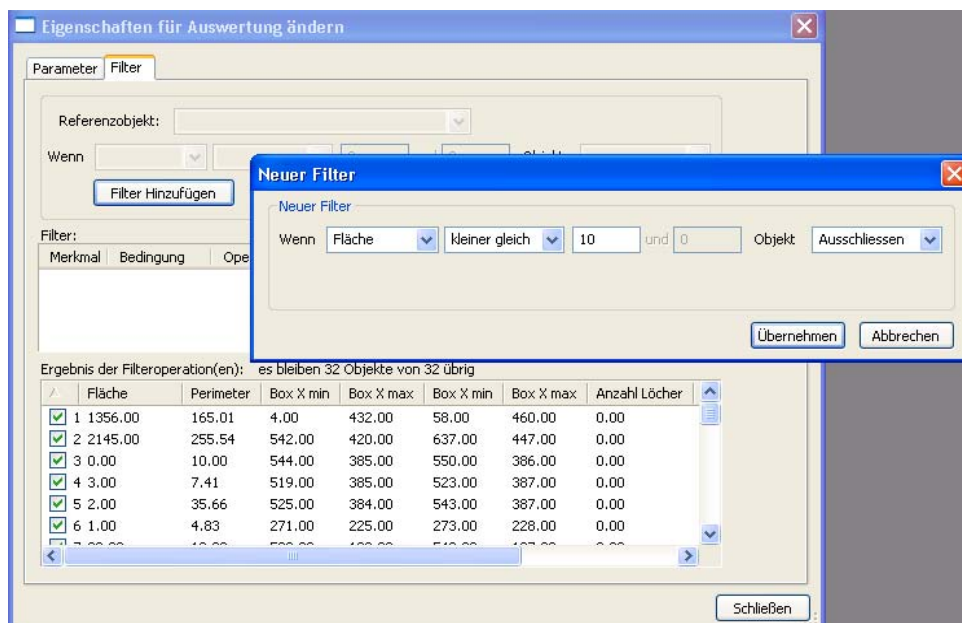


Über den Menüpunkt „Einfügen / Vorverarbeitung“ lässt sich das Histogramm der Graustufenwerte des gesamten Bildes als auch einzelne Bildbereiche darstellen. Ein oder mehrere rechteckige Bereiche (z.B. kranke Ährenbereiche) können mit der Maus in beliebiger Größe im Bild positioniert werden. Zur Findung des Schwellenwertes in den einzelnen Farbkanälen wird die Verteilung der Farbkanäle im Histogramm analysiert.

Größenklassifizierung



Die gefundenen Objekte werden in einer Tabelle nach Fläche und Umfangslänge des Objektes in einem Extrafenster dargestellt.



In dem Dialogfeld „Eigenschaften für Auswertung ändern“ sind die Kriterien für eine Klassenzugehörigkeit veränderbar. Es werden mathematisch logische Operationen angewandt.

Bilder speichern

Wenn Bilder für spätere Analysen gespeichert werden sollen, dann zuerst in das entsprechende Fenster klicken um es zu aktivieren, und anschließend mit der Maus im Menü „Datei“ den Punkt „Bild speichern“ oder „Bilder+Info speichern“ auswählen.

Verzeichnis der Bilder

Bild 1:	Aussaatplan des Feldversuches 2009.	14
Bild 2:	Labormessplatz hyperspektraler Bildscanner oben: Sichtbarer Bereich, unten: Naher Infrarotbereich, mittig: Drehspiegel.....	18
Bild 3:	SAM-Klassifizierung (grün: gesund klassifiziertes Gewebe, rot: krank klassifiziertes Gewebe). Obere Reihe: infizierte Ähren, untere Reihe: Kontrolle (dai: days after inoculation).	20
Bild 4:	Bonitierter Befall (blaue Linie) und mittels ENVI klassifizierter Befall (rote Balken: krank klassifizierte Pixelanteile, gelbe Balken: unklassifizierte Pixelanteile, Mittelwert aus 6 Ähren).	21
Bild 5:	Spektren gesunder (oben) und kranker (unten) Gewebebereiche.	22
Bild 6:	Mittlere Spektren gesunder (grüne Linie) und kranker Gewebereiche (rote Linie) sowie des roten Myzelbelages an der Ährchenoberfläche (graue Linie).	22
Bild 7:	Mittels PCA ermittelte Wellenlängenbereiche zur Unterscheidung kranker und gesunder Ährenbereiche und mittlere Spektren aus Bild 6	23
Bild 8:	Diskriminanzanalyse (292 Spektren kranker Gewebebereiche, 80 Spektren gesunder Gewebebereiche).	24
Bild 9:	Chlorophyllfluoreszenz einer schwach und stark infizierten Ähre.	25
Bild 10a:	Pixelverteilung der photochemischen Effizienz (F_v/F_m) schwach befallener (2%) Weizenähren.....	25
Bild 10b:	Pixelverteilung der photochemischen Effizienz (F_v/F_m) stark befallener (50%) Weizenähren.....	26
Bild 11:	Kumulativer Anteil von F_v/F_m -Werten (%) kranker Ähren zur Differenzierung des Befallsgrades.....	26
Bild 12:	Beziehung zwischen mittlerem kumulativem Anteil der F_v/F_m -Werte bei 0,3 und mittlerem Befallsgrad (15 Ähren, 3 Messtermine, Messwerte gewichtet nach WALTHER <i>et al.</i> 2000).	27
Bild 13:	Kumulativer Anteil von F_v/F_m bei gesunden (schwarze Linie) und kranken Ährenbereichen (grüne Linie) und geschätzter Befallsgrad (in %, rote Linie) bei schwach (A) und stark befallenen Ähren (B).....	28
Bild 14:	Kornmassen mit Konfidenzintervall in drei Befallsklassen (0-5%, 5-10%, 20-30%) und der Kontrolle (8,25-9,25% Kornfeuchte).	29
Bild 15:	Anteil tauber Ährchen in drei Befallsklassen (0-5%, 5-10%, 20-30%) und der Kontrolle.	30
Bild 16:	Farbbild der 8 Ähren in den hyperspektralen Bildaufnahmen von links: - infiziert Sorte 14, 4. Wiederholung - infiziert Sorte 13, 3. Wiederholung - Kontrolle Sorte 14, 2. Wiederholung - Kontrolle Sorte 14, 1. Wiederholung - infiziert Sorte 13, 4. Wiederholung - infiziert Sorte 13, 3. Wiederholung - Kontrolle Sorte 13, 2. Wiederholung - Kontrolle Sorte 13, 1. Wiederholung.	31
Bild 17:	Spektren kranker (infizierte Ähren) und gesunder (Kontrollähren) Regionen im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm.	32
Bild 18:	Spektren kranker (infizierte Ähren) und gesunder (Kontrollähren) Regionen im Wellenlängenbereich zwischen 950 und 1650 nm.	32

Bild 19:	Klassifizierung in krank (rot), gesund (grün) und unklassifiziert (schwarz) anhand der Spektren im sichtbaren Bereich.....	33
Bild 20:	Klassifizierung in krank (rot), gesund (grün) und unklassifiziert (schwarz) anhand der Spektren im Nahen Infrarot Bereich.	33
Bild 21:	Multispektralkamera im Schutzgehäuse an einem flexibel verstellbaren Kameraträger für Versuche in Praxisflächen.	35
Bild 22:	Drei abgestorbene Ähren (<i>Fusarium</i> -infizierte Laborpflanzen) im Winterweizenfeld (RGB-Bild).	36
Bild 23:	Binärbild des NDVI von Bild 22 (links) und nach Anwendung der Methoden Close und Open (rechts).....	36
Bild 24:	Winterweizenbestand am 22.6.2007 mit natürlichem <i>Fusarium</i> -Befall (RGB-Bild).	37
Bild 25:	Falschfarbenbild aus Infrarot, Rot und Grün nach Farbanpassung mit Photo Paint (links), Binärbild des NDVI und nach Anwendung des bimorphologischen Filters (rechts).	38
Bild 26:	Agarplattentest mit Körnern der Stichprobenpunkte 1 bis 6 (natürlicher <i>Fusarium</i> -Befall, Winterweizenfeld der Agrargenossenschaft Dabrun e.G.).....	39
Bild 27:	Mobiles Messwerterfassungssystem, Thermal-, Multispektral-, und Farbbildindustriekamera (von links) an einer höhen- und winkelverstellbaren Halterung auf einem Hege-Geräteträger.	40
Bild 28:	Einsatz des Flächenmessgestells in den Freilandversuchen.	40
Bild 29:	RGB-Bild mit Partieller Taubährigkeit einer schwach (links) und stark (rechts) anfälligen Winterweizensorte. Darunter Binärbilder derselben Sorte generiert aus dem NDVI.	41
Bild 30:	Scatterplot zwischen kameradetektiertem Krankheitsbefall (%) und visuell eingeschätzter Symptomstärke (Aufnahmen und Bonituren vom 14.07.2008).....	42
Bild 31:	Bildanalyse einer schwach infizierten (Befallsgrad 10%) und stark infizierten Ähre (Befallsgrad 60%) unter Freilandbedingungen im Feldbestand.	43
Bild 32:	Differenzierung des Befallsgrades durch den kumulativen Anteil von F_v/F_m (als Mittelwerte; $n = 3-9$).	43
Bild 33:	Scatterplot zwischen dem kumulativen Anteil von F_v/F_m und dem bonitierten Befallsgrad (leere blaue Kreise: 23.06.09, rote Dreiecke: 24.06.09, gefüllte Symbole kennzeichnen die Ausreißer mit 30% Befallsgrad).....	44
Bild 34:	Farbbildaufnahmen der <i>Fusarium</i> -Symptome an Weizenähren, links: gering anfällige Sorte (Parzelle 2.4), rechts hoch anfällige Sorte (Parzelle 1.4) am 18.06.2009.....	45
Bild 35:	Binärbild des NDVI nach Grenzwertsetzung „minimale Fläche“ der Sorten von Bild 34 , links: gering anfällige Sorte (Parzelle 2.4), rechts hoch anfällige Sorte (Parzelle 1.4).....	45
Bild 36:	Binärbild nach Setzen der unteren und oberen Schwelle der Graustufenwerte im R, G, B-Farbkanal von kranken Ährenregionen der Sorten aus Bild 34 , links: gering anfällige Sorte (Parzelle 2.4), rechts hoch anfällige Sorte (Parzelle 1.4), Aufnahme am 26.06.2009.	47
Bild 37:	Box-Whisker-Plots (je $N = 30$) von Tausendkorn- (TKG) und Hektolitergewicht (HLG) getrennt nach Kontrollparzellen und infizierten Parzellen.....	51

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Reifegruppe und <i>Fusarium</i> -Anfälligkeit der 15 angebauten Winterweizensorten.....	15
Tabelle 2: Termine der Maßnahmen des Feldversuches.....	16
Tabelle 3: DON-Gehalte der infizierten und Kontrollpflanzen (Kontrolle 2 Ausfall wegen Mehltau).	30
Tabelle 4: Detektierte Anzahl mit <i>Fusarium</i> spp. befallener Ähren in einem Bildausschnitt von 0,80 m ²	38
Tabelle 5: Prozentualer Ährenanteil (visuell und kameragestützt ermittelt) mit <i>Fusarium</i> -Symptomen (N = 20) in Kontrollparzellen der 1. und 2. Wiederholung.	46
Tabelle 6: Befallene Ährenfläche und Anzahl befallener Ähren (N = 20) in Klammern dahinter, visuell und kameragestützt ermittelt in Kontrollparzellen der 1. und 2. Wiederholung am 26.06.2009, Angaben in %.....	48
Tabelle 7: Befallene Ährenfläche und Anzahl befallener Ähren (N = 20) in Klammern dahinter, visuell und kameragestützt ermittelt in Kontrollparzellen der 1. und 2. Wiederholung am 02.07. bzw. 01.07.2009, Angaben in %.....	49
Tabelle 8: Ergebnisse des ELISA-Testes hinsichtlich DON und ZEA-Gehalt der Körner der Sorten 1 bis 15 aus Wiederholung 1 und 3.	50

Indikatoren und Sensortechnik zur Erkennung von Mykotoxinbildnern in der Getreideaufbereitung

*Indicators and sensor technology for the identification of mycotoxine producing fungi in
the processing of grain*

Verbundprojekt

**Erschließung von Nachhaltigkeitspotentialen durch Nutzung innovativer
Sensortechnologien und ganzheitlicher Bewertungsmodelle in der Produk-
tionskette von pflanzlichen Lebensmitteln**

*Exploration of sustainability potentials by use of sensor-based technologies and inte-
grated assessment models in the production chain of plant related food*

Projektleitung: Christine Idler

Beteiligte Institutionen

Leibniz-Institut für Agrartechnik
Potsdam-Bornim e.V.:

Michaela Ditz, Veronika Egert,
Christine Idler, Andrea Jonitz

Universität Potsdam:

Hans-Gerd Löhmannsröben,
Michael Kumke, Claudia Rasch

Fa. Airsense Analytics:

Andreas Walte, Kestin Briese,
Wolf Münchmeyer

Fa. Optimare Analytik GmbH & Co. KG:

Robert Laudien, Frank Lewitzka

Indikatoren und Sensortechnik zur Erkennung von Mykotoxinbildnern in der Getreideaufbereitung

Michaela Ditz, Veronika Egert, Christine Idler, Frank Lewitzka, Michael Kumke, Claudia Rasch, Andreas Walte

1 Aufgabenstellung

Schimmelpilze und ihre Toxine können die Qualität von Lebens- und Futtermitteln stark beeinträchtigen und stellen ein gesundheitliches Risiko für Pflanzen, Tiere und den Menschen dar. Mykotoxinkontaminationen von Lebens- und Futtermitteln sind ein weltweites Problem. Etwa 20% der Cerealienenernte der EU enthalten messbare Mengen von Mykotoxinen. Nach Schätzungen der FAO sind bis zu 25% der Weltproduktion von Nahrungsmitteln mit Mykotoxinen kontaminiert.

Bei Getreide sind vor allem in den Nacherntebereichen Lagerung, Aufbereitung und Verarbeitung häufig belastete Partien zu finden. Aber auch in den Feldbeständen können sowohl regional als auch zeitlich sehr unterschiedliche Vorkommen an Feldpilzen und ihren Mykotoxinen registriert werden. Der Befall der Pflanzen wird im Wesentlichen von Temperatur und Niederschlägen beeinflusst; besonders infektionsanfällig sind die Pflanzen in der Blühphase. Neben Klima- und Witterungsfaktoren beeinflussen jedoch auch agrotechnische Maßnahmen wie Bodenbearbeitung, Fruchtfolge, Düngung, Pflanzenschutzmaßnahmen und die Sortenwahl die Toxinbildung.

Ziel ist die Identifizierung von mit Feld- oder Lagerpilzen oder mit ihren Toxinen belasteten Getreidepartien. Dazu sollen Sensoren zur Geruchsmustererkennung entwickelt sowie die Nutzung spektroskopischer Eigenschaften von Schimmelpilzen bzw. Mykotoxinen geprüft werden. Dabei sollen sowohl die Eigenfluoreszenz als auch das Reflexions- und Absorptionsverhalten untersucht werden. Die Verfahren der Nah-Infrarot-Spektroskopie (NIRS), der laser-induzierten Fluoreszenzspektroskopie (LIFS) sowie der Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS) sollen hinsichtlich ihrer Eignung bewertet werden. Die routinemäßige Überprüfung des Pilz- und Toxinbefalls soll mit labormäßigen Standardmethoden erfolgen.

Darüber hinaus sind umfangreiche Grundlagenuntersuchungen und anschließende Entwicklungs- und Erprobungsphasen mit folgenden Schwerpunkten vorgesehen:

- Voruntersuchungen zur Auswahl geeigneter Standardsysteme, Auswahl geeigneter Sensoren bzw. Detektoren, Auswahl der Sensoren nach Aspekten der Sensitivität, Selektivität und Schnelligkeit, Bewertung der Reproduzierbarkeit und Korrelation zwischen den Ergebnissen
- Entwicklung eines Labormusters (Gas-Sensorarray, Schnittstellen, spezifische Software) für Untersuchungen an künstlich inokulierten und natürlich belasteten Proben sowie für Untersuchungen im Gutstrom

- Untersuchungen zur Anpassung und Optimierung des Labormusters, Lösungen zur Kalibrierung und Signalauswertung.

Erreicht werden sollen die Ziele auf Basis von Modell- und Pilotversuchen unter Anwendung etablierter Methoden; das Projekt beinhaltet somit mehrere Schwerpunkte:

- Bereitstellung von künstlich und natürlich mit Schimmelpilzen bzw. und/oder Mykotoxinen kontaminiertem Getreide mit unterschiedlichen Feuchtegehalten
- Nachweis der flüchtigen Stoffwechselprodukte, die beim Wachstum von Schimmelpilzen und z.T. bei der Bildung von Mykotoxinen entstehen mittels unterschiedlicher Gassensorenarraysystemen („elektronischen Nasen“ auf Basis von Metalloxidsensoren), Gefahrstoffdetektorenarrays (auf Basis eines Ionenmobilitätsspektrometers, einem Photoionisationsdetektor, einer elektro-chemischen Zelle und Metalloxidsensoren) der Firma Airsense Analytics GmbH
- Erkundung der spektroskopischen Eigenschaften ausgewählter Schimmelpilze und Mykotoxine (Eigenfluoreszenz, Reflexions-, Absorptionsverhalten).

Daraus lassen sich für das Vorhaben folgende wissenschaftlich-technischen Arbeitsziele formulieren:

- Künstliche Inokulation von Getreideproben: einzelne Schimmelpilze, Kombinationen von Feld- und Lagerpilzen, relevante Mykotoxine
- Sammlung natürlich mit Schimmelpilzen und Mykotoxinen belasteten Getreideproben Einsatz von Standard Sensor-Array Systemen zur Analyse künstlich und natürlich kontaminierter Getreideproben sowie von Reinsubstanzen
- Entwicklung eines Labormusters für Untersuchungen an künstlich inokulierten und natürlich belasteten Proben sowie für Untersuchungen im Gutstrom
- Aufbau eines Versuchsstandes für systematische Messungen der spektralen Charakteristik von künstlich und natürlich kontaminierten Getreideproben unterschiedlicher Herkünfte, Erntejahre, Belastungen, Lagerdauer sowie Reinsubstanzen
- Entwicklung eines Labormessplatzes für LIF-Untersuchungen, bestehend aus zu optimierendem Strahlengang in Anregung und Detektion, gepulsten Laserlichtquellen und zeitaufgelöster Detektion zur Unterdrückung von Hintergrundsignalen
- Entwicklung und Optimierung eines Labormessplatzes zur Untersuchungen des Luft-Staub-Gemischen mittels Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)
- Bestimmung der Charakteristika der Methoden hinsichtlich orts aufgelöster Messungen in Getreide im Labor (Bandfördereinrichtung) sowie am Versuchssilo
- Erkenntnisse über die Möglichkeiten der erfolgreichen Entwicklung praxisverwertbarer Sensorenkombinationen für Getreide und andere relevante Güter für das gezielte und dokumentierte Ausschleusen von mit Schimmelpilzen oder ihren Toxinen belasteten Partien.

2 Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die Belastung von Getreide durch Feldpilze führt in Deutschland regelmäßig zur Beanstandung von Futtermittelproben bezüglich ihrer Toxinbelastung. Beispielsweise wurden in Bayern im Erntejahr 2001 bedenkliche Deoxynivalenol (DON)-Gehalte ($>0,5$ mg/kg) in 67% der Mais-, 32% der Hafer-, 22% der Weizen- und in 10% der Mischfutterproben gefunden. Bedenkliche Zearalenongehalte ($>0,1$ mg/kg) wurden in 13% der Mais-, 5% der Triticale- und 3% der Weizenproben festgestellt. Im Erntejahr 2000 lag der DON-Gehalt bei 21% der Weizen-, 16% der Triticale- und 7% der Futtermischungen über dem (damaligen) Orientierungswert von 1,0 mg/kg Futter (NIEMEYER & RATTENBERGER 2001, 2002).

Die routinemäßige Überprüfung des Pilz- und Toxinbefalls soll mit labormäßigen Standardmethoden erfolgen. Ein sehr guter Überblick über aktuelle Nachweisverfahren von Mykotoxinen wird bei Magan und Olsen gegeben. Die klassischen Verfahren eignen sich jedoch nicht für eine schnelle vor Ort Analytik.

Im Projekt sollen Grundlagen für eine Echtzeitsensorik zur Bestimmung, Steuerung und Regelung der Produktqualität im Nacherntebereich verschiedener Produktlinien von Getreide entwickelt werden.

Eine Möglichkeit ist die Untersuchung der Oberflächen der Getreidekörner durch spektroskopische Verfahren. Diese werden von den Projektpartnern der Universität Potsdam und der Fa. Optimare Analytik GmbH & Co KG untersucht.

Eine andere Möglichkeit ist die Untersuchung der gasförmigen Verbindungen, wie z.B. der Stoffwechselprodukte bei Anwesenheit von mykotoxinbildenden Schimmelpilzen. Diese Möglichkeit ist von der Fa. Airsense Analytics und später auch von der Fa. Optimare Analytik GmbH & Co. KG verfolgt worden. Ein schneller Nachweis der gasförmigen Verbindungen kann mit Anordnungen von unterschiedlichen Gassensoren erfolgen.

Solche Gassensorenarrays, welche gekoppelt mit Mustererkennungssoftware auch elektronische Nasen genannt werden, sind erstmals in den 80er Jahren beschrieben worden. Als Gassensoren werden Schwingquarze (quartz microbalance monitor QCM, surface acoustic wave SAW) oder auch Halbleitersensoren verwendet (NAGLE *et al.* 1998). Als Halbleiter werden Metalloxidsensoren wie auch organische Polymere eingesetzt.

Metalloxidsensoren sind die einzigen Sensoren, die bei Temperaturen über 200°C betrieben werden. Es sind bisher unterschiedliche Metalloxide, wie z.B. Zinn-, Zink-, Wolfram- und Titanoxide eingesetzt worden.

Das Messsystem PEN3 von Airsense Analytics GmbH ist standardmäßig mit 10 unterschiedlichen Metalloxidsensoren bestückt und verfügt über spezielle Probenahmeverfahren, wie z. B. die integrierte Verdünnungseinheit oder die optionale Anreicherungs- und Thermodesorptionseinheit.

Airsense Analytics GmbH verfügt neben den Gassensorenarrays für Laboranwendungen auch über Messsysteme, die für die Prozesskontrolle geeignet sind, z.B. das Keg-Control System, bei dem im 5-Sekunden Takt nach Kontaminationen in recycelten Bierfässern gesucht wird. Zusätzlich gibt es Systeme auf der Basis von heterogenen Sensorarrays (GDA), bei denen durch Kombination von Detektoren unterschiedlicher Funktionsweise die Selektivität für bestimmte Anwendungen verbessert wird.

Gegenwärtig sind ca. 200 MVOC (microbial volatile organic compounds) identifiziert worden. Ihre Bildung ist abhängig von verschiedenen Bedingungen: von der Temperatur, dem Nährboden bzw. dem Substrat und dem Alter der Kulturen. Einige MVOC sind stammspezifisch, andere gattungsspezifisch.

Bei OLSSON *et al.* (2002) ist der Ansatz untersucht worden, ob flüchtige Produkte des Stoffwechsels von Pilzen zum Nachweis von Mykotoxinen geeignet sind. Es wurden u.a. die flüchtigen Stoffwechselprodukte analysiert, unter Verwendung von Gassensorenarrays sowie der Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Proben ohne Fehlgerüche hatten keine nachweisbaren Ochratoxin A Gehalte (OTA) und einen durchschnittlichen DON-Gehalt von 16 µg/kg. Proben mit Fehlgerüchen wiesen im Durchschnitt OTA-Gehalte von 76 µg/kg und DON-Gehalte von 69 µg/kg auf. Es war möglich, die Proben am vorgegebenen Grenzwert von 5 µg/kg unter Anwendung statistischer Methoden zu klassifizieren. Proben mit OTA-Gehalten über 5 µg/kg wiesen höhere Konzentrationen von Ketonen (*2-hexanone*, *3-octanone*) auf. Mit einem GC-MS System wurde bei der Klassifizierung nach OTA-Konzentrationen eine höhere Genauigkeit (3 Fehlklassierungen von 37) als mit dem Sensorarraysystem (7 Fehlklassierungen von 37) erreicht. Es wurde keine Korrelation zwischen Fehlgeruch und OTA-Gehalten festgestellt, da Proben mit ausgeprägten oder starken Fehlgerüchen OTA-Gehalte sowohl unter als auch über 5 µg/kg aufwiesen.

In SCHNÜRER *et al.* (1999) sind weitere umfangreiche Analysen zur Zusammensetzung der flüchtigen Komponenten des primären und sekundären Stoffwechsels von *Aspergillus*, *Fusarium*, and *Penicillium* genannt, die zur ihrer Erkennung mit Sensorarraysystemen verwendet werden können. Verbreitete flüchtige Substanzen sind *2-methyl-1-propanol*, *3-methyl-1-butanol*, *1-octen-3-ol*, *3-octanone*, *3-methylfuran* und *ethyl acetate* sowie die übel riechenden Substanzen *2-methyl-isoborneol* und *geosmin*. Flüchtige *sesquiterpene* können zur taxonomischen Klassifizierung und Artenerkennung von *Penicillium* ebenso herangezogen.

3 Ergebnisse

3.1 Bereitstellung von Probenmaterial

(Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.)

Für die spektroskopischen und gassensorischen Untersuchungen wurden den Projektpartnern verschiedene Roggen- und Weizenproben zur Verfügung gestellt. Das Getrei-

de wurde in Form von unbehandelten, sterilisierten, wiederbefeuchteten sowie künstlich inokulierten Körnern bereit gestellt. In einigen Jahren war es auch möglich, natürlich kontaminiertes Getreide in die Untersuchungen einzubeziehen.

3.1.1 Auswahl und Charakterisierung des Getreides

Für die Versuche standen Roggen und Weizen, bezogen von der Saatgutfirma S.G.L. GmbH Alttrebbin-Altlewin, zur Verfügung.

Roggen wurde zunächst aufgrund der regionalen Anbaustrategien ausgewählt. Im Verlauf der Untersuchungen erwiesen sich allerdings die Inhomogenität und starke Variabilität in Form, Farbe und Größe der Körner des Getreides als problematisch vor allem für die spektroskopischen Modelluntersuchungen (**Bild 1**).



Bild 1: Variabilität des Roggens in Korngröße, Kornform und Kornfarbe.

Bei dem von der Saatgutfirma bezogenen Roggen handelte es sich um völlig unaufbereitetes Material. Das Erscheinungsbild des Probenmaterials war entsprechend inhomogen und es wurde ein hoher Besatz mit zusätzlichen Bestandteilen der Proben vorgefunden. Fallweise bestand das Untersuchungsmaterial sogar aus unterschiedlichen Roggensorten, die sich in der Gestalt ihrer Karyopsen erheblich unterschieden. Darüber hinaus wurden hohe Anteile an kleinem Schmachtkorn, Spreu und Bruch in den Proben, ebenso wie Unkrautsamen gefunden.

Die Bestimmung der unerwünschten Bestandteile im Untersuchungsmaterial erfolgte nach der Referenzmethode der EU-Verordnung 824/2000, Anhang III über Siebung und Selektion. Im Einzelnen wurden in den untersuchten Proben im Mittel folgende Verunreinigungen ermittelt: 4,3% Bruchkorn, 0,1% Verunreinigungen, 1,0% Achänen mit Keimverfärbungen, 1,8% anderes Getreide (meist Weizen), 0,1% Mutterkorn, 3,6% Schmachtkorn und 0,3% sonstige Arten. Somit bestand das Untersuchungsmaterial aus 88,70% einwandfreiem Grundgetreide (DOMSCH 1998). Als andere Arten finden sich vornehmlich Samen von *Vicia spp.*, *Raphanus raphanistrum* und *Centaurea cyanus*. Grassamen wie *Elymus repens* und *Bromus spp.* sowie *Galium*, *Polygonum* und weitere Arten können als typischer Unkrautbesatz einer Getreideprobe angesehen werden. Damit liegt der Besatz des Untersuchungsmaterials über dem erlaubten Prozentanteil

von insgesamt 5%, ebenso sind die Höchstmengen für die Komponenten Schwarzbesatz (0,5%), Kornbesatz (1,5%) und Bruchkorn (2%) deutlich überschritten. Da es sich um Rohware handelt, wird die reguläre Aufbereitung mittels Sieben, Sichten und weiteren Schritten vor dem Vermahlen den Roggen auf eine EU-konforme Qualitätsstufe bringen.

Weizen stellte als Untersuchungsmaterial durch die Homogenität im Korn und die bereits vorliegenden Erfahrungswerte im Bereich der Anzucht von Schimmelpilzen sowie im Mykotoxinbereich eine Alternative dar. Eingesetzt wurde gereinigter E-Weizen der Sorte CAPO. Aufgrund des hohen Grades der Reinigung wurde von einer Besatzanalyse für den Weizen abgesehen.

Die Angaben zu den Inhaltsstoffen und dem Feuchtegehalt des Getreides, sowohl Weizen wie auch Roggen, sind in **Tabelle 1** zusammengestellt.

Tabelle 1: Inhaltsstoffe der verwendeten Getreidearten.

Parameter Dimension	Trockenmasse % FM	Feuchtgehalt %	Stärke % TM	Rohprotein % TM	Rohasche % TM
Roggen	89,65	10,35	57,94	11,26	1,95
Weizen	87,81	12,19	60,20	18,69	1,86
Angewandte Methode	VDLUFA MB. Bd.3, Kap. 3.1		VDLUFA MB. Bd.3, Kap. 7.21.1	VDLUFA MB. Bd.3, Kap. 4.1.2	VDLUFA MB. Bd.3, Kap. 8.1

Triticale

Triticaleproben wurden nur in sehr geringer Anzahl in die Untersuchungen mit einbezogen. Dies waren 20 Proben aus einem Vorerntemonitoring 2009 des Landes Brandenburg.

3.1.2 Natürlich kontaminiertes Getreide

Im Projektzeitraum wurden aus unterschiedlichen Quellen natürlich kontaminierte Getreidepartien bezogen und für Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Solche Getreideproben wurden vom Zentrum für Agrarlandschaftsforschung Müncheberg e.V. (ZALF) und vom Institut für Getreideverarbeitung Nuthetal (IGV) zur Verfügung gestellt (**Tabelle 2**). Desweiteren stammten Proben aus Erhebungen vor der Ernte des Landes Brandenburg. Im Jahr 2008 wurden Ernte- und Lagerproben aus zwei Agarbetrieben in die Untersuchungen einbezogen. Die Proben wurden auf die Gehalte an den Fusarientoxinen Deoxynivalenol (DON) und Zearalenon (ZEA) untersucht, die Lagerproben zusätzlich auf Ochratoxin A (OTA).

Nach der Verordnung (EG) Nr. 856/2005 gelten die Höchstmengen für die *Fusarium*-Toxine DON von 1250 µg/kg und ZEA von 100 µg/kg für unverarbeitetes Getreide mit Ausnahme von Mais. Der Grenzwert für OTA beträgt 5 µg/kg (EG Nr. 472/2002).

Die natürlich kontaminierten Proben wiesen Gehalte unter und über den geltenden Höchstmengen auf. Insgesamt wurden 166 Proben gefunden, die unterhalb der DON-Nachweisgrenze lagen, 11 Proben im Bereich des Grenzwertes und 52 Proben, die den Grenzwert deutlich überstiegen.

Die Mykotoxinkonzentrationen der untersuchten Proben auf ihren ZEA-Gehalt ergaben bei 48 Proben einen Wert unterhalb und bei 17 einen Wert oberhalb des Grenzwertes von 100 µg/kg (EG Nr. 856/2005).

Bei der Bestimmung des Ochratoxingehaltes wurden 35 Proben mit Gehalten unterhalb des Grenzwertes von 5 µg/kg ermittelt (EG Nr. 472/2002). Natürlich kontaminierte Proben mit OTA-Gehalten oberhalb des Grenzwertes standen nicht zur Verfügung.

Tabelle 2: Mykotoxingehalte natürlich kontaminierter Getreideproben verschiedener Herkünfte.

Herkunft	Probenanzahl	Getreideart	Deoxynivalenol in µg / kg	Zearalenon in µg / kg	Ochratoxin A in µg / kg
ZALF, 2006	24	Weizen	< NWG – 1.884	< NWG	n.u.
IGV Nuthetal, 2007	46	Weizen	< NWG – 33.000	n.u.	n.u.
ZALF, 2007	30	Weizen	< NWG – 20.000	<NWG - 740	n.u.
ZALF, 2007	15	Weizen	< NWG – 5.028	< NWG – 387	n.u.
ZALF, 2008	31	Weizen	< NWG – 326	< NWG	n.u.
Ernteproben, 2008	55	Roggen	< NWG	n.u.	n.u.
Ernteproben, 2008	23	Weizen	< NWG	n.u.	n.u.
Ernteproben, 2008	64	Triticale	< NWG	n.u.	n.u.
Lagerproben, 2008	19	Roggen	< NWG	n.u.	0 – 3,4
Lagerproben, 2008	15	Weizen	< NWG	n.u.	0 – 1,9
Lagerproben, 2008	15	Triticale	< NWG	n.u.	0 – 1,3
IGV Nuthetal, 2009	47	Weizen	< NWG – 2.300	n.u.	n.u.
Vorerntemonitoring Brandenburg 2009	20	Triticale	< NWG – 8.900	< NWG - 147	n.u.

n.u. nicht untersucht

Nach den Verordnungen EG Nr. 856/2005 und EG Nr. 472/2002 gelten für unverarbeitetes Getreide mit Ausnahme von Mais folgende Höchstmengen: DON: 1250 µg/kg, ZEA: 100 µg/kg, OTA: 5 µg/kg. Nachweisgrenzen im ELISA-Test: DON: 0,2 ppm, ZEA: 41 ppb, OTA: 1 ppb.

3.1.3 Infektion mit Pilzstämmen

Bei dem für die Untersuchungen eingesetzten Getreide handelte es sich um unbehandeltes Ernte- bzw. Lagergut, das eine natürliche Mikroflora aufwies. Für die Durchführung der Arbeiten war es daher von großer Bedeutung, eine Sterilisation des Getreides durchzuführen, um dann eine gezielte Beimpfung mit den Schimmelpilzen vornehmen zu können.

Zur Sterilisation stehen prinzipiell verschiedene Methoden zur Auswahl. Zum einen die chemische Desinfektion mit Natriumhypochloritlösung, zum anderen physikalische Verfahren, wie die Sterilisation in strömendem Dampf, das Autoklavieren, Mikrowellenbehandlung, Bestrahlung mit γ -Strahlen oder Elektronenbeizung.

Die chemische Desinfektion beseitigt nur die äußere Flora, so dass die im Innern des Kornes lebenden Mikroorganismen unter günstigen Bedingungen auskeimen können. Es wurde deshalb auf die Anwendung dieser Methode verzichtet.

Von den verschiedenen physikalischen Möglichkeiten zur Sterilisierung des Getreides, wie Sterilisation in strömendem Dampf, Dampfdrucksterilisation, Mikrowellenbehandlung und Bestrahlung mit γ -Strahlen, erwies sich die Methode der γ -Bestrahlung als die günstigste Variante. Die Firma Gamma-Service Recycling GmbH, Radeberg, sterilisierte Getreide durch Strahlungsdosen im Bereich 7,2-7,8 kGy, 26,6-28,6 kGy und 56,1-60,2 kGy. Durch alle drei Bestrahlungsmengen konnte steriles Getreide erzeugt werden.

Die Messungen mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie, Reflexions-Spektroskopie und laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) an der Universität Potsdam oder die gassensorischen Messungen von AIRSENSE Analytics GmbH wurden dadurch nicht beeinträchtigt. Für weitere Versuche wurde ausschließlich die Strahlendosis von 7,2-7,8 kGy angewandt. Dabei handelt es sich um eine mittlere Strahlendosis, die ausreicht, um die meisten Mikroorganismen abzutöten oder ein Wachstum zu unterdrücken. Die Bestrahlung von Lebensmitteln bis zu einer Dosis von 10 kGy stellt laut eines Expertengutachtens zur Lebensmittelsicherheit der Universität Wien kein toxikologisches Risiko dar (IFEW 1999). Unterschiedliche Mengen von Roggen und Weizen, unterverpackt zu 100 g, wurden γ -sterilisiert und bis zum Verbrauch bei 4°C gelagert.

Für ihr Wachstum benötigen Pilze hohe Feuchtigkeitsgehalte sowie optimale Temperaturen. Eine geeignete Methode zur Befeuchtung von sterilem Roggen und Weizen wurde erarbeitet.

Zu Beginn des Projektes wurden große Probenmengen mittels Vertikalmischer auf definierte Gutfeuchten eingestellt. Das Verfahren erwies sich als funktionsfähig. Probleme traten jedoch bei der anschließenden Lagerung der relativ großen Mengen des feuchten Getreides auf (**Bild 2** und **3**).



Bild 2: befeuchtete Roggenkörner Gutfeuchte 17%.



Bild 3: Fortgeschrittener Verderb von Roggen-Mycelien an Keimanlagen.

Im Rahmen weiterer Versuche zeigte sich, dass die direkte Befeuchtung von kleinen Getreidemengen (5-8 g) in Petrischalen mit einem Durchmesser von 5,5 cm bzw. Probenflaschen (40 ml Gewindeflasche 95 x 27,5 mm) effizienter war. Die zu befeuchtenden Proben wurden mit der notwendigen Wassermenge 48 h bei 4°C inkubiert. Für weitere Untersuchungen wurden lagertrockene Roggen- und Weizenkörner zeitnah auf Feuchtigkeitsgehalte zwischen 11% und 28% eingestellt.

Im Projektzeitraum wurden den Partnern insgesamt 259 Proben für Untersuchungen von sterilem Weizen und Roggen unterschiedlicher Feuchtegehalte zur Verfügung gestellt.

Für die künstliche Inokulation mit Schimmelpilzen wurde die Stammsammlung des ATB im Projektzeitraum um neue Pilzisolat erwehrt. Derzeit umfasst die Sammlung 45 Schimmelpilzstämme unterschiedlicher Herkunft, die zur Feld- bzw. Lagerflora gehören, und von denen das Toxinbildungsvermögen bekannt ist (**Tabelle 3**).

Tabelle 3: Herkunft der projektbezogenen Schimmelpilzspezies.

Herkunft	Schimmelpilzspezies
Max Rubner Institut (MRI)	<i>Alternaria infectoria</i>
Bundesforschungsinstitut für Ernährung und Lebensmittel, Detmold	<i>Alternaria spec.</i>
Julius Kühn Institut (JKI)	<i>Penicillium verrucosum</i>
Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen	<i>Fusarium graminearum</i>
Institut für Pflanzenschutz in Ackerbau und Grünland	<i>Fusarium graminearum</i>
Universität Hohenheim, Landessaatzuchtanstalt	<i>Fusarium culmorum</i>
	<i>Fusarium graminearum</i>
	<i>Fusarium culmorum</i>

Für weitere Untersuchungen wurden unterschiedlich feuchte Weizen- und Roggenkörner mit verschiedenen Schimmelpilzen aus dem Bereich der Feld- bzw. Lagerflora inokuliert (**Tabelle 4** und **5**). Für Vergleichsuntersuchungen wurden dieselben Spezies auch als Reinkulturen auf Nährmedium angelegt.

Tabelle 4: Schimmelpilzstämmen aus dem Bereich der „Feldflora“ für die künstliche Inokulation von Roggen und Weizen.

Getreideart	Spezies	Getreidefeuchte in %
Roggen	<i>Alternaria spec.</i>	25
Roggen	<i>Fusarium culmorum</i>	11, 21, 25
Roggen	<i>Fusarium graminearum</i>	21, 25
Roggen	<i>Fusarium poae</i>	25
Weizen	<i>Alternaria spec.</i>	25
Weizen	<i>Fusarium culmorum</i>	25
Weizen	<i>Fusarium graminearum</i>	25
Weizen	<i>Fusarium poae</i>	21, 25

Tabelle 5: Schimmelpilzstämmen aus dem Bereich der „Lagerflora“ für die künstliche Inokulation von Roggen und Weizen.

Getreideart	Spezies	Getreidefeuchte in %
Roggen	<i>Aspergillus niger</i>	25
Roggen	<i>Aspergillus versicolor</i>	25
Roggen	<i>Penicillium verrucosum</i>	25
Roggen	<i>Penicillium chrysogenum</i>	25
Weizen	<i>Aspergillus niger</i>	21, 25
Weizen	<i>Aspergillus versicolor</i>	25
Weizen	<i>Penicillium verrucosum</i>	21, 25
Weizen	<i>Penicillium chrysogenum</i>	25

Die Inokulationsansätze für spektroskopische Modelluntersuchungen an der Universität Potsdam erfolgten in Petrischalen (Ø 5,5 cm) (**Bild 4**), für die Untersuchungen des Head-space durch die Fa. Airsense Analytics GmbH in Probenfläschchen (40 ml) (**Bild 5**).

Insgesamt wurden 461 Kornproben sowohl für spektroskopische (217 Proben) als auch für gassensorische (244 Proben) Untersuchungen bereit gestellt.

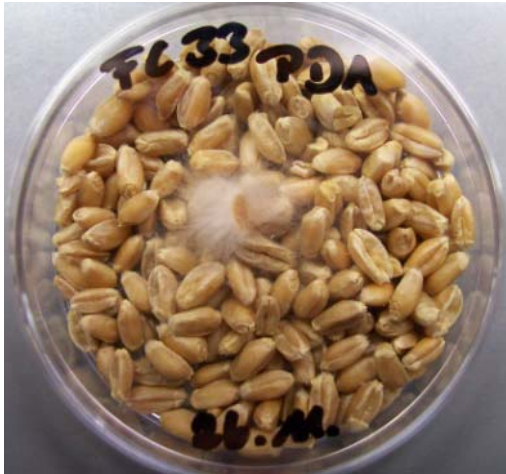


Bild 4: Weizen inokuliert mit *Fusarium culmorum*.



Bild 5: Anzucht von Pilzen zur Untersuchung des Headspace.

Aufgrund von Problemen bei der Anzucht von inokuliertem Getreide in den geschlossenen Penicillien-Flaschen wurden die weiteren Anzuchten in Spezialbeuteln *Full-Gas Microsac* (Fa. SACO₂) vorgenommen (**Bild 6** und **7**). Diese Anzuchtbeutel besitzen ein Filtersystem, das einen Gasaustausch zulässt, einen Flüssigkeitsverlust allerdings verhindert. Das Filtersystem ist zudem für Pilzsporen undurchlässig.



Bild 6: unbehandelter Weizen in einem *Full-Gas Microsac* (Fa. SACO₂).



Bild 7: Weizen inokuliert mit *Penicillium verrucosum* (nach 8d) in einem *Full-Gas Microsac* (Fa. SACO₂).

Das in den Anzuchtbeuteln inokulierte Getreide wies bei 25% Gutfeuchte und 25°C ein gutes Pilzwachstum auf. Durch diese positiven Resultate wurde nach einigen Testversuchen das Filtersystem auch als Verschluss der Probenfläschchen für die Headspace Untersuchungen eingesetzt.

3.1.4 Induzierung der Mykotoxinbildung

Um künstlich eine Mykotoxinbildung im Getreide nach Inokulation von mykotoxinbildenden Pilzen zu induzieren, wurden unterschiedliche Versuchsbedingungen auf ihre Eignung getestet.

Neben der Temperatur haben Wasseraktivität, pH-Wert und chemische Zusammensetzung des Substrates sowie die Zusammensetzung der Atmosphäre und die Jahreszeit Einflüsse auf die Bildung und Ausscheidung von Mykotoxinen durch Schimmelpilze.

Als Wasseraktivität (a_w -Wert) wird der für Organismen verfügbare, ungebundene Wasseranteil verstanden (WEIDENBÖRNER 1998). Er errechnet sich aus dem Verhältnis des Wasserdampfdruckes über dem Substrat zum Wasserdampfdruck über reinem Wasser. Die Wasseraktivität wird von der Temperatur, dem pH-Wert, wesentlicher jedoch von der chemischen Zusammensetzung des Substrates beeinflusst. Ionen und niedermolekulare Verbindungen (z.B. Zucker) haben eine hohe Wasserbindungskraft, wohingegen hochmolekulare Stoffe (z.B. Proteine, Hemicellulosen und Cellulosen) ein sehr geringes Wasserbindungsvermögen haben. Der Zusammenhang zwischen a_w -Wert und der relativen Luftfeuchtigkeit (R.H.), die im Gleichgewicht mit dem Substrat über diesem herrscht, wird von SCOTT (1957) durch folgende Gleichung ausgedrückt: $R.H. (\%) = a_w \cdot 100$.

Sporenkeimung, Mycelwachstum und Mykotoxinbildungen benötigen z.Z. unterschiedliche Wasseraktivitäten bei einzelnen Schimmelpilzen. Unter 17% Wassergehalt (a_w 0,83) werden kaum nennenswerte Mengen an Toxinen gebildet (**Tabelle 6**).

Tabelle 6: a_w -Werte verschiedener Pilzgattungen für Wachstum und Mykotoxinbildung (HOPE *et al.* 2005, PARDO *et al.* 2004, 2005).

Spezies	a_w - Wert Wachstumsoptimum	a_w - Wert Toxinbildung
<i>Fusarium graminearum</i>	0,9 – 0,995	0,95 – 0,995
<i>Fusarium culmorum</i>	0,9 – 0,995	0,8 – 0,85 / > 0,9
<i>Aspergillus sp.</i>	0,77 – 0,78	0,80 – 0,99
<i>Penicillium sp.</i>	0,82	0,83 – 0,99

Die notwendigen a_w -Werte für die Toxinbildung liegen meist deutlich höher als die für das Wachstum der Pilze erforderlichen. Dies gilt insbesondere für Patulin, Penicilliumsäure und Ochratoxin A. Hierfür sind a_w -Werte von 0,90 bis 0,93 notwendig (REIB 1997). Für die Bildung von Zearalenon auf Mais durch *Fusarium graminearum* bei 25°C sind a_w -Werte von mindestens 0,95 notwendig.

Die Messung des a_w -Wertes erfolgt mittels eines Novasina Labmaster der Firma PEDAK meettechnik bv. Soll erreicht werden, dass inokulierte Pilzstämme auf sterilem Weizen Mykotoxine produzieren, dann muss für jeden Stamm zunächst ein Anzuchtregime für den Pilz und anschließend ein Regime für die Mykotoxinproduktion erarbeitet werden. Da diese Prozedere sehr zeitintensiv sind, wurden nur einige Versuchsreihen durchgeführt. Da bisher ausreichend natürlich kontaminiertes Getreide zur Verfügung stand, waren diese aufwendigen Versuche nicht essenziell notwendig.

Für alle Ansätze wurde steriler Weizen auf einen Feuchtegehalt von 25% befeuchtet. Das entspricht einer Wasseraktivität von 0,96-0,99 und liegt damit im Bereich der Mykotoxinbildung durch Schimmelpilze. Die Versuchsansätze unterschieden sich in der Inokulationsform und Inokulationsmenge sowie den Anzuchtgefäßen. Die Inkubation erfolgte über einen Zeitraum von mehreren Wochen bei 25°C. In regelmäßigen Abständen wurden Proben zur Bestimmung des Toxingehaltes mittels kompetitiven Enzymimmunoassays (ELISA) entnommen und analysiert. Die Ergebnisse der ELISA-Tests sind in **Tabelle 7** zusammengefasst.

Die für diese Untersuchungen eingesetzten Isolate zeigten eine hohe Toxinbildungsrate sowohl auf Roggen als auch auf Weizen.

Bereits nach einer Wachstumszeit von wenigen Tagen konnten bei allen inokulierten Varianten sehr hohe Gehalte nachgewiesen werden. Die für die Mykotoxine geltenden EU-Höchstgehalte für unverarbeitetes Getreide ((EG) Nr. 856/2005, (EG) Nr. 472/2002) konnten bei allen Versuchen (Ausnahme: unbeimpfte Kontrolle) bereits nach sieben Tagen deutlich überschritten werden. Die Mykotoxinkonzentrationen erreichten im weiteren Beprobungszeitraum Werte, die zum Teil nur durch Verdünnung der Proben ermittelt werden konnten. Den Partnern wurden zur Vermessung Proben aus diesen Versuchen zur Verfügung gestellt.

Tabelle 7: Mykotoxingehalte nach Inokulation von Getreide mit verschiedenen Schimmelpilzen.

Inokulierter Pilz	Getreideart	Deoxynivalenol in µg / kg	Ochratoxin A in µg / kg
<i>P. verrucosum</i> , ATB-Nr. 280	Weizen	n.u.	6,4 – 70,6
<i>P. verrucosum</i> , ATB-Nr. 280	Weizen	n.u.	36,7 - > NWG
<i>P. verrucosum</i> , ATB-Nr. 280	Roggen	n.u.	3,4 – 55,0
<i>Aspergillus niger</i> , ATB-Nr. 216	Weizen	n.u.	> 77
<i>Aspergillus niger</i> , ATB-Nr. 216	Roggen	n.u.	> 75,6
<i>F. graminearum</i> ATB-Nr. 279	Weizen	3100 - 3800	n.u.
<i>F. graminearum</i> ATB-Nr. 279	Roggen	> 6300 - > 11.000	n.u.
<i>F. culmorum</i> , ATB-Nr. 277	Weizen	3100 – >11.000	n.u.
<i>F. culmorum</i> , ATB-Nr. 277	Roggen	9200 - > 11.000	n.u.

n.u. nicht untersucht

Nach den Verordnungen (EG) Nr. 856/2005 und (EG) Nr. 472/2002 gelten für unverarbeitetes Getreide mit Ausnahme von Mais folgende Höchstmengen: DON: 1250 µg/kg, ZEA: 100 µg/kg, OTA: 5 µg/kg. Nachweisgrenzen im ELISA-Test: DON: 0,2 – 6,3 ppm, ZEA: 41 – 400 ppb, OTA: 1 - 36 ppb

3.1.5 *Mykotoxinbestimmung*

Schimmelpilze können ein breites Spektrum an Mykotoxinen bilden. Die giftigen Substanzen der filamentösen Pilze sind sekundäre Stoffwechselprodukte, die sowohl gegen Pflanzen, Tiere und Menschen als auch gegen Mikroorganismen wirken können. Unter natürlichen Bedingungen bilden Schimmelpilze oft mehrere Mykotoxine und zahlreiche Derivate (BISCHOFF 1998). Die Vertreter der Gattung *Fusarium* sind in der Lage, eine Vielzahl verschiedener toxischer Sekundärmetabolite, die zu unterschiedlichen chemischen Stoffklassen gehören, zu bilden. Zu den wichtigsten Mykotoxinen der Gattung zählen die Trichothecene, das ZEA, sowie die Fumonisine und das Moniliformin (MEIER 2003). Ochratoxin A (OTA) ist ein sekundäres Stoffwechselprodukt von Stämmen der Lagerpilz-Gattungen *Aspergillus* und *Penicillium*. Bei einem *Fusarium*-Befall werden DON und ZEA bereits auf dem Feld gebildet und verbleiben auch nach der Ernte im Korn. OTA kann zusätzlich im Erntegut durch Lagerpilze gebildet werden und somit die Belastung mit Mykotoxinen während der Lagerung erhöhen.

Die Bestimmung der Toxine DON, ZEA und OTA, erfolgt am ATB durch kommerziell erhältliche kompetitive Enzymimmunoassays (ELISA) der Fa. r-Biopharm. Es handelt sich hierbei um ein immunologisches Nachweisverfahren, das auf einer enzymatischen Farbreaktion beruht. Dieses Nachweisprinzip ist gegenüber einer Bestimmung mittels HPLC deutlich preiswerter, jedoch auch ungenauer. Die Genauigkeit der ELISA-Tests ist jedoch für unsere Untersuchungen ausreichend. Ergebnisse ausgewählter Einzelproben werden zusätzlich mittels HPLC überprüft.

Mit einer GRINDOMIX Mühle der Fa. Retsch (GM200) werden die Getreideproben bei 10000 rpm für 25 sec vermahlen. Die Probenvorbereitung (Ausmahlgrad der Getreidekörner) konnte durch die Anschaffung und Nutzung einer Ultra-Zentrifugalmühle der Fa. Retsch entscheidend verbessert werden. 5 g der Probe werden für die Mykotoxinbestimmung eingesetzt. Die Aufarbeitung der Probe erfolgt danach entsprechend der Angaben des Herstellers. Die Nachweisgrenzen der Test-Kits lagen beim Test für Deoxynivalenol zwischen < 200 µg/kg und 6.300 µg/kg. Bei Zearalenon erfolgt die Auswertung im Bereich zwischen 41-400 µg/kg. Bei Ochratoxin A werden Nachweisgrenzen zwischen 1-36 µg/kg vom Hersteller angegeben.

3.2 Untersuchungen mit spektroskopischen Methoden

Universität Potsdam, Institut für Chemie

3.2.1 Theoretische Grundlagen

3.2.1.1 Absorption und Fluoreszenzspektroskopie

Damit ein System Licht in Form von Photonen aufnehmen bzw. abgeben kann, muss ein Übergang zwischen einem elektronischen Grund- und einem elektronisch angeregten Zustand möglich sein. Für jeden dieser elektronischen Übergänge gilt die Resonanzbedingung (Gleichung 1), wobei h das Plancksche Wirkungsquantum, E_{Photon} die Energie und ν_{Photon} die Frequenz des mit dem System wechselwirkenden Lichtquants ist. Dabei muss E_{Photon} gleich der Energiedifferenz der beiden beteiligten elektronischen Zustände (E_m und E_n) sein (MENZEL 2001).

$$E_{\text{Photon}} = h\nu_{\text{Photon}} = |E_m - E_n| \quad (\text{Gl. 1})$$

Tritt Licht geeigneter Wellenlänge λ in eine Probe ein, so verringert sich dessen Intensität. Als Maß für diese Abnahme dient die Transmission (T), welche als Quotient der Intensitäten von transmittiertem Licht (I) und einfallendem Licht (I_0) definiert ist (Gleichung 2).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Gl. 2})$$

Aus Beobachtungen folgte, dass die Intensität des Lichts exponentiell mit dem in der Probe zurückgelegten Weg d abnimmt. Dabei besteht ein Zusammenhang zwischen der Konzentration c des absorbierenden Stoffes, der Länge d des Lichtweges durch den Stoff und der Intensität des einfallenden und des transmittierten Lichts (Gleichung 3).

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d} \quad (\text{Gl. 3})$$

Wobei $\varepsilon(\lambda)$ der molare dekadische Absorptionskoeffizient oder auch Extinktionskoeffizient ist. Er stellt eine stoffspezifische, wellenlängen-, temperatur- und lösungsmittelabhängige Größe dar. Mit der Definition der Extinktion E (auch Absorption oder optische Dichte) als dekadischer Logarithmus der reziproken Transmission (Gleichung 4),

$$E = \lg \frac{I_0}{I} \text{ bzw. } E = -\lg T \quad (\text{Gl. 4})$$

folgt das Lambert Beersche Gesetz (Gleichung 5), welches einen direkten Zusammenhang zwischen der experimentell zugänglichen Extinktion und der Konzentration der absorbierenden Spezies darstellt.

$$E = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (\text{Gl. 5})$$

Somit ist es möglich, durch Messungen der Absorption bei bekanntem Extinktionskoeffizienten auf die Konzentration der untersuchten Spezies zu schließen (ATKINS 2001).

Nach der Absorption von Licht befindet sich das bestrahlte Molekül in einem elektronisch angeregten Zustand. Um wieder in den thermodynamisch stabilen Grundzustand zu gelangen, muss das Molekül Energie abgeben. Das kann entweder auf photophysikalischem oder photochemischem Weg erfolgen. Die photophysikalischen Möglichkeiten der Deaktivierung lassen sich am einfachsten anhand eines in **Bild 8** dargestellten Jablonski-Schemas verdeutlichen.

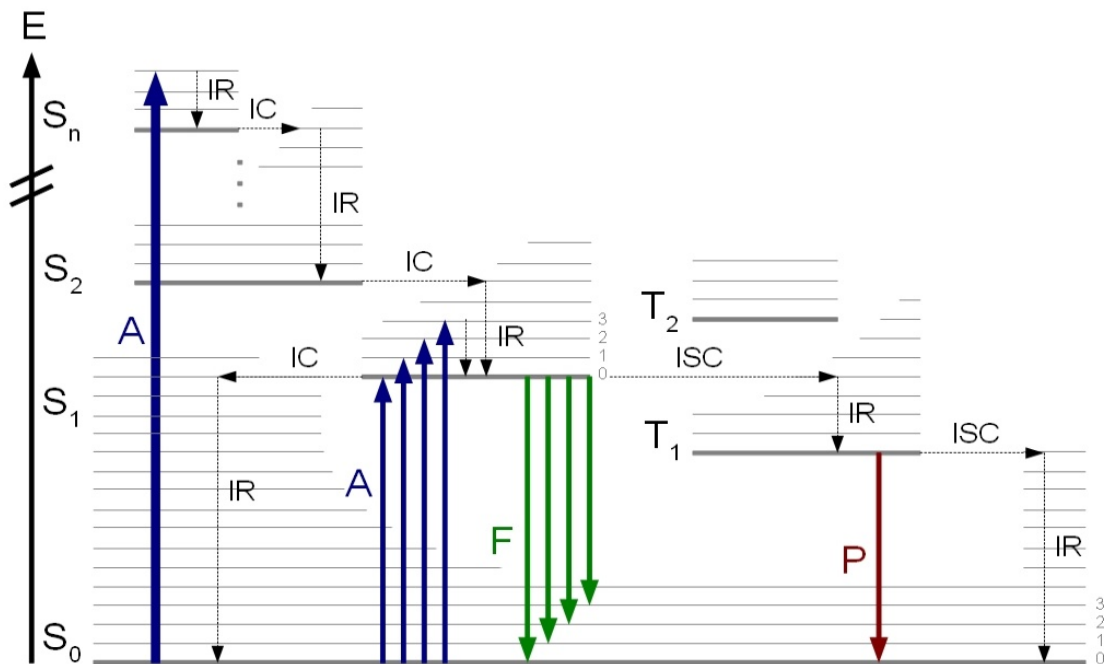


Bild 8: Vereinfachtes Jablonski-Diagramm:

S – Singulett-Zustand, T – Triplett-Zustand, A – Absorption, F – Fluoreszenz
P – Phosphoreszenz, IC - Innere Konversion, IR – Innere Relaxation, ISC – Interkombination.

In diesem Schema finden sich zwei Arten von elektronischen Zuständen: Singulett-Zustände (S) und Triplett-Zustände (T). Diese Nomenklatur ergibt sich aus der Multiplizität (M) der Zustände.

$$M = 2S + 1 \quad (\text{Gl. 6})$$

mit
$$S = \sum_{i=1}^N s_i \quad (\text{Gl. 7})$$

Hierbei ist s_i der Spin $s = \pm 1/2$ des Elektrons i . S ist der Gesamtspin als Summe der Einzelspins s_i aller Elektronen N . Für Singulett-Zustände ist der Gesamtspin $S = 0$, für Triplett-Zustände entsprechend $S = 1$. Die Indizierung der Zustände mit 0, 1, 2, ergibt sich aus der energetischen Reihenfolge der Zustände. S_1 ist der erste angeregte, S_2 der zweite angeregte Singulett-Zustand und so weiter. Analoges gilt für die Triplett-Zustände. Die Deaktivierungsprozesse werden nach strahlenden und nichtstrahlenden Prozessen unterschieden. Nichtstrahlende Prozesse sind die Innere Umwandlung (*internal conversion, IC*) und die Interkombination (*intersystem crossing, ISC*). Bei der Inneren Umwandlung geht das in höhere Zustände angeregte Elektron isoenergetisch in einen hochschwingungsangeregten Zustand eines unteren Niveaus gleicher Multiplizität über, in dem es dann durch innere Relaxation in einen niedrigeren Schwingungszustand durch Wärmeabgabe gelangen kann. Über die Innere Umwandlung erreichen die Elektronen dann den tiefstliegenden Zustand gleicher Multiplizität (bei organischen Molekülen gewöhnlich der S_1 ; Regel von Kasha) (KASHA 1950). Interkombination liegt vor, wenn die Innere Konversion von Spin-Bahn-Kopplungen abhängig ist. Im Regelfall erfolgt der Übergang vom untersten angeregten Singulett-Zustand in den untersten Triplett-Zustand. Da für die Interkombination Spin-Bahn-Kopplungen von Bedeutung sind, nimmt die Wahrscheinlichkeit der Interkombination bei der Einführung von Schweratomen oder paramagnetischen Atomen in die untersuchten Moleküle zu. Aus den untersten angeregten Zuständen können die Elektronen dann strahlend durch Fluoreszenz (Singulett-Zustand) bzw. Phosphoreszenz (aus dem Triplett-Zustand) in den Grundzustand zurückkehren.

Die Absorption kann auch in einen höher angeregten Zustand S_n erfolgen, wenn das eingestrahlte Licht eine hohe Energie aufweist. Auch in diesem Fall muss die Resonanzbedingung erfüllt werden.

3.2.1.2 Zwei-Photonen-Absorption

Bei der Absorption eines Photons regt ein einzelnes Photon mit der Energie $h\nu_1$ ein Fluorophor an. Je nach Energie des Photons und dem entsprechenden Absorptionsspektrum wird dieses Fluorophor in höhere Schwingungszustände des S_1 - oder z.B. bis in den S_2 -Zustand angeregt (**Bild 9**).

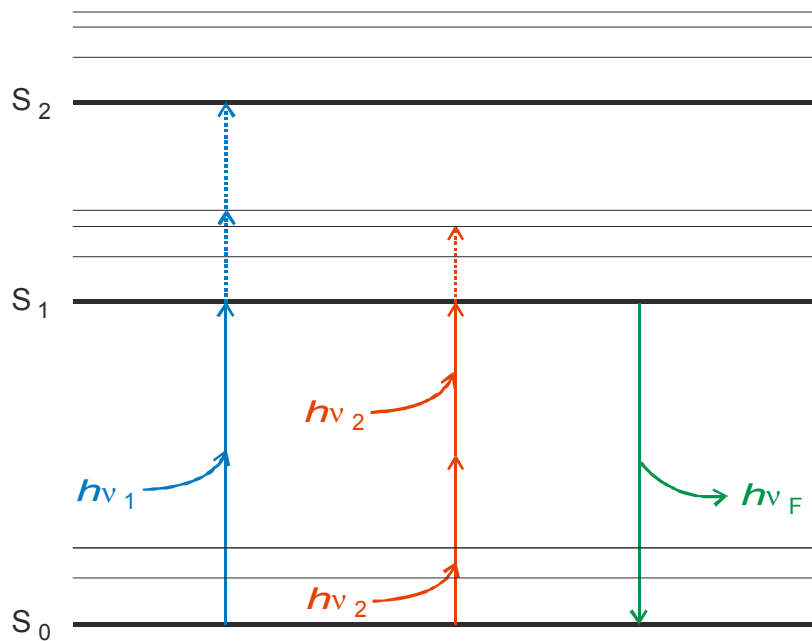


Bild 9: Jablonski-Diagramm für Ein- (blau) bzw. Zweiphotonenanregung (rot) In Grün ist die Möglichkeit der strahlenden Desaktivierung durch Fluoreszenz gezeigt. Die durchgezogenen Pfeile zeigen die möglichen S_0 - S_1 - bzw. S_1 - S_0 -Übergänge. Die gepunkteten Pfeile zeigen die Möglichkeit der Anregung in höhere Schwingungsniveaus der angeregten Zustände (LAHN 2007).

Neben dieser Anregung gibt es auch die Möglichkeit, dass Fluorophore durch die Absorption mehrerer Photonen (Multi-Photonen-Absorption) angeregt werden können. Bei der Zweiphotonenabsorption werden zwei Photonen der doppelten Wellenlänge des Einphotonen-Absorptionsmaximums simultan absorbiert. Dadurch wird der Fluorophor mit deutlich energieärmerer Strahlung in einen angeregten Zustand versetzt. Für eine solche simultane Absorption benötigt man hohe Puls-Spitzen-Leistungen, um sicher zu stellen, dass genügend Photonen gleichzeitig zur Verfügung stehen (LAKOWICZ 2006). Deshalb werden häufig Titan-Saphir-Laser mit hohen Puls-Spitzen-Leistungen (Pulsbreite ≈ 100 fs, 80 MHz) als Anregungsquelle verwendet. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei oder mehr Photonen zeitlich auf ein Molekül treffen, wird durch die hohe Anzahl an Photonen im fokussierten Femtosekundenpuls sehr groß. Fluoreszenz kann ausschließlich im Fokus des Laserstrahls entstehen, da sich nur in diesem Bereich genügend Photonen befinden. Ein Anregungswellenlängenbereich von 690-900 nm ist geeignet, da viele fluoreszierende Verbindungen in diesem spektralen Bereich eine hohe Wahrscheinlichkeit zur Zweiphotonenabsorption aufweisen.

Bei der Einphotonen-Anregung ist die Anzahl der absorbierten Photonen in jeder senkrecht zum Laserstrahl stehenden Ebene im Abstand x proportional zur Intensität des Anregungslichtes in dieser Ebene. Fokussiert man den Laserstrahl auf die Mitte der Probe, ändert man zwar die Form des Strahls und damit die Fläche des bestrahlten Teils der Ebene, aber nicht die Anzahl der Photonen, die die einzelnen Ebenen der

Probe passieren. Die Anregungsintensität und damit die Emissionsintensität bleibt über alle Abstände x konstant.

Betrachtet man nun die Anregung derselben Probe durch einen Zweiphotonen-Prozess ist die Anzahl der absorbierten Photonen proportional zum Quadrat der Intensität des Anregungslichtes. Dieser Lichtstrahl wird nun durch Fokussierung verkleinert, aber seine Intensität wird im Fokus soweit erhöht, dass es zur Absorption kommt. Die Zahl der absorbierten Photonen ist nicht über dx konstant, sondern hat im Fokus ein Maximum (**Bild 10**).

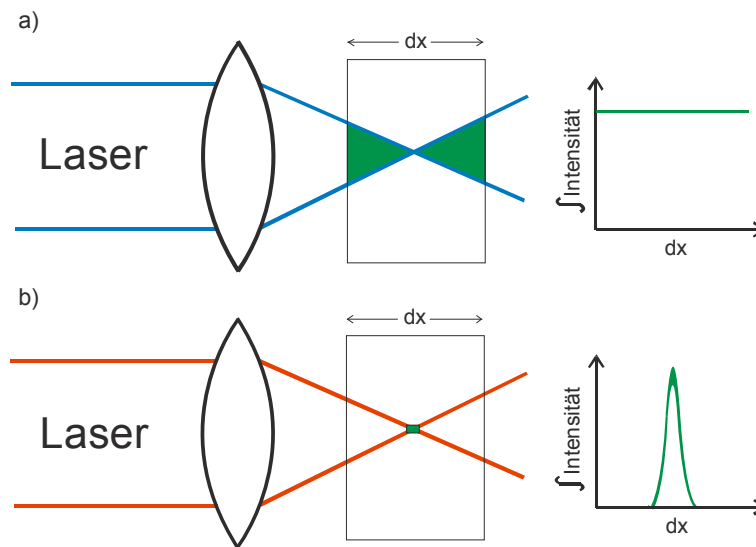


Bild 10: Vergleich von a) Einphotonen- mit b) Zweiphotonen-Anregung nach mit in grün gezeigtem Anregungsbereich.

Die Auswahlregeln der Einphotonen-Anregung (FRÖHLICH 2006) gelten nicht für die Zweiphotonen-Anregung. Daraus ergeben sich Unterschiede in den jeweiligen Absorptionsspektren derselben Substanz. Es ist zu beachten, dass die y-Achse für die Zweiphotonen-Absorption logarithmisch und für die Einphotonenabsorption relativ aufgetragen ist. Um die Spektren auch besser vergleichen zu können, wird zusätzlich das Einphotonen-Absorptionsspektrum gegen die doppelte Wellenlänge aufgetragen und somit können beide Spektren auf dergleichen Wellenlängenskala betrachtet werden. Am Beispiel von der bekannten Fluoreszenzfarbstoffe Rhodamin B und Fluorescein wurde dies in der Literatur (XU *et al.* 1996, PAWLICKI *et al.* 2009) dargestellt.

Eine für Absorptionsprozesse wichtige Stoffeigenschaft ist der wellenlängenabhängige Absorptionsquerschnitt σ . Im Falle der Einphotonen-Absorption entspricht dieser der Fläche, mit der ein einzelnes Molekül einfallendes Licht absorbieren kann. Die Anzahl der pro Sekunde absorbierten Photonen N_1 ist für die Einphotonen-Absorption durch

$$N_1 = \sigma_1 I \tag{Gl. 8}$$

gegeben.

Dabei ist I die Intensität des einfallenden Lichtes mit der Einheit Photon/cm²s und σ_1 der Absorptionsquerschnitt. Da N_1 die Einheit Photon/s hat, ergibt sich somit für σ_1 die Einheit cm².

Bei der Zweiphotonen-Absorption gilt für die pro Sekunde absorbierten Photonen N_2 allerdings

$$N_2 = \sigma_2 I^2 \quad (\text{Gl. 9})$$

σ_2 hat die Einheit cm⁴s/Photon, damit die Einheiten auf beiden Seiten der Gleichung übereinstimmen. Hier wurde die Einheit GM (benannt nach der Entwicklerin Maria Göppert-Mayer) eingeführt und entspricht 10⁻⁵⁰cm⁴s/Photon. Weitere Informationen sind zu finden in (GÖPPERT-MAYER 1931).

3.2.1.3 Diffuse Reflektionsspektroskopie

Die Oberflächenbeschaffenheit einer Probe entscheidet, ob das eingestrahlte Licht diffus oder regulär gestreut wird. Ideal glatte Oberflächen reflektieren das Licht regulär, ideal matte dagegen diffus, das heißt die gestreute Strahlung verlässt die Oberfläche in alle Raumrichtungen mit gleicher Intensität, die Winkelverteilung ist isotrop. Solche diffus reflektierenden Oberflächen erfüllen das Lambertsche Kosinusgesetz und werden als Lambertstrahler bezeichnet. Bei der regulären Reflektion, oft auch Spiegelreflektion genannt, wird der auftreffende Strahl mit dem Winkel α' , der gleich dem Einfallswinkel α ist, reflektiert. Wenn die Dimensionen der Teilchen der Probe dem Bereich der Wellenlänge des Lichtes entsprechen, wird nicht mehr von Reflektion gesprochen, sondern von Streuung (Teilchendurchmesser $\geq \lambda/10$). Die Vorgänge Brechung, Beugung und Reflektion sind hier nicht mehr voneinander zu unterscheiden. Die Winkelverteilung der Strahlungsintensität ist abhängig von der Form, Größe und Polarisierbarkeit der Teilchen und nicht mehr isotrop. Für die Charakterisierung solcher Systeme wird die Mie-Theorie verwendet.

Bei der diffusen Reflektionsspektroskopie wird mittels einer Integrationskugel (ugs. Ulbricht-Kugel) das in einer Probe diffus gestreute Licht analysiert. Dazu wird die Probe mit Licht bestrahlt. Der Detektor wird so platziert, dass kein direkt reflektiertes Licht gemessen wird (**Bild 11**). Das eingestrahlte Licht wechselwirkt mit den Probenbestandteilen, wodurch Rückschlüsse auf dessen Zusammensetzung möglich sind (KUBELKA & MUNK 1931).

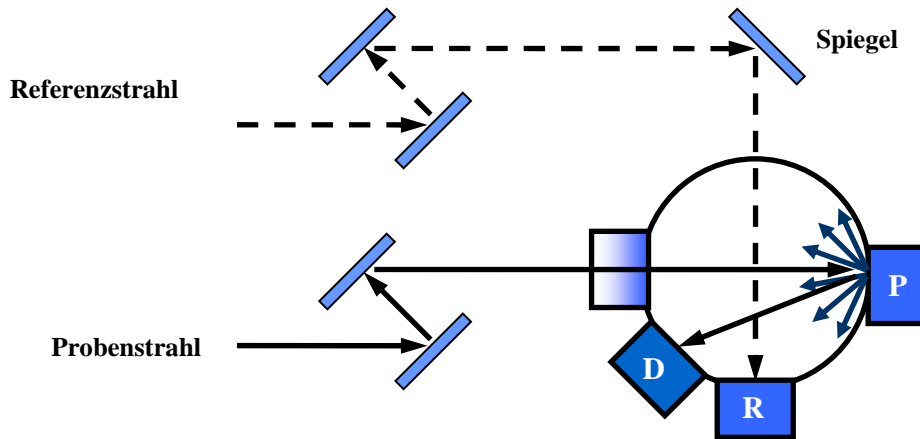


Bild 11: Schematischer Aufbau der Integrationskugel (P – Probe, R – Referenz, D – Detektor).

Eine Möglichkeit der Auswertung dieser gemessenen Reflektionsspektren erfolgt durch die von Kubelka und Munk entwickelte 2-Fluss-Theorie. Ziel ist es, sowohl den Absorptions- als auch den Rückstreukoeffizienten einer bestrahlten Schicht zu bestimmen. Der Absorptionskoeffizient beschreibt dabei, wie viel des eingestrahlt Lichtes durch die Probe absorbiert wird. Der Streukoeffizient quantifiziert den Verlust an Strahlungsintensität, welcher durch Streuung hervorgerufen wird. Da streuende Transmission und Reflexion sich in der Praxis aus sehr komplexen Vorgängen zusammensetzen, werden von Anfang an folgende Vereinfachungen angenommen (KORTÜM 1969a):

- Das Lambertsche Kosinusetz ist gültig.
- Die untersuchte Schicht besteht aus regellos verteilten Teilchen.
- Die Teilchen sind sehr viel kleiner als die Dicke der Schicht.
- Die Bestrahlung erfolgt diffus.

Eine Schicht der Dicke d werde diffus (und monochromatisch) mit der Strahlungsintensität I bestrahlt. Die Intensität der reflektierten Strahlung sei als J definiert. Randeffekte sind durch die große Probenausdehnung vernachlässigbar. Der einfallende Lichtstrahl wird um einen Betrag, welcher proportional zur Summe des Absorptionskoeffizienten k und des Rückstreukoeffizienten s und der Schichtdicke dx ist, geschwächt. Gleichzeitig wird das reflektierte Licht durch die gleichen Effekte geschwächt, zusätzlich stärkt dieses die einfallende Strahlung I . Es ergeben sich daraus viele Gleichungen, die letztendlich die Kubelka-Munk-Funktion ergeben (STORM & SPRINGSTEEN):

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \tag{Gl. 10}$$

$F(R_\infty)$ entspricht dem Quotienten von diffus reflektierter Strahlung J zur einfallenden Strahlungsintensität I . Gleichung 10 entspricht dem Lambert-Beerschen Gesetz bei

Messung der Transmission statt der Reflektion. Beide Gleichungen gelten nur bei kleinen Absorptions- bzw. Extinktionswerten. Wird R_∞ durch Absorptionsprozesse geschwächt, steigt $F(R_\infty)$, analog der Extinktion bei Messung von Lösungen. Wird einer Matrix eine absorbierende Substanz zugesetzt, ändert sich der Rückstreukoeffizient zunächst nicht, weil S weiterhin durch das Streuvermögen des Verdünnungsmittels (der Matrix) bestimmt wird. Das Reflektionsvermögen wird dennoch sinken, weil es proportional zur Konzentration des Absorbers ist. Dies erklärt, warum Oberflächen Licht nicht zu 100% reflektieren können. Schon kleinste Verunreinigungen führen zur Abschwächung des eingestrahlteten Lichtes. $F(R_\infty)$ ist abhängig vom Absorptionskoeffizienten, dieser wird die diffuse Reflektion umso stärker schwächen, je größer er ist oder je höher die Konzentration des absorbierenden Analyten ist. Von daher sollte ein linearer Zusammenhang durch Auftragung von $F(R_\infty)$ gegen die Konzentration zu beobachten sein. Durch eine Messung der Reflektion einer dünnen Schicht auf schwarzen Hintergrund R_D und einer Messung mit endlicher Schichtdicke lassen sich der Rückstreu- und Absorptionskoeffizient jeweils separat berechnen.

Der Rückstreukoeffizient ist abhängig von der Teilchengröße und -form, sowie von der eingestrahlteten Wellenlänge (FRASER & GRIFFITHS 1990).

3.2.2 Chemometrische Auswerteverfahren - Multivariate Datenanalyse

In den letzten Jahren sind in vielen Fällen abbildende optische Verfahren zur Qualitätskontrolle für die berührungslose Charakterisierung der Materialien und Endprodukte entwickelt worden (Beispiel Bildanalyse). Spektroskopische online Sensoren im Frequenzband des ultravioletten und sichtbaren Spektralbereichs (UV/VIS), des nahen, mittleren und fernen Infrarotbereichs (NIR und (mid)-IR) werden in der chemischen Industrie mehr und mehr bei flüssigen, homogenen Materialien verwendet. Bei der Untersuchung von Festkörpern und Festkörperoberflächen ist dies schwieriger. Dies liegt zum einen daran, dass die Inhomogenität des Festkörpers und seiner Oberfläche stark schwankt und zum anderen aufgrund der Oberflächenrauigkeit unterschiedliche Anteile an diffuser und gerichteter Reflektion als überlagernde Informationen erhalten werden. Nachteil dieser Verfahren ist, dass viele überlagernde Informationen gleichzeitig erhalten werden.

Bei der Prozessüberwachung, der Qualitätssicherung, aber auch der Marktforschung, werden routinemäßig große Mengen an Daten erfasst, deren Informationsgehalt häufig nur zum Teil ausgewertet wird. Wichtige Informationen lassen sich oft aus der Kombination verschiedener Daten extrahieren. Allerdings stoßen dabei die traditionellen statistischen Auswertemethoden schnell an ihre Grenzen. Die *Hauptkomponentenanalyse* (PCA) und die *Partial Least Squares Regression* (PLS) sind sicher die am häufigsten verwendeten Verfahren der multivariaten Datenanalyse zum Auffinden und Herausarbeiten von Informationen aus großen Datensätzen. Bei beiden Verfahren erfolgt die

Faktorenerlegung nach rein mathematischen Gesichtspunkten, weshalb die Faktoren häufig nur schwer mit echten physikalischen Größen zu verknüpfen und zu deuten sind.

Um die Interpretierbarkeit zu erhöhen, wurden die klassischen multivariaten Verfahren in letzter Zeit durch Rotationsverfahren, sog. selbst modellierende Kurvenauflösungsverfahren (*Self-Modelling Curve Resolution*), wie z.B. der *Multivariate Curve Resolution (MCR)* erweitert. Dies bietet dem Anwender vor allem in der Spektroskopie große Vorteile, denn bei der *MCR* erfolgt die Zerlegung in chemisch interpretierbare Basisspektren, die die Grundkomponenten der vorhandenen Mischungsspektren wiedergeben. Sogenannte Scorewerte zeigen dann z.B. die Zu- oder Abnahme einer bestimmten Komponente innerhalb der Datenmatrix an (DANZER 2001, KESSLER 2007, OTTO 2007).

3.2.2.1 Hauptkomponentenanalyse (PCA)

Die Hauptkomponentenanalyse ist ein statistisches Verfahren, das angewandt wird, wenn eine große Zahl von Eigenschaften, die an vielen Objekten gemessen wurden, auf wenige gemeinsame aber unabhängige Einflussgrößen reduziert werden sollen. Man hat mit dieser Methode die Möglichkeit einen n -dimensionalen Raum auf einen m -dimensionalen Raum zu reduzieren, wobei $m < n$ ist. Das Besondere dabei ist, dass die wesentliche Information, die in den Daten enthalten ist, bewahrt bleibt und in den meisten Fällen sogar deutlicher dargestellt wird. Die Methode fasst dazu Variablen, die stark untereinander korreliert sind, zusammen (ähnlicher Informationsgehalt).

Außerdem geht die Hauptkomponentenanalyse von der Annahme aus, dass es bei stark korrelierten Größen eine dritte Größe gibt, die nicht direkt messbar ist und die hinter diesen korrelierten Variablen steht. Das bedeutet, die messbaren Größen sind nur eine andere Erscheinungsform von Größen, die im Hintergrund stehen und nicht direkt gemessen werden können. Man nennt diese im Hintergrund stehenden Größen Hauptkomponenten (Principal Components) oder Faktoren. Ziel der Hauptkomponentenanalyse ist es, solche Hintergrundgrößen bzw. Faktoren aus den gemessenen Variablen zu ermitteln, die die beobachteten Zusammenhänge möglichst vollständig erklären.

Die Datensätze der multivariaten Analyse sind mehrdimensionale Datensätze, in der Regel handelt es sich um zweidimensionale Matrizen. In der mathematischen Formulierung der Hauptkomponentenanalyse wird der zu untersuchende Datensatz X als das Produkt einer möglichst kleinen Anzahl von Hauptkomponenten P und Gewichtsvektoren T dargestellt. Man beschreibt also folgende Zerlegung (**Bild 12**):

$$\begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline T \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline P \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline E \\ \hline \end{array}$$

Bild 12: Formulierung der Hauptkomponentenanalyse

X = Datenmatrix (Objekte stehen in Zeilen, Variablen in Spalten)

P = Faktorenmatrix

T = Gewichtsmatrix (Scorematrix)

E = Residuenmatrix.

In den Zeilen der Matrix P stehen die Hauptkomponenten, die für alle Objekte der Datenmatrix X gleich sind und in der T Matrix stehen die Gewichtsvektoren für jedes einzelne Objekt. Die Matrix P hat genauso viele Spalten, wie die Matrix X (= Anzahl der Variablen). Die Matrix T hat genauso viele Zeilen wie die Matrix X (= Anzahl der Objekte) und genauso viele Spalten wie die Matrix P Zeilen hat (= Anzahl der Faktoren).

Die Matrix E ist die Residuenmatrix und ergibt sich aus $D - PT$. Je besser die Faktoren- und die Scorematrix die Daten beschreiben, umso kleiner wird die Residuenmatrix. Man kann die Ziele der Hauptkomponentenanalyse auch folgendermaßen zusammenfassen (**Bild 13**).

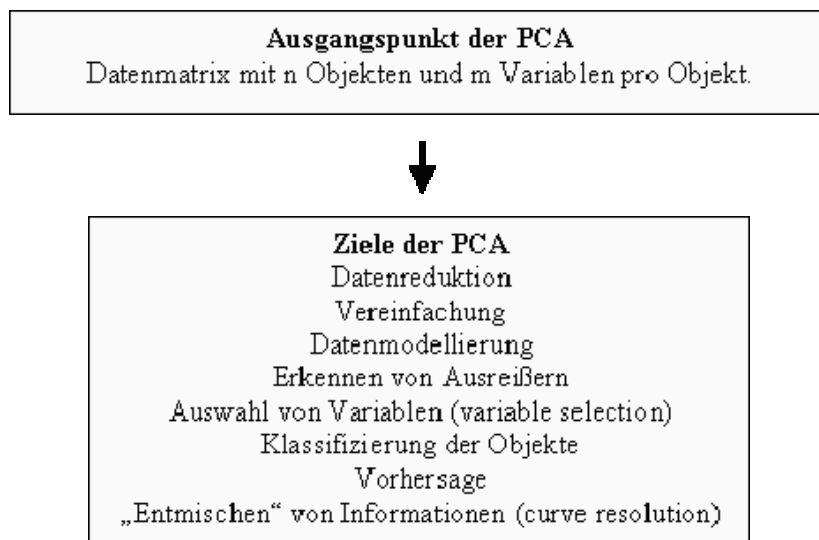


Bild 13: Ziele der Hauptkomponentenanalyse.

Bei der Datenreduktion und der Vereinfachung will man für die große Datenmenge ein kleineres überschaubares Modell entwickeln, das die Daten beschreibt. Mit diesen Modellen lassen sich dann auch unbekannte Objekte beschreiben, wenn für diese die gleichen Messungen vorgenommen werden.

Bei der Klassifizierung will man Klassen für ähnliche Objekte finden. Man kann aus unbekanntem Daten die Klassen herausfinden, oder für bekannte Daten Klassenmodelle erstellen und mit diesen dann unbekanntem Objekte einordnen. Dieses Verfahren ist unter dem Begriff SIMCA bekannt. Damit können auch Ausreißer erkannt werden, da sie zu keiner bekannten Klasse gehören. Außerdem kann mit Hilfe der *PCA* die Korrelation zwischen den Variablen herausgefunden werden und zusätzlich die Wichtigkeit der Variablen für das verwendete Modell. Damit können die Variablen herausgefunden werden, die für die gegebene Anwendung von besonderer Wichtigkeit sind.

Eine weitere wichtige Anwendung ist die Vorhersage bestimmter Zielgrößen aus den gemessenen Eigenschaften. Die Hauptkomponentenanalyse geht hier in die Regression über. In der Regel wird dies mit dem Verfahren der *Partial Least Squares Regression (PLS)* durchgeführt.

3.2.2.2 Partial Least Squares Regression (PLS)

Die *Partial Least Square Regression* hat in den letzten Jahren sehr stark an Bedeutung gewonnen und ist zum fast ausschließlich verwendeten Regressionsalgorithmus für die multivariate Regression in der Chemie geworden. Vor allem in der Spektroskopie wird die *PLS* zur Kalibrierung von Eigenschaften aus Spektren verwendet.

Die Methode der *PLS* berechnet eine Regression von vielen unabhängigen x-Variablen auf eine oder mehrere y-Variablen. Der Unterschied zur Multilinearen Regression ist der, dass die x-Variablen hoch korreliert und interkorreliert sein dürfen, dass es viel mehr x-Variable als Objekte geben darf und trotzdem die Regression gerechnet werden kann.

Auch bei der *PLS* Regression werden die X-Daten in die Matrizen T und P zerlegt, wie bei der *PCA*. Allerdings wird bei der Zerlegung in die Hauptkomponenten für die X-Daten die Zielgröße y schon mit einbezogen (**Bild 14**).

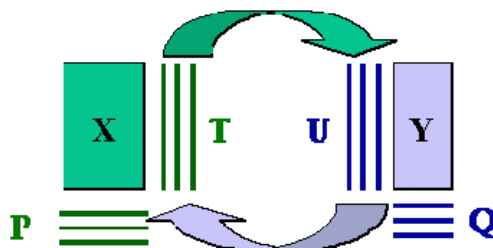


Bild 14: Partial Least Square Regression.

Man hat auf der einen Seite die Datenmatrix X, die mit Hilfe der *PCA* in die beiden Matrizen P (Faktormatrix) und T (Scorematrix) zerlegt wird:

$$X = TP^T \quad (\text{Gl. 11})$$

Auf der anderen Seite hat man die Zielgrößenmatrix Y , die auch nur aus einem einzigen Vektor bestehen kann. Hat diese Y -Matrix mehr als einen Vektor, so macht man auch hier eine PCA und erhält die Faktormatrix Q mit der zugehörigen Scorematrix U :

$$Y = UQ^T \quad (\text{Gl. 12})$$

Bei der *PLS* werden nun diese beiden Datenräume X und Y miteinander verbunden und zwar durch die Scorevektoren s und u . Für die Berechnung des ersten Faktors P_1 im X -Datenraum wird der Y -Vektor mit der größten Varianz gewählt und für t_1 eingesetzt. Mit diesem Anfangswert für t_1 wird die erste Schätzung für den Faktor P_1 berechnet. Nach einigen Normierungen wird dann aus dem Faktor P_1 wieder der zugehörige Scorevektor t_1 berechnet und dieser wird nun als Ausgangswert für die Berechnung der PCA auf der Y -Seite genommen. Auf diese Art und Weise spielt der Algorithmus für die *PLS* die neu berechneten Scorevektoren immer wieder von der X -Seite auf die Y -Seite und berechnet damit Hauptkomponenten für die X -Daten, bei denen die Struktur der Y -Daten berücksichtigt ist. Mit Hilfe des berechneten *PLS*-Kalibriermodells kann dann aus den gemessenen X -Werten die Zielgröße Y für unbekannte Objekte bestimmt werden.

3.2.2.3 Multivariate Curve Resolution (MCR)

Die Hauptkomponentenanalyse bestimmt die Faktoren nach rein mathematischen Gesichtspunkten, wobei der erste Faktor immer in die Richtung der maximalen Varianz in den Daten zeigt. Der zweite Faktor muss darauf senkrecht stehen und die nächst größere Varianz erklären. Dies hat den Vorteil, dass man ein orthogonales Koordinatensystem erhält, in dem die Objekte beschrieben werden, aber sehr häufig geht die Anschaulichkeit für die Faktoren dabei verloren. Vor allem wenn es sich um Spektren handelt, hat die Zerlegung in mathematisch orthogonale Faktoren große Nachteile. Besser wäre eine Zerlegung in Basisspektren, die die Grundkomponenten der vorhandenen Mischungsspektren wiedergeben. Dies ermöglicht die Technik der sogenannten *Curve Resolution*. Ausgehend von der orthogonalen Zerlegung der Datenmatrix D in die Scorematrix T und die Hauptkomponentenmatrix P wird eine Rotationsmatrix R gesucht.

Damit man eindeutige Lösungen erhält, müssen bestimmte Nebenbedingungen eingehalten werden.

$$D = TRR^{-1}P^T + E = CS^T + E \quad (\text{Gl. 13})$$

$$C = TR \quad (\text{Gl. 14})$$

$$S = R^{-1}P^T \quad (\text{Gl. 15})$$

Diese Gleichungen sind eindeutig lösbar unter bestimmten Nebenbedingungen. Für Spektren werden in der Regel positive Absorptionswerte und positive Konzentrations-

werte als Nebenbedingungen verlangt. Mit den rotierten Hauptkomponenten, die nun interpretierbare Spektren sind, werden die Scorewerte für jedes Objekt neu berechnet, wobei auch hier in der Regel die Nebenbedingung für positive Konzentrationen verlangt wird. Das Resultat der *Curve Resolution* ist ebenfalls eine Zerlegung der Datenmatrix in eine Score- und eine Faktorenmatrix, wobei in der Faktorenmatrix nun aber reine Spektren stehen und die Scorewerte z.B. die Zu- oder Abnahme einer bestimmten Komponente aus der Datenmatrix X darstellen. Mit Hilfe dieser Technik können Reaktionen verfolgt werden und die Änderung einzelner Komponenten über die Zeit wiedergegeben werden (**Bild 15**).

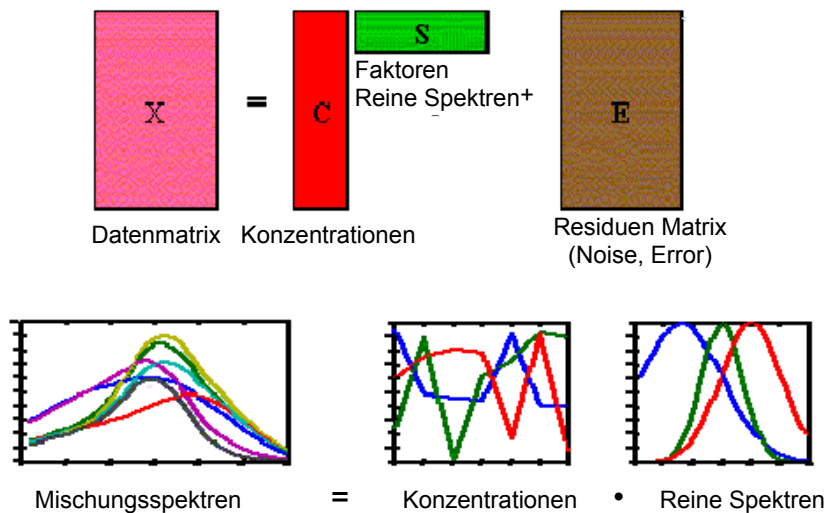


Bild 15: Formulierung der Multivariate Curve Resolution (MCR).

Der große Vorteil der Methode liegt darin, dass a priori keine Information über die Spektren der reinen Komponenten vorliegen muss. Die Spektren der reinen Komponenten werden aus den Mischungen berechnet.

3.2.2 Spektroskopische Eigenschaften der Mykotoxine

Aufgrund unvollständiger Angaben in der Literatur (SYDENHAM *et al.* 1996) wurden grundlegende photo-physikalische Parameter zur Absorption bzw. Fluoreszenz der Aflatoxine, Ochratoxine, Fumonisin B₁, Patulin, Zearalenon, Deoxynivalenol sowie T-2 und HT-2 Toxin (**Bild 16**) in verschiedenen Lösungsmitteln (Ethanol, Acetonitril, Wasser) bestimmt.

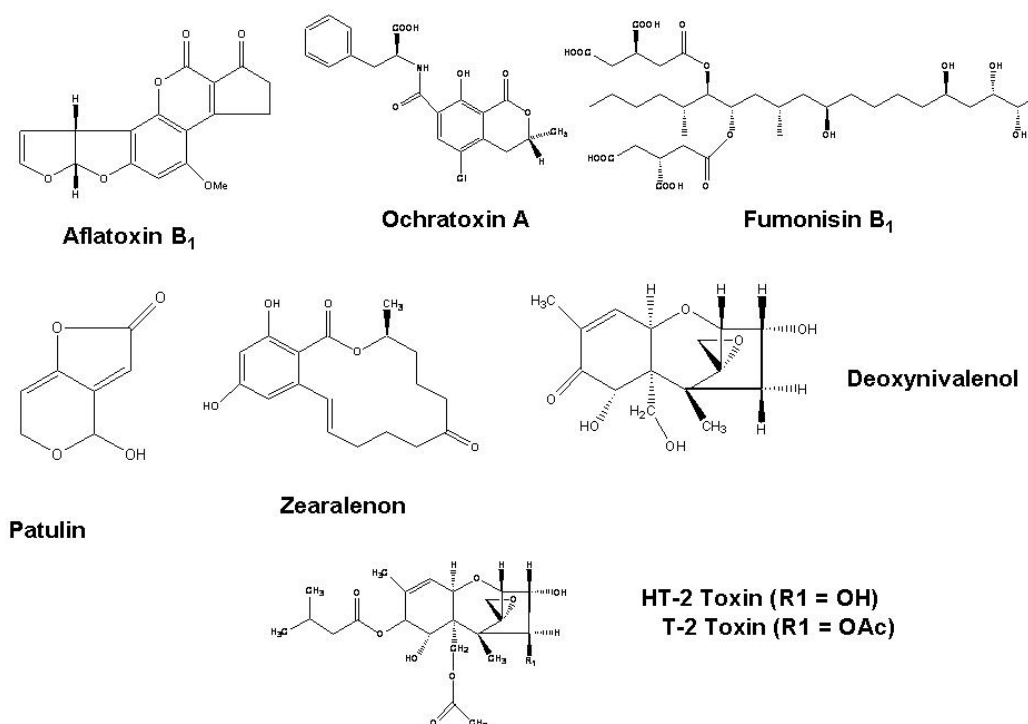


Bild 16: Chemische Strukturen einiger ausgewählter Mykotoxine.

Einige der für Europa relevanten, untersuchten Mykotoxine absorbieren im Spektralbereich von $200 \text{ nm} < \lambda_{\text{abs}} < 400 \text{ nm}$ (**Tabelle 8**) und zeigen eine intrinsische Lumineszenz bei Emissionswellenlängen $\lambda_{\text{em}} > 350 \text{ nm}$ (**Bild 17**).

Tabelle 8: Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{abs,max}}$) und Extinktionskoeffizienten (ϵ) der Mykotoxine in verschiedenen Lösungsmitteln (STEINBRÜCK *et al.* 2008).

Mykotoxine	$\lambda_{\text{abs,max}} / \text{nm}$ ($\epsilon / \text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)		
	Acetonitril	Ethanol	Wasser
Ochratoxin A*	390 (9700)	220 (29600) 330 (7500)	333 (3200) 380 (3000)
Aflatoxin B ₁ *	224 (28300) 265 (14400) 356 (24000)	224 (24500) 264 (15400) 360 (26500)	224 (22400) 267 (14300) 365 (24300)
Fumonisin B ₁	225 (~1200)	230 (~200)	228 (~3300)
Patulin	273 (29600)	275 (14900)	279 (1200)
Zearalenon	236 (27400) 273 (11600) 315 (5300)	237 (31500) 275 (15200) 315 (7700)	236 (75800) 271 (34100) 311 (13900)
Deoxynivalenol	218 (8000)	218 (7000)	215 (7500)
HT-2 Toxin	275 (~400)	270 (~200)	272 (~200)
T-2 Toxin	275 (~300)	273 (~200)	275 (~200)

* abhängig vom Lösungsmittel und pH-Wert

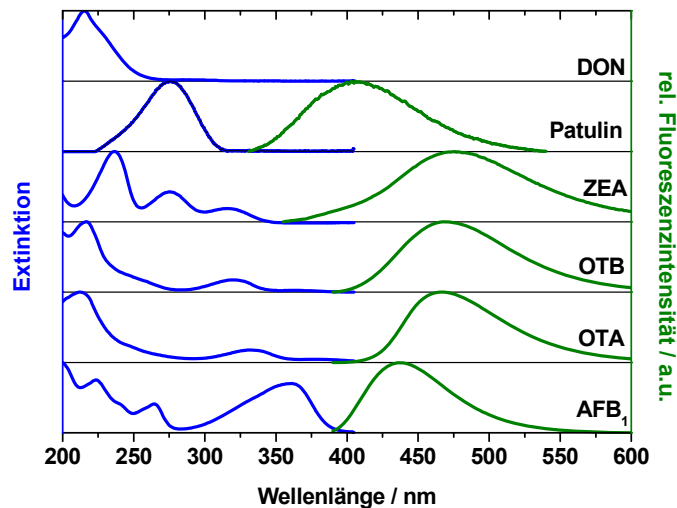


Bild 17: Anregungs- und Emissionsspektren der untersuchten Mykotoxine in ethanolischer Lösung.

Die Emissionsmaxima von Aflatoxin B₁, Ochratoxin A (OTA), Zearalenon und Patulin liegen in ethanolischer Lösung zwischen $420 \text{ nm} < \lambda_{em} < 470 \text{ nm}$. Die Maxima in einer Acetonitril- bzw. wässrigen Lösung sind unverändert oder nur wenig bathochrom verschoben. Patulin fluoresziert in wässriger Lösung und Acetonitril nicht. Die Fluoreszenzeffizienzen liegen zwischen 3% und 45% und die entsprechenden Fluoreszenz-Lebenszeiten im ns-Bereich. Fumonisin B₁, HT-2 sowie T-2 Toxin absorbieren im untersuchten Spektralbereich nur schwach und fluoreszieren unter den gewählten experimentellen Bedingungen nicht (RASCH *et al.* 2008).

Sonderfall: Ochratoxine

Oftmals beinhalten Mykotoxine heteroatomhaltige Gruppen (z.B. OH-Gruppen), die die Photophysik der Verbindung nachhaltig prägen können. So besitzt z.B. OTA am Isocoumarinring eine Hydroxylgruppe, deren Acidität sich für OTA im elektronisch angeregten Zustand um ca. 7 Größenordnungen verstärkt (Stichwort „Protonentransfer in elektronisch angeregtem Zustand“). Das hat zur Folge, dass in Lösung in den Absorptions- und Fluoreszenzspektren zwei OTA-Spezies zu beobachten sind.

OTA (**Bild 18**) ist zusammengesetzt aus einer Isocoumarin- und Phenylalanin-Einheit. Struktur A und B zeigen eine Absorption bei $\lambda_{abs} = 333 \text{ nm}$. In ethanolischer Lösung ist die Phenolgruppe der Isocoumarineinheit durch Keto-Enol-Tautomerie stabilisiert (Struktur B), nur die carboxylische Gruppe der Phenylalanin-Einheit wird deprotoniert.

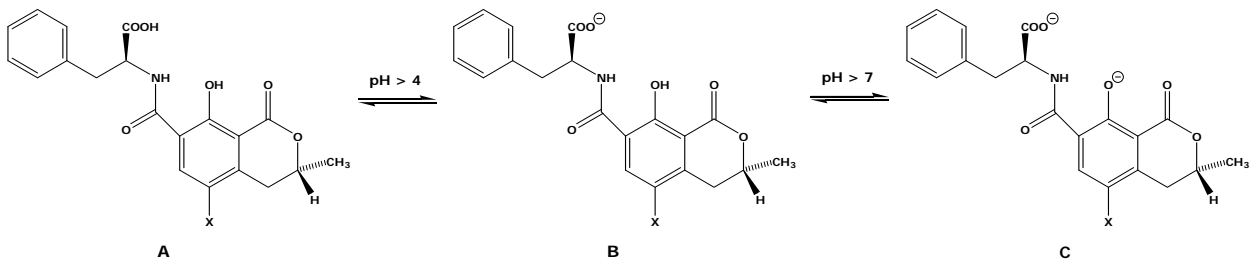


Bild 18: Deprotonierung von Ochratoxin A (X = Cl) und B (X = H).

Es bildet sich das Monoanion. Unter Zugabe von Base oder nach dem Lösen in aprotischen Lösungsmitteln (z.B. DMF) bildet sich das Dianion (Struktur C) und das Absorptions-Maximum ist bathochrom verschoben auf $\lambda = 380 \text{ nm}$ (**Bild 19**, oben), während das Fluoreszenzmaximum von $\lambda_{\text{em}} = 455 \text{ nm}$ zu $\lambda_{\text{em}} = 427 \text{ nm}$ hypsochrom verschoben ist (**Bild 19**, unten) (CHU 1974, Il'ICHEV *et al.* 2001).

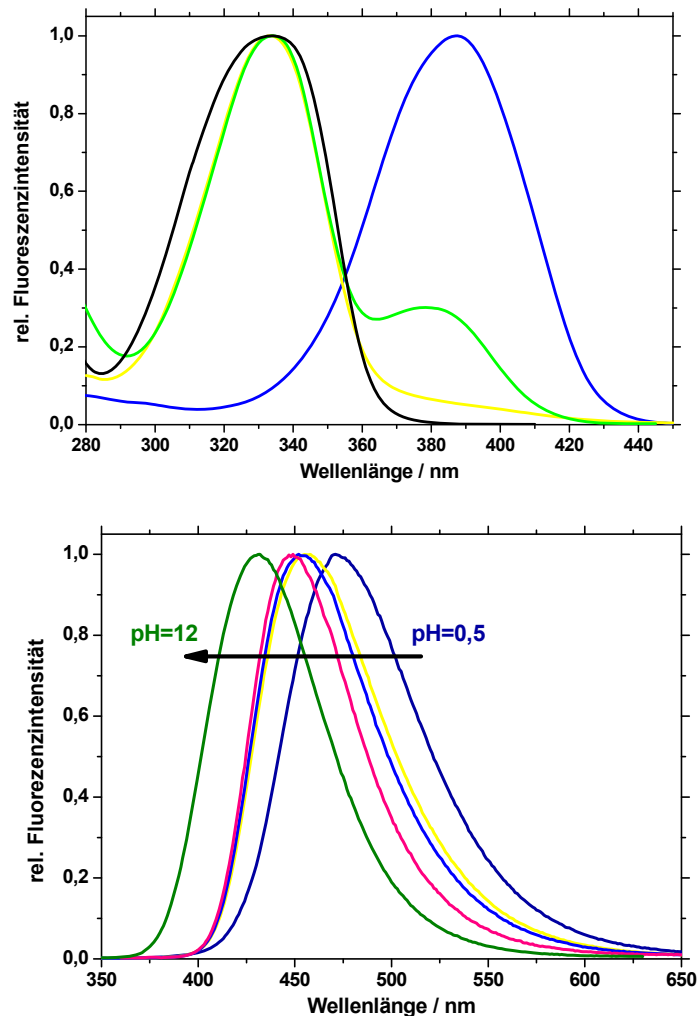


Bild 19: oben: Fluoreszenzanregungsspektren von Ochratoxin A in Ethanol (grün), DMF (blau), Wasser (gelb) und Wasser pH < 4 (schwarz) unten: Fluoreszenzemissionsspektren von Ochratoxin A in Wasser mit unterschiedlichen pH-Werten.

Die in der Literatur beobachtete Ringöffnung und der damit verbundene Shift auf 345 nm wurden unter den experimentellen Bedingungen nicht beobachtet (XIAO *et al.* 1996) Die photophysikalischen Eigenschaften von OTA wurden im Verlauf des Projektes ausführlich untersucht und sind in (STEINBRÜCK 2008, STEINBRÜCK *et al.* 2008) ausführlich beschrieben.

Die Untersuchungen der regulären Fluoreszenzspektren der verschiedenen Mykotoxine wurden hinsichtlich geeigneter Wellenlängenbereiche bzw. Wellenlängenpaare (λ_{ex} , λ_{em}) gemeinsam mit der Optimare Analytik GmbH & Co. KG GmbH für in-situ bzw. in-line Anwendungen analysiert. Dabei wurden die experimentellen Untersuchungen z.B. durch Simulationsrechnungen flankiert.

3.2.4 Untersuchung der Zwei-Photonen-Absorption von Aflatoxinen und Ochratoxinen

Die Photonen sind im Vergleich zur regulären Ein-Photonen-Absorption von doppelter Wellenlänge („zwei rote Photonen“ statt „eines blauen Photons“). Dadurch gelingt es, experimentell Störungen durch Matrixlumineszenz zu minimieren bzw. in optisch dichten Proben eine höhere Eindringtiefe zu erreichen (PAWLICKI *et al.* 2009). Dies ist besonders für wie im Rahmen des Forschungsvorhabens untersuchte Proben von großer Bedeutung, denn die Limitierung durch die intrinsischen optischen Eigenschaften der Matrix schränken eine breite Anwendung von einzig auf regulären Fluoreszenzmessungen basierende in-situ-Detektion von Mykotoxinen in Getreide und Getreideprodukten merklich ein.

Zum Nachweis der Zwei-Photonen-Absorption wurden leistungsabhängige Fluoreszenz-Intensitätsmessungen an Aflatoxin B₁ und Ochratoxin A in verschiedenen Lösungsmitteln und mit unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. Zusätzlich wurde Fluorescein als positiver und Wasser als negativer Standard für Zwei-Photoneninduzierte Fluoreszenz vermessen.

Mit einer Anregungswellenlänge im Spektralbereich von $700 \text{ nm} < \lambda_{\text{ex}} < 860 \text{ nm}$ (Titan-Saphir-Laser), einem Emissionsbereich von $350 \text{ nm} < \lambda_{\text{em}} < 650 \text{ nm}$ wurden die quantenkorrigierten Emissionsspektren bzw. die entsprechenden Flächenintegrale der Fluoreszenzspektren bestimmt. Die Leistung des Lasers P wurde mit Hilfe eines Graufilters stufenweise verändert und mit einem Leistungsmessgerät quantifiziert. Zu jeder eingestellten Laserleistung wurde ein Emissionsspektrum gemessen und das Integral bestimmt, da die Leistung P mit der Intensität (Flächenintegral) I nach folgender Gleichung zusammenhängt:

$$I \sim P^2 \quad (\text{Gl. 16})$$

$$\log I \sim 2 \log P \quad (\text{Gl. 17})$$

Um den Absorptionsquerschnitt σ_2 berechnen zu können, muss die Quantenausbeute der Mykotoxine im jeweiligen Lösungsmittel bekannt sein.

$$\sigma_2 = \sigma_2^{FL} \frac{\int F^{FL} dv \cdot c \cdot \phi}{\int F dv \cdot c^{FL} \cdot \phi^{FL}} \quad (\text{Gl. 18})$$

Hierbei sind ϕ die Quantenausbeute, c die Konzentrationen und F das Integral der Flächen unter den Emissionskurven. Bei FL handelt es sich um den Standard Fluorescein.

Diese Untersuchungsmethode wurde für Aflatoxin B₁ in Wasser, Ethanol und einer Modell-Lösung (12% ethanolische Lösung, pH = 4) und Ochratoxin A in Ethanol, DMF und Wasser (pH = 4 und 12) angewandt. Die 12%ige ethanolische Lösung mit pH = 4 wurde als Phantom für die hochwertig veredelten Getreide- und Traubenprodukte Bier bzw. Wein als proof-of-principle für einen probenahmefreien Nachweis der Mykotoxine eingesetzt.

Für Ochratoxin A in Lösung erweist sich ein auf Zwei-Photonen-Induzierter-Fluoreszenz basierende Nachweis als schwieriger im Vergleich zu Aflatoxin B₁, da OTA bei pH = 4 als Monoanion (Absorptionsmaximum $\lambda = 330$ nm) vorliegt und apparativ bedingt nur eine minimale Anregungswellenlänge von 720 nm (entsprechend eine Ein-Photon-Absorption bei 360 nm) möglich ist (**Bild 20**). Somit konnten nur sehr ungünstige Anrengungsbedingungen realisiert werden.

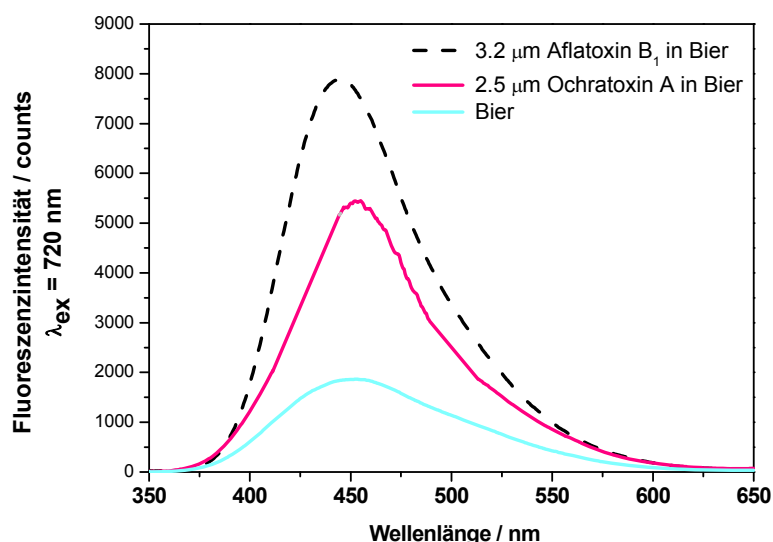


Bild 20: Fluoreszenzspektrum von Bier gespickt mit OTA und AFB₁ nach Zwei-Photonen-Anregung, $\lambda_{ex} = 720$ nm.

Für Aflatoxin B₁ konnte das gesamte Zwei-Photonen-Anregungsspektrum bestimmt (**Bild 21**) und eine Nachweisgrenze in den o.g. alkoholischen Getränken bestimmt werden (RASCH *et al.* 2010). Das konnte ebenso für AFB₁ in wässriger Lösung sowie für OTA in ethanolischer Lösung und in DMF bestimmt werden.

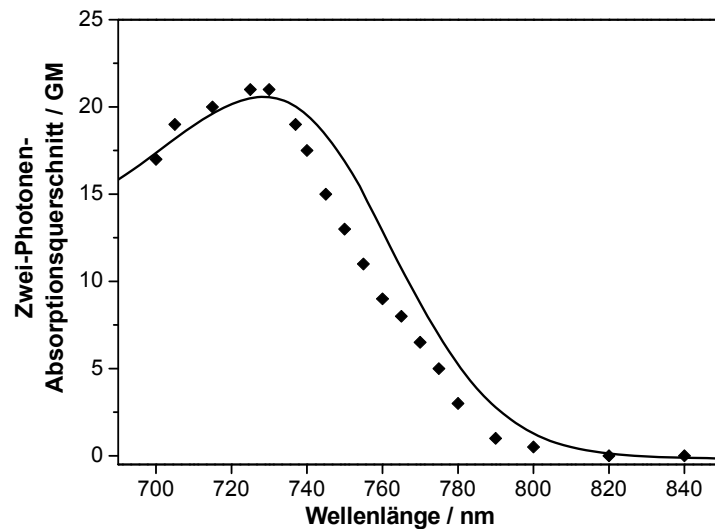


Bild 21: Vergleich der Ein-Photonen- (Linie) und Zwei-Photonen- (Punkte) Fluoreszenz-Anregungsspektren von Aflatoxin B1. Auf der y-Achse ist der Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt aufgetragen. Für die Darstellung des Ein-Photonen-Absorptionsspektrums sind die entsprechenden Absorptionswellenlängen als $2*\lambda$ zum besseren Vergleich dargestellt.

Für die Ein- und Zwei-Photonen-induzierte Fluoreszenz (2PIF) wurden die Nachweisgrenzen (LOD) für die verschiedenen Mykotoxine bestimmt. Es zeigte sich in (RASCH *et al.* 2010), dass die LODs für die 2PIF kleiner sind, da die Hintergrundfluoreszenz der Matrix geringer ist.

2PIF-basierte Nachweisverfahren sind derzeit für in-situ-Anwendungen wohl nur im Bereich der hochveredelten Produkte (z.B. Bier oder Wein) denkbar. Allerdings steht zu erwarten, dass durch die rasanten Entwicklungen im Bereich der Photonik leistungsstarke Femtosekunden-Lasersysteme zu konkurrenzfähigen Preisen zur Verfügung stehen könnten, wodurch dann eine entsprechende Methode für die mobile Analytik interessant wird.

Es ist bekannt, dass die LOD für einen fluoreszenzbasierten Nachweis verschiedener Mykotoxine verkleinert werden können, indem zu einer wässrigen Lösung des Mykotoxins (z.B. OTA, AFB1, ZEA) Cyclodextrine gegeben werden. Es bilden sich Einschlussverbindungen, wodurch eine Erhöhung der Fluoreszenz der Probe zu beobachten ist, z.T. um das 25fache. Es besteht ferner die Möglichkeit, dass Fluoreszenzquencher, z.B. Weininhaltsstoffe, so „unschädlich“ gemacht werden und durch eine Addition von Cyclodextrinen eine direkte Analyse ohne Separationsschritt möglich ist (HASHEMI & ALIZADEH 2009, MARAGOS *et al.* 2008, VERONNE *et al.* 2007, RAMIREZ-GALICIA *et al.* 2007, DALL’ASTA *et al.* 2003). Ob es für jedes Mykotoxin ein selektives Cyclodextrin gibt, wird momentan geprüft, ebenso wie eine 2PIF-Detektion in diesen. Besonders für die direkte Detektion von Mykotoxinen in alkoholischen Getränken könnte diese Methodik in Kombination mit 2-PIF zukünftig von Interesse sein.

3.2.5 Matrix "Getreide"

Optische Spektroskopie in einer Matrix wie Getreide ist extrem schwierig, da es eine große natürliche Variationsbreite der Körner hinsichtlich Größe, Form, Oberflächenbeschaffenheit und Färbung gibt. Darüber hinaus können noch in Abhängigkeit von den Witterungs- bzw. Lagerungsbedingungen zentrale Größen wie der Feuchtigkeitsgehalt stark variieren. Es ist daher sehr wichtig, die experimentellen Messbedingungen an die anspruchsvolle Matrix „Getreide“ anzupassen. Dies kann in ersten Schritten durch Referenzproben geschehen. Als Referenzprobenmaterial können z.B. lagerfähige Roggen- und Weizenkörner oder befeuchtete Proben mit definiertem Feuchtegehalt herangezogen werden, die mittels Fluoreszenz- und/oder Reflektionsspektroskopie untersucht werden. Aus diesen wird dann eine Referenzspektren-Datenbank erstellt – wie im Forschungsvorhaben ansatzweise geschehen.

Es kann eine phänomenologische Zuordnung der spektralen Daten zu den verschiedenen Kornbestandteilen durch eine Zerlegung von Getreidekörnern in ihre Hauptbestandteile – Frucht- und Samenschale, Keimling und Mehlkörper – gemacht werden. Im Falle von fluoreszenzbasierten Techniken ist die Wahl der Anregungswellenlänge ein zentraler Selektionsparameter. Bei Anregungswellenlängen $\lambda_{ex} < 320$ nm überlappen die schwache Emissionsbande von Tryptophan ($\lambda_{em,max} = 320$ nm) und die intensivere von Riboflavin ($\lambda_{em,max} = 425$ nm) stark mit der Fluoreszenz verschiedener Mykotoxine (**Bild 22**).

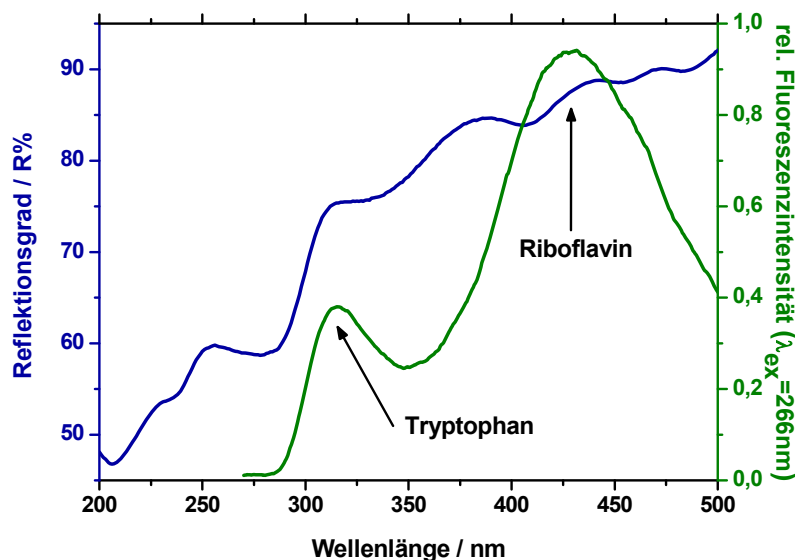


Bild 22: Reflektionsspektrum (blau) von mit OTA kontaminiertem Weizenmehl und Fluoreszenzemission (grün) von unkontaminiertem Weizenmehl.

Die Unterscheidung von Mykotoxin- und intrinsischer Matrixfluoreszenz ist daher problematisch. In Einzelfällen - bedingt durch die spezifischen Eigenschaften des jeweiligen Mykotoxins - können die experimentellen Parameter allerdings selektiv so gewählt wer-

den, dass eine qualitative und quantitative fluoreszenzbasierte online Fluoreszenzanalytik möglich ist. In **Bild 23** sind auf der linken Seite die Emissionsspektren von mit OTA kontaminierten Weizenkörnern bei einer Anregung $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$ abgebildet.

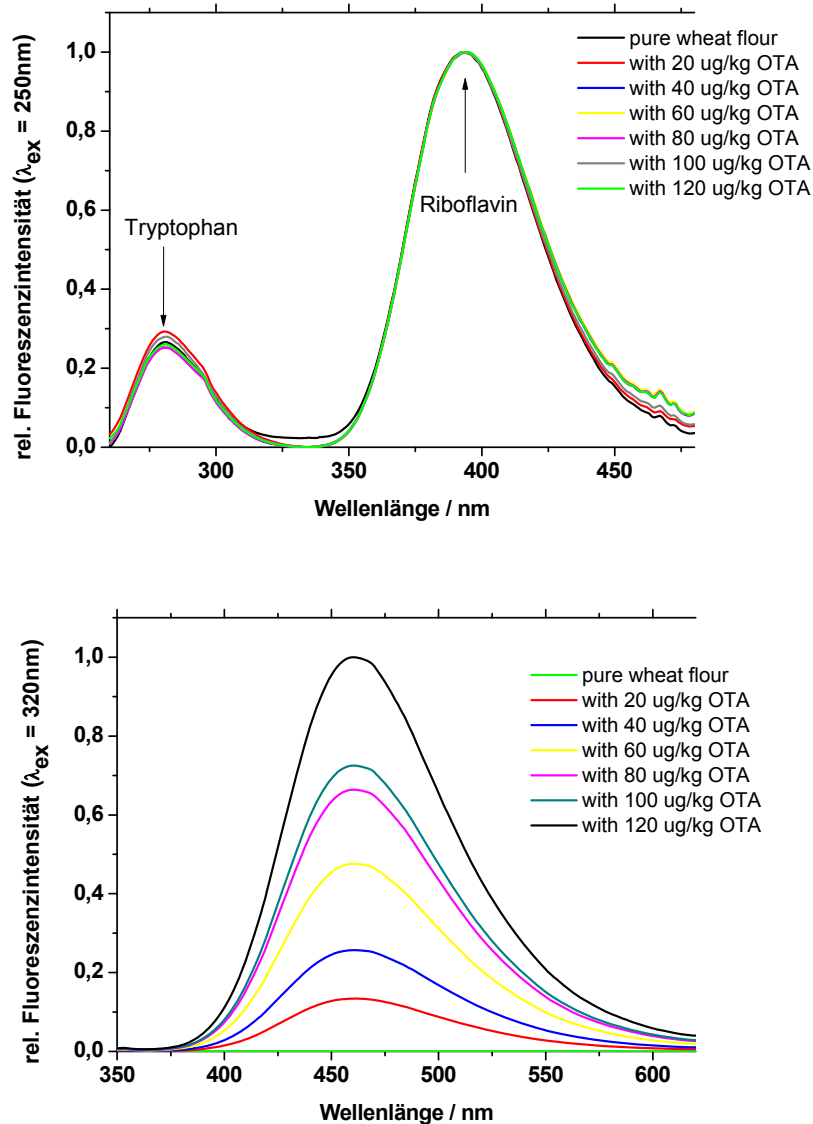


Bild 23: Emissionsspektren von kontaminiertem Weizen oben: nach Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$, unten: nach Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$.

Die Körner wurden mit Lösungen unterschiedlicher OTA-Konzentrationen in Kontakt gebracht und vermessen. Die Emissionsmaxima von Riboflavin und Tryptophan treten wieder deutlich hervor. Verschiebt man jedoch die Anregung zu $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$ und detektiert die Fluoreszenz $\lambda_{\text{em}} > 350 \text{ nm}$, so kann selektiv OTA bzw. die Kontamination der Getreidekörner mit OTA qualitativ nachgewiesen werden. Es ist anzunehmen, dass ein Teil des Mykotoxins in das Korn bzw. die äußeren Schichten „diffundiert“ und damit der quantitative Nachweis an der Oberfläche limitiert ist.

3.2.6 Reflektionsspektroskopie zur Feuchtigkeitsbestimmung von Getreideproben

Aus den Reflektionsspektren gemessen für den UV/Vis- bis NIR-Bereich werden Informationen zu den Bestandteilen (Stärke, Fett, Protein, Vitamine), dem Wassergehalt und eben auch der An- oder Abwesenheit von Schimmelpilzen auf der Probe erhalten.

Das Reflektionsspektrum einer befeuchteten, sterilen Weizenprobe mit 25% Feuchte (bzw. dessen 2. Ableitung, (**Bild 24**) wird dominiert durch die charakteristischen Ober-ton-Schwingungen des Wassers um 980 nm und 1410 nm und einer Kombinations-schwingung um 1910 nm. Schwingungen, die Stärke, Proteinen und Ölen zugeordnet werden, können um 1200 nm, 1380 nm und 1760 nm beobachtet werden. Bedingt durch Variationen in Form, Größe, Farbe, Dichte, Zusammensetzung und Feuchtigkeitsgehalt werden in den Reflektionsspektren von Getreidekörnern Bandenvariationen von bis zu 30 nm (WANG *et al.* 1999) gefunden.

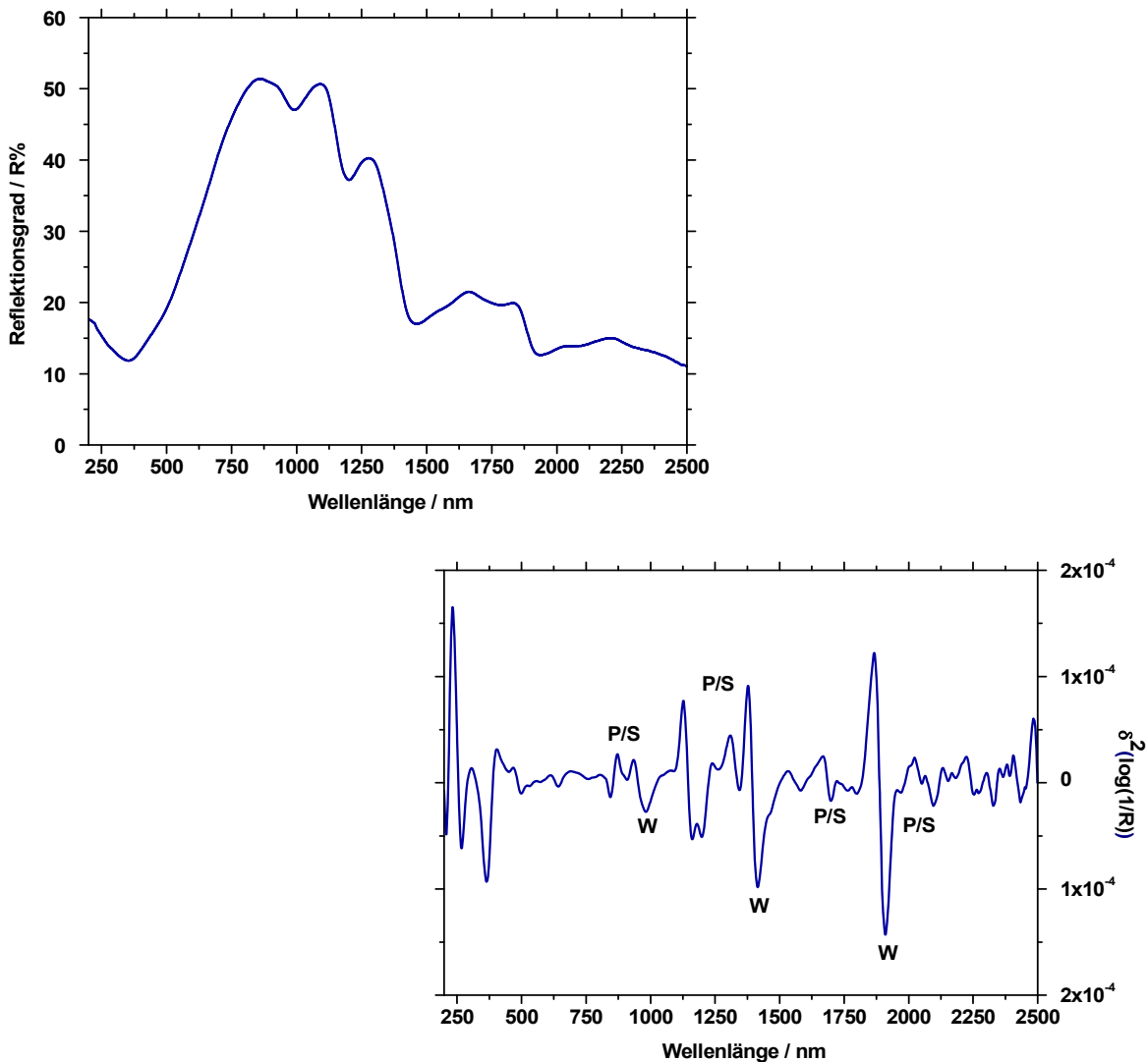


Bild 24: oben: Reflektionsspektrum einer befeuchteten, sterilen Weizenprobe mit 25% Feuchte
unten: die zweite Ableitung der logarithmischen Auftragung von $1/R$ (W - Wasser, P/S - Proteine, Stärke, Öle).

Proben, die in diffuser Reflektion gemessen werden, zeigen häufig spektrale Unterschiede, die, wie oben bereits beschrieben, von den physikalischen Eigenschaften der Körner herrühren. Dies hat zur Folge, dass die chemischen Informationen oftmals davon überdeckt werden. Um diese Effekte zu eliminieren, werden Korrekturmethode, z.B. die *Multiplicative Signal Correction (MSC)* oder *Extended Multiplicative Signal Correction (EMSC)*, bei der Datenbearbeitung eingesetzt.

In **Bild 25** sind exemplarisch vier Reflektionsspektren von Weizenkörnern mit definierter Gutfeuchte gezeigt und der Wellenlängenbereich gewählt, in dem die Schwingungsbanden des Wassers zu finden sind. Die Einzelspektren setzen sich aus Mittelwertspektren von je fünf Teilproben zusammen. Diese Messungen wurden noch viermal mit jeweils neu angesetzten Proben wiederholt.

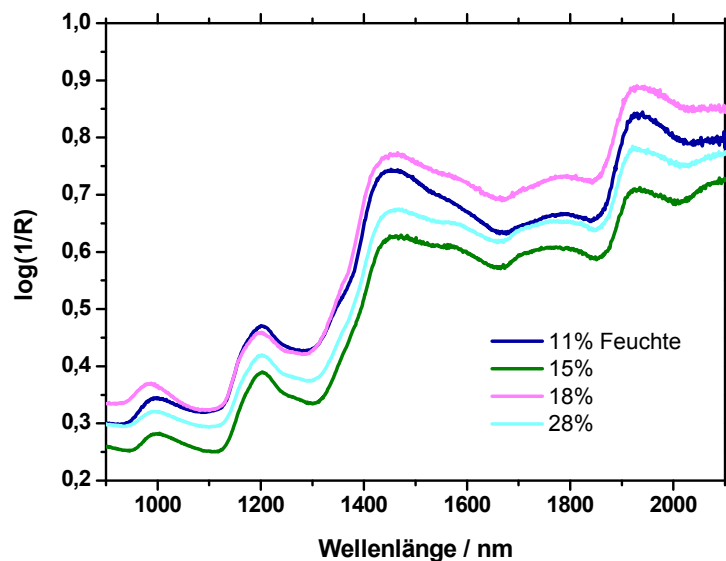


Bild 25: Reflektionsspektren von Weizenkörnern mit unterschiedlichen Feuchtegehalten.

Neun aufgenommene Spektren je Feuchtegehalt wurden mittels Software *Unscrambler 9.8* (Fa. Camo, Norwegen) bearbeitet. Mit diesen normierten Spektren wird eine *PCA* (anhand ausgewählter Wellenlängenbereiche) durchgeführt, anhand derer die Gruppenbildung in den ersten beiden Hauptkomponenten dargestellt ist (**Bild 26**). Die Summe der Scoreplots der PC1 und PC2 ergeben 100%.

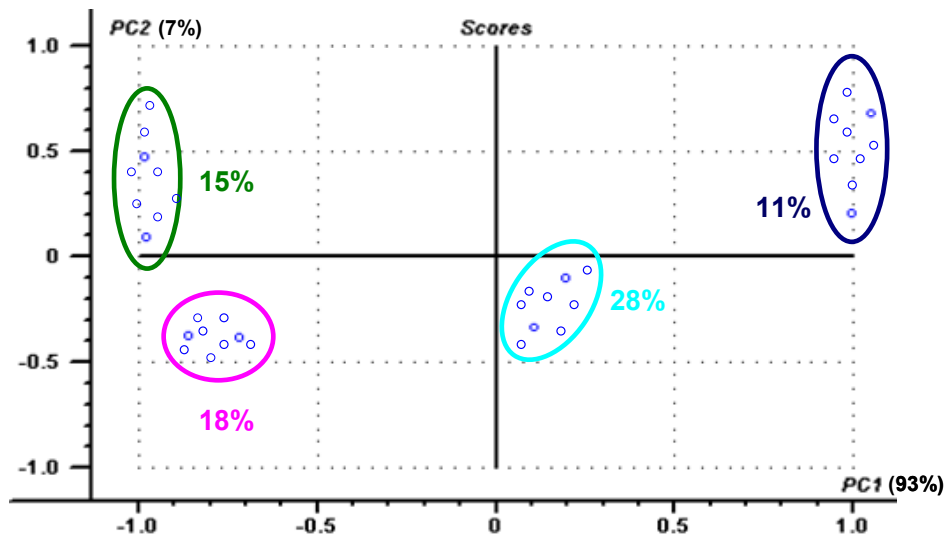


Bild 26: Reflektionsspektren von Weizenkörnern - Scoreplot der PCA Erklärungsanteil: PC1 93%, PC2 7%.

Nach dieser Vorverarbeitung sind Gruppen zu unterscheiden, allerdings ist die Gesamtheit der Proben 11, 15, 18 und 28 nicht eindeutig auf der ersten Hauptkomponente, sondern erst auf der zweiten zu unterscheiden, weshalb eine andere Datenvorbehandlung getestet werden sollte, auch mit dem Hintergrund, dass weitere Gutfeuchten in die Auswertung mit einbezogen werden müssen.

3.2.7 Spektroskopie an mit Schimmelpilzen kontaminierten Getreideproben

Bild 27 zeigt ein Reflektionsspektrum von sterilen unbefallenen Weizenkörnern sowie drei Spektren von Weizenkörnern, jeweils künstlich mit den Schimmelpilzen *Fusarium graminearum*, *Aspergillus niger* und *Penicillium verrucosum* inokuliert.

Aufgrund der relativ ähnlichen Reflektionsspektren der inokulierten Körner müssen chemometrische Auswerteverfahren herangezogen werden, um weitere Informationen zur Unterscheidung aus dem Spektrum abzuleiten.

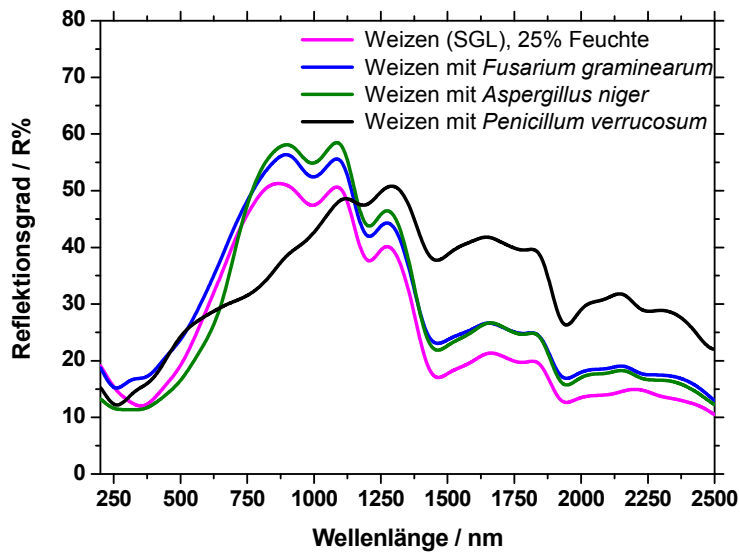


Bild 27: Reflektionsspektren von sterilen, unkontaminierten Weizenkörnern und künstlich mit Schimmelpilzen inokulierten Weizenproben gleicher Feuchte (25%).

Bei der Anwendung einer PCA der verschiedenen Proben (**Bild 28**) wird deutlich aufgezeigt, dass sich die Reflektionsspektren zwar auf der ersten Hauptkomponente trennen lassen, aber eine bessere Trennung erst mit weiteren vollzogen werden kann.

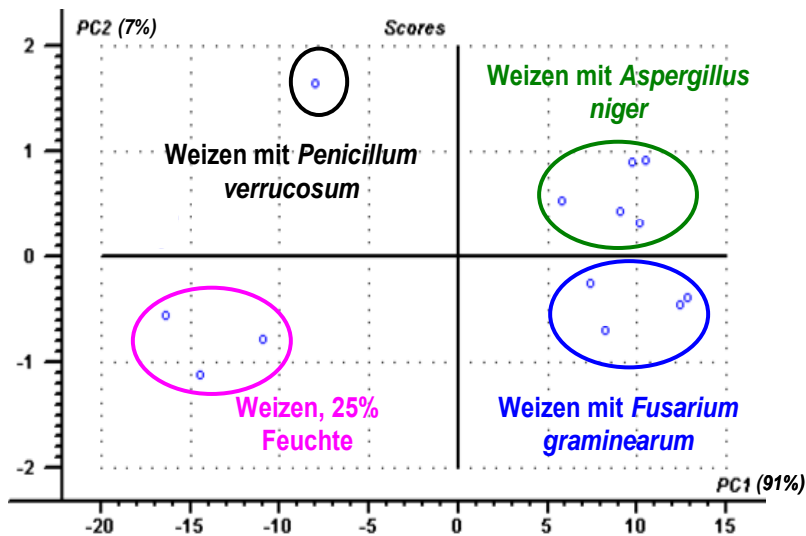


Bild 28: Reflektionsspektren von unkontaminierten Weizenkörnern und künstlich mit Schimmelpilzen inokulierten Weizenproben gleicher Feuchte (25%) - Scoreplot der PCA, Erklärungsanteil: PC1 91%, PC2 7%.

Außerdem ist keine allzu deutliche Abtrennung zwischen dem Lagerpilz *Aspergillus* und dem Feldpilz *Fusarium* zu sehen. Dafür lassen sich die unkontaminierten Proben und die mit *Penicillium* genauer abgrenzen. Genauso müssen die Datenvorbehandlungen weiter spezifiziert werden und mehr Datensätze von Proben ermittelt und in die Betrachtung einbezogen werden. Wie bereits oben erwähnt, unterscheiden sich die Körner in

ihrer Größe, haben aber denselben Feuchtigkeitsgehalt (25%). Einzig das Reflektionsspektrum von *Penicillium verrucosum* kann deutlich von dem unbefallenen Kornspektrum und den anderen Gattungen unterschieden werden und mittels Abgleichen mit einer angelegten Spektrendatenbank der Reinkulturen (**Bild 29**) können Rückschlüsse auf die Gattung und Art gezogen werden. Die Ergebnisse von *Aspergillus niger* und *Fusarium graminearum* liegen nah beieinander und müssten einzeln betrachtet besser abzugrenzen sein.

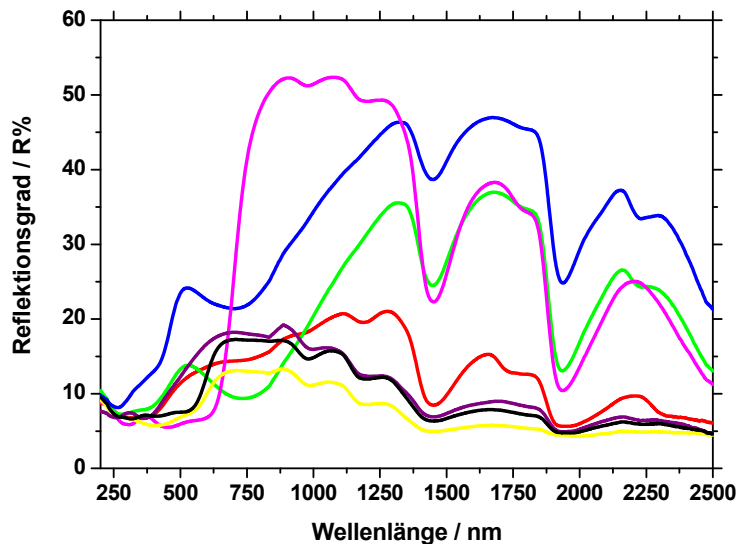


Bild 29: Reflektionsspektren der Reinkulturen: *Penicillium verrucosum* (blau), *Penicillium chrysogenum* (rot), *Aspergillus niger* (pink), *Aspergillus versicolor* (grün), *Fusarium poae* (lila), *Fusarium graminearum* (schwarz) und *Fusarium culmorum* (gelb).

Anhand einer Spektrendatenbank von Reinsubstanzen müssen die in der Literatur (KESSLER 2007) beschriebenen Methoden der *Multivariate Curve Resolution* bzw. weitere o.g. statistische Auswertungen Anwendung finden.

3.2.8 Kombination von Reflexions- und Emissionsspektroskopie

Bei der Fluoreszenzspektroskopie bieten sich diese Auswertungsmethoden bzw. auch die Faktoranalyse an, da die Reinspektren der Schimmelpilze auf Agar (PDA und MEA+Cl) und kontaminierte Getreideproben vermessen wurden. Ein dabei auftretendes Problem war die "Eigenfluoreszenz" des Agar (**Bild 30**).

Durch die gezeigte Überlagerung der Spektren, ist es nicht zweifelsfrei möglich, die Fluoreszenzeigenschaften der Schimmelpilze zu bestimmen. Daher werden in aktuellen Arbeiten die Schimmelpilze vom Agar abgenommen (vortexen) und in Lösung am konventionellen Fluoreszenzspektrometer oder eingedampft mittels Konfokalmikroskopie (mit Fluoreszenzanregung) untersucht. So sollte die störende Matrixlumineszenz minimiert werden und ein eindeutiger Nachweis der Schimmelpilze gelingen.

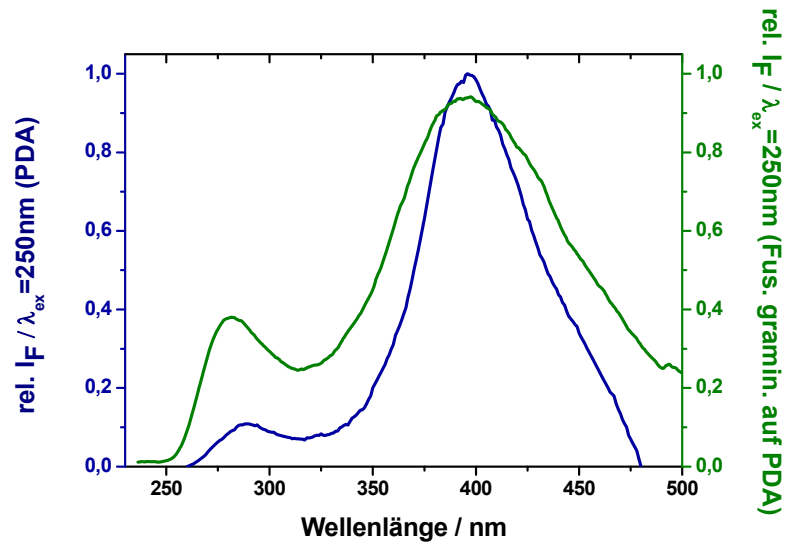


Bild 30: Fluoreszenzemissionsspektren von PDA (blau) und *Fusarium graminearum* auf PDA (grün) bei einer Anregung $\lambda_{ex} = 250$ nm.

Als Ergebnis kann bereits aufgeführt werden, dass unter den momentanen experimentellen Bedingungen keine Schimmelpilze auf Getreide unter der kritischen Keimzahl nachgewiesen werden können, da einerseits die Fluoreszenzemission der Körner die der Pilze überlagert (**Bild 31**) und andererseits vom ATB beimpfte Proben schon sichtbaren Pilzbefall aufwiesen, bevor dieser detektiert werden konnte. Diese Problematik wurde auch nicht durch die mehrtägige Nachverfolgung des Pilzwachstums von *Fusarium graminearum*, *Aspergillus niger* und *Penicillium verrucosum* gelöst.

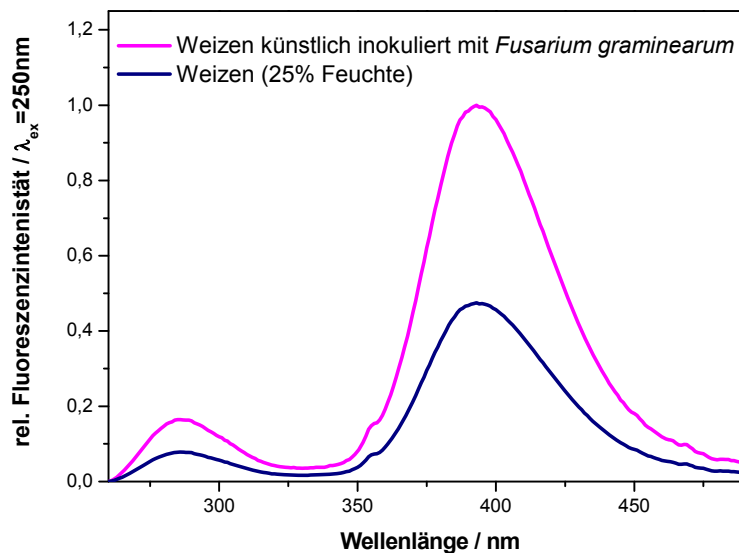


Bild 31: Fluoreszenzspektren von sterilen, unbefallenen Weizenkörnern (blau) und künstlich mit *Fusarium graminearum* inokulierten Weizenkörnern (pink).

3.2.9 *Spektroskopische Untersuchungen von Labor- und Feldproben*

In natürlich mit Mykotoxinen kontaminierten Getreideproben muss davon ausgegangen werden, dass mehrere Toxine gleichzeitig und in unterschiedlichen Mengen vorliegen. Für weitere systematische Untersuchungen zur Detektion von Mykotoxinen mittels verschiedener Methoden ist jedoch das Vorliegen nur eines Toxins von Vorteil. Deshalb wurden für weitere Modellversuche Getreideproben gezielt mit jeweils einem Mykotoxin in unterschiedlichen Mengen versetzt (gespikt). Es wurden systematisch verschiedene Einflussgrößen untersucht: Applikationsform des Getreides (ganzes Korn, Mehl), Einwirkdauer des Mykotoxins, Einfluss der Lösungsmittel der kommerziell erhältlichen Toxine auf die weiteren Untersuchungen. Die Fluoreszenzuntersuchungen der Weizenkörner auf Mykotoxine waren möglich, anhand der Wahl geeigneter Anregungs- und Detektionswellenlängen, jedoch konnte keine Quantifizierung erfolgen, weil das Mykotoxin beim Aufbringen ebenso in das Korn eindringt und damit nicht mehr an der Kornoberfläche detektiert werden kann – es kann also bestenfalls ein semi-quantitativer Nachweis erfolgen.

Auf dem Gebiet der spektroskopischen Methoden wurden die durch Laborversuche optimierten Verfahren auf Realproben übertragen. In Kooperation mit der Optimare GmbH wurde so geprüft, welche der aufgezählten Methoden bzw. Methodenkombinationen am besten für den Online-Nachweis geeignet sein könnten.

Künstlich inokulierte Weizenproben mit Schimmelpilzen konnten mittels Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden, jedoch nur einzelne Pilze, keine Pilzgemische wie sie bei Realproben auf dem Feld gefunden werden können. Auch wurden die „Veränderungen“ erst detektiert, als der Befall schon für den Menschen ersichtlich wurde – „Verschimmelung“ des Korns. Dasselbe Ergebnis ergab sich bei der Untersuchung der Getreidekörner mittels Reflektionsspektroskopie. Da Fluoreszenz- und Reflektionsspektroskopie beides Methoden zur Untersuchung von Kornoberflächen, und nicht des Inneren (d.h. ohne Aufschneiden des Korns) sind, wird dabei ein Befall des Korns im Inneren nicht berücksichtigt. Deshalb gestaltete sich der Vergleich mit Referenzuntersuchungen (z.B. HPLC-Ergebnissen) als schwierig, da die Probenahme vollkommen unterschiedlich ist. Aus einer 100 kg großen Teilprobe wurden Teilmengen für die Extraktion und für die Spektroskopie genommen. Außerdem wurden für die HPLC-Untersuchungen 100 g Materialproben extrahiert und die Mykotoxingehalte bestimmt. Bei den spektroskopischen Methoden sind nur geringe Probenmengen erforderlich (ca. 2 g für die Untersuchung mittels Reflektionsspektren), was zur Verringerung des Nachweises eines Befalls von Korn mit Pilz oder Toxin führt. Wenn die gesamte Probenmenge des Extraktionsmaterials vermessen und anschließend der Gehalt an Mykotoxinen bestimmt wurde, ergab sich eine Übereinstimmung von max. 63%. Der Nachweis eines einzelnen Mykotoxins bzw. Schimmelpilzes auf Proben direkt vom Feld ist möglich, allerdings für Realproben nicht ausreichend. Ein mögliches Szenario wäre, dass bestimmte Mykotoxine als „Leitsubstanzen“ betrachtet werden, aus deren Anwesenheit

dann auf einen möglichen Pilzbefall geschlossen werden kann und eine nachgeschaltete Einzelstoff-Analytik initiiert wird.

3.2.10 Fluoreszenzmessungen

Fa. Optimare Analytik GmbH & Co. KG

3.2.10.1 Experimenteller Aufbau zur Messung von Fluoreszenz von Getreideproben

Eine der zentralen Analysentechniken der Firma Optimare Analytik GmbH & Co. KG ist die LIF-Spektroskopie. Hierfür wurde ein mobiles LIF-Spektrometer mit dem Namen OPTIMOS entwickelt, das sehr universell einsetzbar ist. Dessen Aufbau wird im Folgenden kurz beschrieben.

Das System (**Bild 32**) besteht im Wesentlichen aus einem Laser (Nd:YAG, 5 ns Pulsbreite, 266 nm oder 355 nm), einem Sensorkopf und einem Detektionssystem. Licht aus dem Laser wird in einen Lichtleiter eingekoppelt und zum Sensorkopf geführt. Die vor dem Sensorkopf befindliche Probe wird zur Fluoreszenz angeregt und das Fluoreszenzlicht wird durch einen zweiten Lichtleiter zum Detektionssystem geleitet. Dieses besteht aus einem Spektrographen und einer CCD-Kamera mit integriertem Bildverstärker. Grundsätzlich werden mit dem System komplette Spektren in einem Schuss erfasst, zur Steigerung des Signal/Rausch-Verhältnisses werden jedoch üblicherweise die Spektren über mehrere Schüsse gemittelt. Der erfasste Wellenlängenbereich hängt vom eingebauten Gitter im Spektrographen ab und beträgt derzeit ca. 300 nm. Er kann durch Verdrehen des Gitters auf den gewünschten Spektralbereich eingestellt werden.

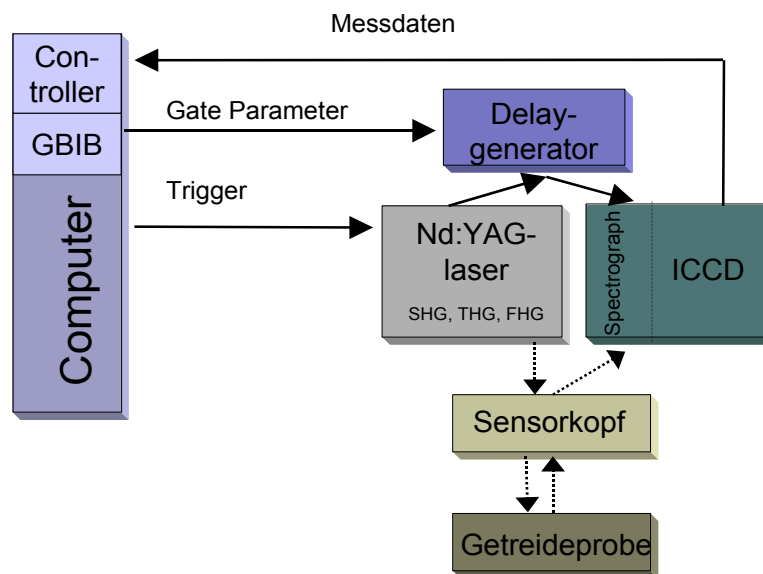


Bild 32: Schematischer Aufbau des OPTIMOS LIF-Spektrometers, durchgehende Linie: elektrisches Signal, gestrichelte Linie: optisches Signal.

Der zeitliche Ablauf sieht wie folgt aus: Das gesamte Messsystem wird von einem PC gesteuert. Dieser gibt ein Triggersignal an den Laser, worauf dessen Blitzlampe zündet. 150 μs später wird durch Triggern des Q-Switch der Laserpuls ausgelöst. Die zeitliche Steuerung der Spektrenaufnahme erfolgt über die Steuerung des Bildverstärkers. Dessen Öffnungszeitpunkt und -zeitdauer wird von einem Delay-Generator gesteuert, der die entsprechenden Parameter vom PC erhält. Die von der CCD-Kamera aufgenommenen Spektren werden an den PC übertragen (**Bild 33**).

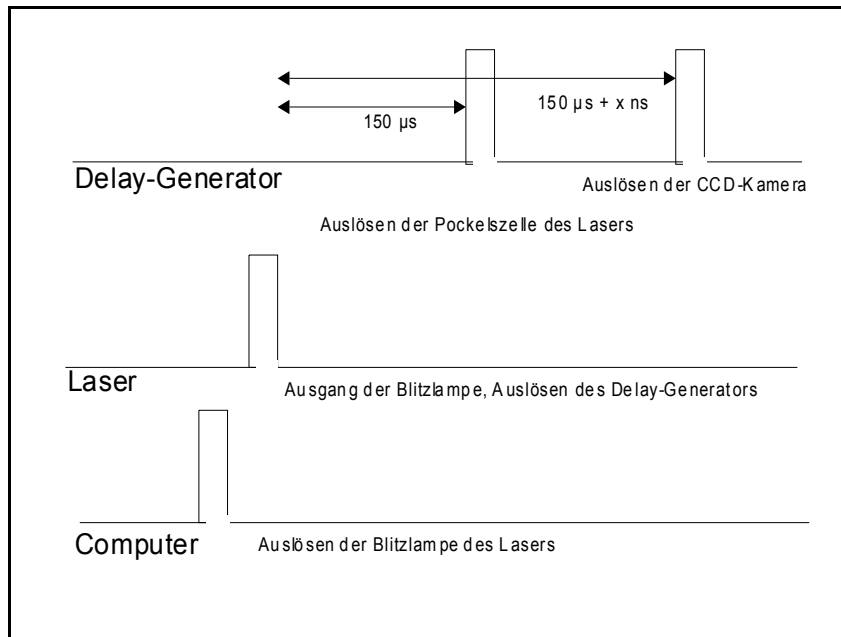


Bild 33: Timing des Messablaufs.

Damit lassen sich zeitaufgelöste Fluoreszenzspektren (Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit von Wellenlänge und Zeit => Datenmatrix) aufnehmen, indem man die Öffnungszeit sehr kurz (im Vgl. zur Dauer der Fluoreszenzemission) einstellt und den Zeitpunkt des Öffnens schrittweise verschiebt. Man kann aber auch die Öffnungsdauer sehr groß einstellen, um das gesamte Fluoreszenzsignal mit einem Anregungspuls zu erfassen. Schließlich ist es auch möglich, den Öffnungszeitpunkt so einzustellen, dass nur ein (zeitlicher) Teil des Fluoreszenzsignals erfasst wird. Dies wird zum Beispiel angewendet, wenn die Hintergrundfluoreszenz relativ kurzlebig ist und das interessierende Fluoreszenzsignal längerlebig ist. Dann kann man den Öffnungszeitpunkt so legen, dass die Hintergrundfluoreszenz weitgehend abgeklungen ist und man hauptsächlich das gewünschte langlebige Signal erfasst.

Sensorkopf

Bei dem zum Sensorkopf führenden Lichtleiterbündel handelt es sich um einen sogenannten Y-Lichtleiter, bei dem sensorseitig die Lichtleiter parallel angeordnet sind. Die anderen beiden Enden werden dann mit dem Laser bzw. Spektrographen verbunden. In dem Standardsensorkopf (**Bild 34**) wird der Lichtleiter durch ein Fenster (Quarz oder

Saphir) geschützt. Dies ist schräg gestellt, damit das Anregungslicht nicht in die Lichtleiter zurück reflektiert wird. Die Messstelle hat eine Fläche von ca. 1 cm² und eignet sich damit sehr gut zur Analyse von Getreidekörnern. Falls die Ortsauflösung noch höher sein soll, z.B. weil dann auch die Messempfindlichkeit steigt, wären auch modifizierte Messköpfe denkbar.



Bild 34: Sensorkopf für Fluoreszenzmessungen.

Im Gegensatz dazu wären größere Messflecken bei gleichzeitig hoher Empfindlichkeit mit dem beschriebenen Aufbau nicht mehr möglich. Hier müsste dann direkt mit einer Kamera und Filtern gearbeitet und auf die Flexibilität durch Spektrograph und Lichtleiter verzichtet werden.

3.2.10.2 Einfluss der Absorptionseigenschaften einer Probe auf deren Fluoreszenzeigenschaften

a) Zwei-Fluss-Kubelka-Munk Theorie

Die Bestimmung der Reflektivität einer Probe ist nicht nur als alleinige Auswertung sinnvoll, sie kann auch helfen, die LIF-Daten besser zu interpretieren und zu quantifizieren. Die starke Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von den Parametern der Probenmatrix erklärt sich schon alleine aus der Reabsorption des Fluoreszenzlichtes in der Matrix. Schon KORTÜM (1969b) bemerkt, dass die Fluoreszenzintensität im Vergleich zur diffusen Reflexion betrachtet werden müsse. Tatsächlich wurde von LÖHMANNSTRÖBEN & SCHÖBER (1999) beobachtet, dass sich eine gute Korrektur des Einflusses der Matrixparameter durch Division der gemessenen Fluoreszenz durch die diffuse Reflexion erreichen lässt:

$$\phi(\lambda_m) = \text{const} \times F(\lambda_m) / R \quad (\text{Gl. 19})$$

$\phi(\lambda_m)$	intrinsische Fluoreszenz einer dünnen Schicht	$d\phi(\lambda_m) = \beta(\lambda_m) \cdot dx$
$F(\lambda_m)$	gemessene Fluoreszenz	
λ_x, λ_m	Anregungs-, Emissionswellenlänge	
R	diffuse Reflektivität	

Eine einfache heuristische Betrachtung rechtfertigt dieses Verfahren: Die Albedo lässt sich

$$a = \frac{\mu_s}{\mu_a + \mu_s} = \frac{S/2b}{A/2 + S/2b} = \frac{S}{bA + S} \quad (\text{Gl. 20})$$

im Fall gleichstarker Vor- und Rückwärtsstreuung, $b = 1/2$, mit Hilfe der Kubelka-Munk-Beziehung

$$\frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{A}{S} \quad (\text{Gl. 21})$$

umschreiben zu

$$a = \frac{4R}{(1+R)^2} \quad (\text{Gl. 22})$$

a	Albedo	$a = \mu_s / \mu_t$ (Schwächungsfaktor auf einer mittleren freien Weglänge)
μ_t	(mikroskopischer) Extinktionskoeffizient	$\mu_t = \mu_a + \mu_s$
$\mu_a = \mu_{a,ana} + \mu_{a,soil}$	Absorptionskoeffizient von Analyt und Probenmatrix (in 1/cm)	
μ_s	Streukoeffizient in (1/cm)	
A und S	Kubelka-Munk-Absorptions- und Streukoeffizient	

Für den Fall geringer Reflexion lässt sich diese Gleichung dadurch nähern, dass der Nenner zu 1 gesetzt wird, d.h. $a \approx 4R$. Bei geringer Reflexion ist R also ungefähr proportional zur Albedo a, die dann ebenfalls klein ist.

Für die weitere Betrachtung nehmen wir an, dass das Licht bis zur mittleren freien Weglänge in die Probe eindringt. Der wahrscheinlichste Vorgang auf diesem Weg ist, aufgrund der niedrigen Albedo, die Absorption. Ein Teil der absorbierten Photonen bewirkt die Aussendung von Fluoreszenzphotonen. Wenn diese keiner Absorption unterliegen, könnte (durch einen großflächigen Detektor) direkt die intrinsische Fluoreszenz ϕ ge-

messen werden. Die Fluoreszenzphotonen haben aber im Mittel wieder eine freie Weglänge zu durchlaufen, bevor sie detektiert werden. Dabei wird ihre Zahl um den Faktor a verringert, es wird also nur ein Anteil $F \approx a \cdot \phi$ gemessen. Da, wie gezeigt, die Albedo a näherungsweise zur Reflexion proportional ist, kann man das Ergebnis auch mit einer Proportionalitätskonstante C ausdrücken als:

$$F(\lambda_m) = C \cdot \phi(\lambda_m) \cdot R(\lambda_m) \tag{Gl. 23}$$

Dies ist das Verfahren von LÖHMANNSRÖBEN & SCHOBER (1999) zur Ermittlung der intrinsischen Fluoreszenz. Es wird erwartet, dass diese Methode schlechter wird, wenn neben der Absorption die Streuung eine wesentliche Rolle spielt. Ob dies der Fall ist, werden die experimentellen Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen an gemahlenem und ungemahlenem Getreide zeigen. Gegebenenfalls muss die Korrekturmethode modifiziert werden.

b) Vierfluss-Theorie

Die obige Korrekturmethode erfolgte auf Basis der Kubelka-Munk-Theorie, die jedoch nicht berücksichtigt, dass bei Fluoreszenzprozessen Anregungs- und Emissionswellenlängen unterschiedlich sind und folglich die optischen Parameter der Probe bei zwei Wellenlängen berücksichtigt werden müssen. Dies kann durch Anwendung einer Vierfluss Theorie erreicht werden.

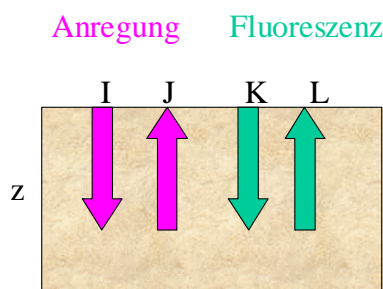
Es bezeichnet I den Fluss des Lichtes der Anregungswellenlänge in Anregungsrichtung und J den Fluss in Gegenrichtung. Entsprechend sind K (in Richtung von I) und L (in Richtung von J) die Flüsse bei der Emissionswellenlänge. Das Differentialgleichungssystem für diese Flüsse lautet (mit A' und S' als Abkürzung für die Kubelka-Munk-Koeffizienten bei Emissionswellenlänge und A_{ana} als Absorptionskoeffizient des Analyten ($= 2 \mu_{a,ana}$):

$$dI/dz = - (A+S) I + S J \tag{Gl. 24}$$

$$-dJ/dz = - (A+S) J + S I \tag{Gl. 25}$$

$$dK/dz = -(A'+S')K + S'L + F \mu_{ana}(I+J) \tag{Gl. 26}$$

$$-dL/dz = -(A'+S')L + S'K + F \mu_{ana}(I+J) \tag{Gl. 27}$$



Das Gleichungssystem wird integriert mit den Randbedingungen $I(\infty) = J(\infty) = K(\infty) = L(\infty) = K(0) = 0, I(0) = 1$ und liefert dann für $L(z=0)$, also für die beobachtete Fluoreszenz F an der Probenoberfläche. Der daraus folgende Ausdruck wird so umgeformt, dass nur noch messtechnisch erfassbare Größen vorkommen:

$$F(\lambda_m) = 2 \frac{(1+R) \cdot (1+R') \cdot R \cdot R'}{R \cdot S' + S \cdot R' - R \cdot R' \cdot (R \cdot S + R' \cdot S')} \beta(\lambda_m) \quad (\text{Gl. 28})$$

Die Unterschiedlichkeit der Absorption von Getreidekörnern, die sich im sichtbaren Spektralbereich durch die verschiedenen Färbungen zeigt, wurde vom Projektpartner Universität Potsdam gezeigt. Bei der Auswertung kommt es folglich darauf an, aus dem gemessenen Fluoreszenzspektrum F auf das intrinsische, von externen Einflüssen unabhängige Fluoreszenzspektrum b zu schließen und darauf Auswertemethoden anzuwenden. Gemäß $F = \text{Faktor} \times \beta$ wird der Korrekturfaktor gesucht, mit dem sich F in β überführen lässt.

3.2.10.3 Monte-Carlo-Modellierung der Lichtausbreitung in der Probe

Die Beeinflussung des messbaren Fluoreszenzspektrums F von Mykotoxin-belastetem Getreide durch die Lichtabsorption im Getreidekorn konnte in der Anfangsphase des Projektes experimentell noch nicht untersucht werden. Um die beschriebenen Korrekturverfahren unter verschiedenen Bedingungen dennoch testen zu können, wurde ein Simulationsprogramm entwickelt, das die Prozesse (Vielfach-) Streuung, Absorption und Fluoreszenzemission beschreibt. Für solche Fälle stehen keine allgemeinen Lösungen der Strahlungsflussgleichung zur Verfügung. Bei verschiedenen verwandten Fragestellungen – vor allem aus dem Bereich der Medizin – haben sich Monte-Carlo-Simulationen als geeignet erwiesen. Es wurde daher eine Monte-Carlo-Simulation erstellt, d.h. es wird das Schicksal einer Vielzahl von Photonen(-Paketen) verfolgt, die den oben beschriebenen Prozessen unterliegen. Damit können systematisch bestimmte Probenparameter variiert, und deren Einfluss auf das Fluoreszenzspektrum und das Reflektionsspektrum untersucht werden, und das vielfältiger, als es experimentell durchführbar wäre. Die Simulationen können experimentelle Untersuchungen natürlich nicht ersetzen aber sinnvoll ergänzen.

Das Programm simuliert die Lichtausbreitung in einer streuenden und absorbierenden Probe (**Bild 35**). Das Anregungslicht trifft auf eine in x - und y -Richtung unendlich ausgedehnte Probenschicht einer einstellbaren Dicke. Die Probe selbst wird als homogene Mischung des Getreides und eines Analyten angenommen. Der Brechungsindex der Probe bestimmt das Verhalten des Lichtes bei Kontakt mit der Oberfläche (Transmission und Reflexion nach den Fresnel'schen Transmissionsformeln). Da dabei der Winkel zwischen der Richtung des Lichtes und der Oberfläche relevant ist, muss die Oberflä-

chenform im Modell spezifiziert werden. Die „hintere“ Probenoberfläche wird als Ebene modelliert, die „vordere“ als glatte oder wahlweise gewellte Fläche.

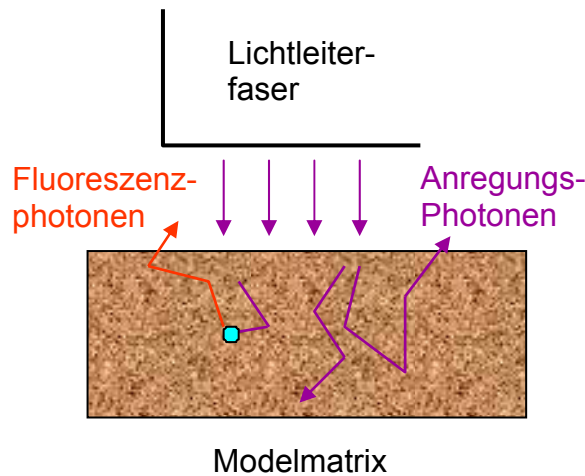


Bild 35: Illustration der Lichtausbreitung in der Probe.

Die Streu- und Absorptionskoeffizienten sind wellenlängenabhängig. Für die Simulation ist deshalb ihr Spektrum vorzugeben. Es hat sich gezeigt, dass man brauchbare Modellierungen der Situation in realen Matrices erhält, wenn man für die Streuung ein Potenzgesetz (wie bei Rayleigh-Streuung) und für die Absorption ein Exponentialgesetz ansetzt. Das Simulationsprogramm verwendet dies als Vorgabe, bietet aber auch andere Möglichkeiten. Die Matrixabsorption kann zusätzlich noch durch den Darkness-Faktor skaliert werden.

Der gestreute Anteil erfährt eine zufällige Richtungsänderung, deren Winkelverteilung aus einer Theorie des Streuprozesses kommen muss. Es gibt zwei plausible Wahlen dafür: Rayleighstreuung mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung des Streuwinkels

$$p(\theta) = \frac{3}{4}(1 + \cos^2(\theta)) \tag{Gl. 29}$$

und Henyey-Greenstein-Streuung,

$$p(\theta) = \frac{1 - g^2}{(1 + g^2 - 2g \cos(\theta))^{3/2}} \tag{Gl. 30}$$

die von einem Parameter g (Anisotropie-Faktor) abhängt.

Die Fluoreszenz des Analyten wird als isotrope Fluoreszenz folgendermaßen modelliert: Von der gesamten, nach einer freien Weglänge absorbierten Intensität, erhält der Analyt den Anteil

$$\frac{\mu_{a,ana}}{\mu_{a,ana} + \mu_{a,soil}} \quad (\text{Gl. 31})$$

Seine Quantenausbeute bestimmt, welcher Anteil davon zur Fluoreszenz führt. Deren spektrale Verteilung muss als Modellparameter spezifiziert werden.

Algorithmus

Der Monte-Carlo-Algorithmus simuliert die zufälligen Wege einer großen Zahl von Photonen durch den Boden mit zufälligen Streu- und Absorptions- und Fluoreszenzprozessen. Dabei wird zur Effizienzsteigerung mit Photonenpaketen gearbeitet. Die Paketgröße wird durch ein Gewicht angegeben, das zu Beginn auf 1.0 gesetzt wird. Durch Absorption und Verlassen der Probe verringert sich das Gewicht bis es unter eine bestimmte Größe fällt.

Auf dem Weg einer freien Weglänge kommt es zur Absorption eines einzelnen Photons mit der Wahrscheinlichkeit

$$1 - a = \frac{\mu_a}{\mu_a + \mu_s} \quad (\text{Gl. 32})$$

die Intensität des Photonenpakets reduziert sich also um den Faktor a (Albedo).

Das Flussdiagramm (**Bild 36**) unten zeigt die wesentlichen Schritte während der Simulation.

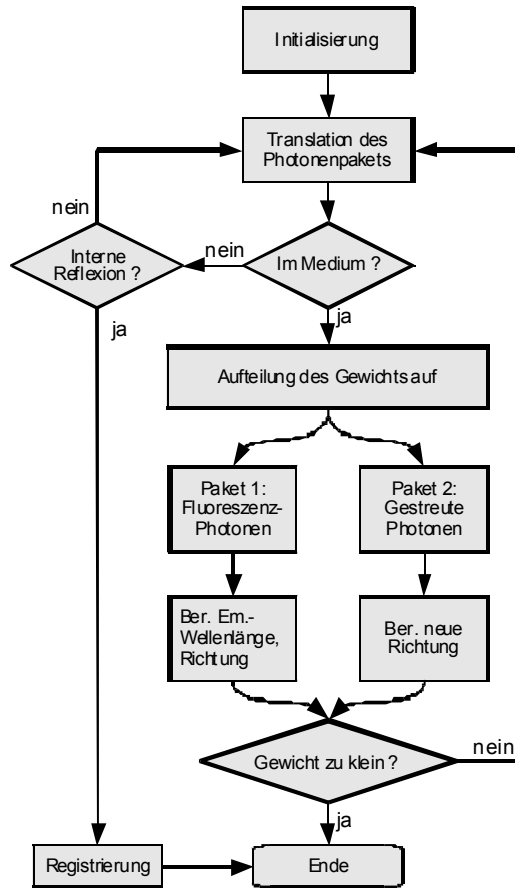


Bild 36: Flussdiagramm für Monte-Carlo-Simulation der Lichtausbreitung.

Für aussagekräftige Ergebnisse sind mindestens 100000 Photonenpakete zu simulieren. Zur Überprüfung, ob die simulierten Daten plausibel sind wurde die Messung von Kalibrierproben simuliert, bei der zum einen die Analytkonzentration variiert wurde und zum anderen die Gesamt-Helligkeit. Wie erwartet steigt die Fluoreszenzintensität mit der Konzentration des Analyten und die Steigung der Kalibriergerade hängt von der Helligkeit der Probe ab (**Bild 37**).

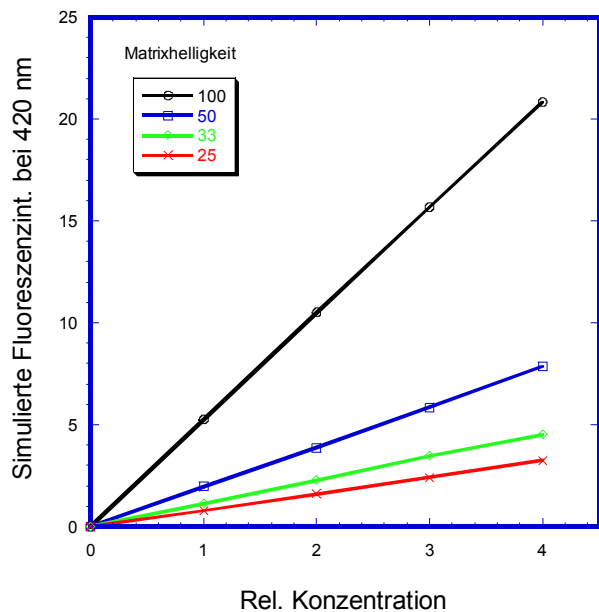
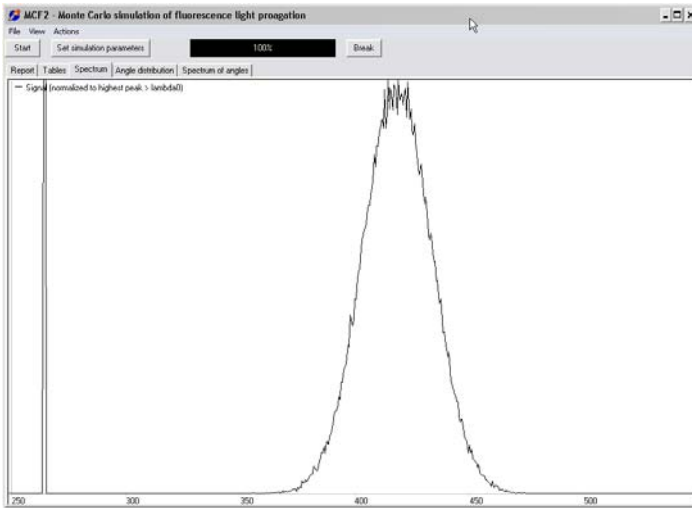


Bild 37: oben: simuliertes Spektrum, unten: simulierte Kalibriergerade.

Vergleich der Verfahren zur Korrektur der Matrixabhängigkeit der Fluoreszenz mit Hilfe der Monte-Carlo-Simulation

Bei der Auswertung von Fluoreszenzspektren kommt es darauf an, aus dem gemessenen Fluoreszenzspektrum F auf das intrinsische, von externen (Matrix-)Einflüssen unabhängige Fluoreszenzspektrum β zu schließen und darauf Auswertemethoden anzuwenden. Gemäß $F = k \times \beta$ wird der Faktor k gesucht, mit dem sich F in β überführen lässt. Diese Korrektur müsste für den gesamten auszuwertenden Wellenlängenbereich durchgeführt werden, es sei denn, man beschränkt sich auf eine einzelne auszuwertende Wellenlänge.

Während die Bestimmung von R bzw. R' parallel zur Fluoreszenzmessung experimentell möglich ist – wie die Umsetzung denkbar ist, hängt von der Messgeometrie ab – ist

die Bestimmung des Streukoeffizienten S experimentell aufwändiger und vermutlich nicht on-line und *in situ* umsetzbar. Um eine Korrektur gemäß Glg. 23 dennoch durchführen zu können, wurde ein Modell für die Höhe des Streukoeffizienten (wellenlängenabhängig) angenommen. Dies basiert auf Messdaten von Sand, der von den optischen Eigenschaften den Getreidekörnern ähnlich erscheint, und durch eine λ^{-4} -Funktion angepasst wurde:

$$S(\lambda) = 100 (\lambda_0/\lambda)^4 \quad (\text{Glg. 33})$$

λ_0 Anregungswellenlänge (266 nm).

Monte-Carlo-Simulation der Lichtausbreitung

Die Beeinflussung des messbaren Fluoreszenzspektrums F von Mykotoxin-belastetem Getreide durch die Lichtabsorption im Getreidekorn ist experimentell schwierig zu bestimmen. Um die Korrekturverfahren unter verschiedenen Bedingungen dennoch testen zu können, wurde die Lichtausbreitung in der Probe durch Monte-Carlo-Simulation modelliert.

Es können (und müssen) alle relevanten optischen Parameter der Probenmatrix und des Analyten vorgegeben werden, insbesondere:

- Absorptionskoeffizient der Matrix (1/cm), Spektrum
- Streukoeffizient der Matrix (1/cm), hier: $S(\lambda) = 100 \cdot (\lambda_0/\lambda)^4$
- Konzentration und Extinktionskoeffizient des Analyten
- Fluoreszenzquantenausbeute und -spektrum des Analyten

Als Simulationsergebnis erhält man dann ein „gemessenes“ Fluoreszenzspektrum sowie das dazugehörige diffuse Reflexionsspektrum.

Ziel der Simulationsrechnungen war es, verschiedene Korrekturverfahren anzuwenden, damit überprüft werden kann, welche Parameter einen starken Einfluss haben und welche einen weniger starken. Folgende Verfahren wurden verglichen:

1. LöhScho: Division von F durch R' (LÖHMANNSRÖBEN & SCHOBER 1999)
2. OP1: Division von F durch $(R + R') / 2$ (heuristischer Ansatz)
3. OP2: Glg. 23 (mit λ^4 Modell für S)

Durchführung der Simulation

Zur Überprüfung der Korrekturverfahren wurden Kalibrierkurven simuliert, in dem die Fluoreszenz von Proben mit typisch vier verschiedenen Analytkonzentrationen berech-

net wurde. Um die Rechnung zu beschleunigen, wurde nur bei der Wellenlänge des Fluoreszenzmaximums ausgewertet.

Nun wurde die Gesamtabsorption (Helligkeit) der Probenmatrix in vier Schritten variiert, so dass man insgesamt 4 x 4 Proben mit vier verschiedenen Analyt-Konzentrationen und vier verschiedenen Matrix-Färbungen simuliert. Das Bild unten beschreiben die verschiedenen Farben der Geraden verschiedene Probenhelligkeiten. Zur besseren Übersicht sind die Daten auf 1 normiert (**Bild 38**).

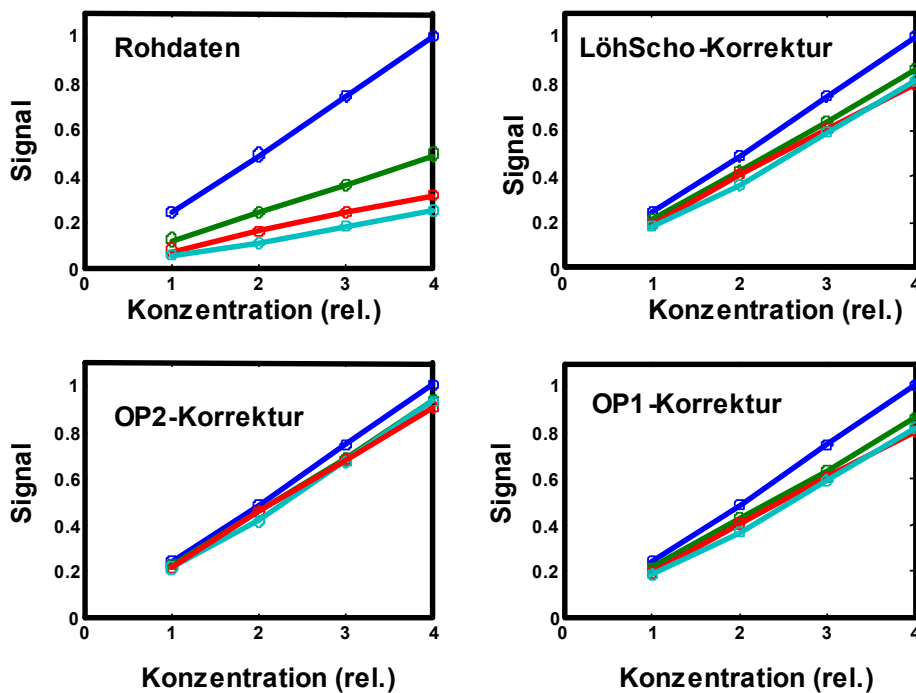


Bild 38: Simulierte Kalibriergeraden (Fluoreszenzintensität vs. Analytkonzentration bei verschiedenen Probenhelligkeiten ohne (oben links) und mit Korrektur der Matrix-Absorption.

Folgendes fällt auf:

Die unkorrigierten Daten zeigen das erwartete Verhalten, die Steigung der Kalibriergeraden variiert deutlich mit der Helligkeit der Probenmatrix.

- Das Korrekturverfahren LöhScho reduziert die Abhängigkeit des Fluoreszenzsignals von der Probenhelligkeit bereits deutlich.
- Das Verfahren OP1 verbessert die Korrektur nur geringfügig.
- Das Verfahren OP2 bringt wiederum eine deutliche Verbesserung der Korrektur, der Einfluss der Probenhelligkeit auf das Fluoreszenzsignal wurde fast vollständig korrigiert.

Die Wirkung der Korrekturverfahren wurde unter verschiedenen Bedingungen getestet: Zunächst wurden zwei verschiedene Gesamthelligkeiten der Probenmatrix simuliert. Weiterhin wurde überprüft, wie gut die Korrekturfunktionen wirken, wenn nicht, wie im

Vierfluss-Modell, von diffuser Anregung ausgegangen wird, sondern von kollimierter Anregung, wie man es üblicherweise mit dem Laser erreicht.

Da, wie oben erwähnt, die Streufunktion der Probe nicht *in-situ* bestimmt werden kann, wurde auch noch simuliert, wie groß der Fehler bei der Spektrenkorrektur ist, wenn man diese Funktion mit falschen (von der Simulation abweichenden) Parametern verwendet.

Die Ergebnisse wurden wie folgt ausgewertet:

Für Proben gleicher Konzentration aber verschiedener Helligkeiten wurden die relativen Abweichungen (= Standardabweichung/Mittelwert) der Fluoreszenzintensität berechnet. Diese relativen Abweichungen wurden für alle Konzentrationen berechnet und wiederum gemittelt. Diese Auswertung wurde zum Einen mit den Rohdaten, zum Anderen mit den nach den oben beschriebenen Verfahren korrigierten Intensitäten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Bild 39** graphisch dargestellt.

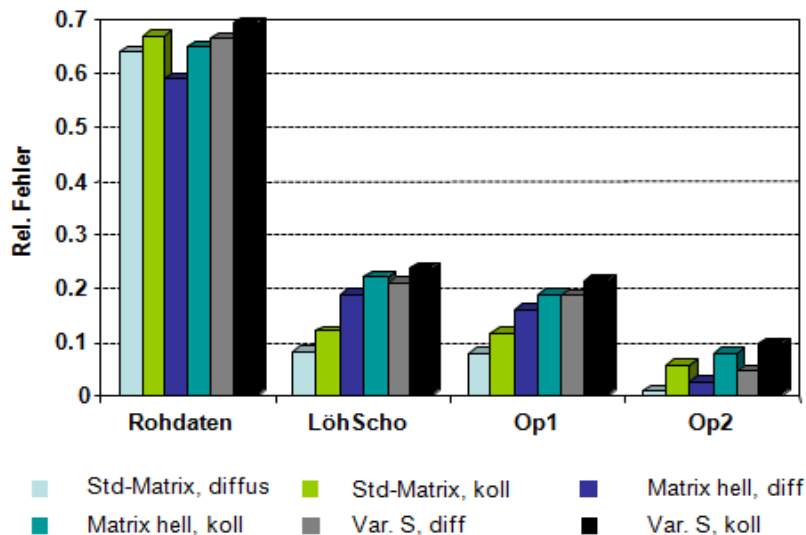


Bild 39: Relativer Fehler der Kalibrierkurven mit und ohne Korrektur der Matrix-Absorption Var. S: $S(\lambda) = 200 (\lambda\tilde{\sigma}/\lambda)^3$ statt $S(\lambda) = 100 (\lambda\tilde{\sigma}/\lambda)^4$.

Die obigen Simulationsergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Alle Verfahren reduzieren die Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Probenhelligkeit.
- Alle Korrekturverfahren wirken besser, wenn bei der Simulation diffus angeregt wird. Dies ist verständlich, da die den Korrekturverfahren zugrunde liegenden Modelle ebenfalls von diffuser Beleuchtung ausgehen (Rechnungen zeigen, dass bei diffuser Beleuchtung die Reflektivität höher und die Eindringtiefe geringer ist als bei kollimierter Beleuchtung).

- Das Korrekturverfahren OP2 bringt noch einmal unter allen Bedingungen eine Verbesserung der Korrektur gegenüber dem LöhScho-Verfahren, selbst wenn der in das Verfahren eingehende Streukoeffizient fehlerhaft ist.
- Die Korrekturverfahren zeigen bei der dunkleren Probenmatrix bessere Ergebnisse als bei der helleren.

3.2.10.4 Konzept für ein Mykotoxin-Messsystem zur gleichzeitigen Messung von Fluoreszenz und Reflektion

In der Anfangsphase des Projektes lagen noch keine Schimmelpilzbelasteten Getreideproben vor, so dass an der Universität Potsdam spektroskopische Untersuchungen mit Roggenvollkornmehl durchgeführt wurden, das mit Ochratoxin A (OTA) kontaminiert war. Diese Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) OTA Fluoreszenz lässt sich um 330 nm und um 380 nm gut anregen und oberhalb 400 nm gut detektieren. Die Korrelation dieser Daten mit der Konzentration ist jedoch schlecht. Die Qualität der Korrelation wird deutlich besser, wenn man stattdessen das Verhältnis der Fluoreszenzsignale beider Anregungswellenlängen aufträgt. So wurden Nachweisgrenzen von 30 ppm erreicht.
- b) Reflexionsspektren von Roggen mit Pilzbefall unterscheiden sich von unbefallenen besonders deutlich oberhalb der Wellenlänge 400 nm.

Für das Sensorkonzept bedeutet dies, dass mindestens in zwei Wellenlängenbereichen (330 nm und 380 nm) angeregt und oberhalb von 400 nm die Fluoreszenz gemessen werden muss. Um Punkt b zu berücksichtigen, bietet es sich an, die Fluoreszenz um 430 nm zu detektieren und gleichzeitig eine weitere Anregungswellenlänge um 430 nm vorzusehen, damit die Reflexion in diesem Bereich gemessen werden kann. Man hätte dann insgesamt drei Anregungslichtquellen (330 nm, 380 nm, 430 nm) und eine Detektionswellenlänge um 430 nm. Als Lichtquellen für die Anregung sind hier Xe- Blitzlampen mit geeigneten Filtern zur Eingrenzung der Anregungswellenlängen vorgesehen.

Wie so ein Messaufbau aussehen kann, ist in **Bild 40** zu erkennen. Die drei Lichtquellen werden durch dichroitische Strahlteiler (Langpassfilter mit Wellenlängen 400 nm und 350 nm) auf eine Strahlachse vereint und auf die Probe gelenkt. Hier besteht die Möglichkeit, durch Einbau einer Scan-Optik die Probe orts aufgelöst zu vermessen. In der Illustration ist dies am Beispiel eines mit Getreide gefüllten Förderbandes dargestellt.

Die Detektion, welche voraussichtlich mit einem Photomultiplier erfolgen wird, ist als separater Aufbau dargestellt. Grundsätzlich wäre auch eine Integration der Detektionsoptik in das Anregungsmodul denkbar. In diesem Fall müsste der Detektor oben, also an der rückseitigen Verlängerung der Strahlachse der Anregung angebracht sein.

Da jedoch der 430 nm Messkanal auch die Reflektion registrieren soll, ist eine Abwinkelung der Detektionsachse ratsam. Denkbar wäre auch, die Detektion der reflektierten Strahlung bei 430 nm durch einen zusätzlichen Detektor zu erfassen. Dieser könnte

dann durchaus einfacher und somit kostengünstiger sein, da die Lichtintensität der reflektierten Strahlung deutlich höher sein wird als die der Fluoreszenzstrahlung.

Die Integration des Detektors in das Anregungsmodul würde darüber hinaus auch die Einbindung eines Scanners erleichtern. Mit diesem könnte dann das Förderband quer zu Transportrichtung abgetastet werden.

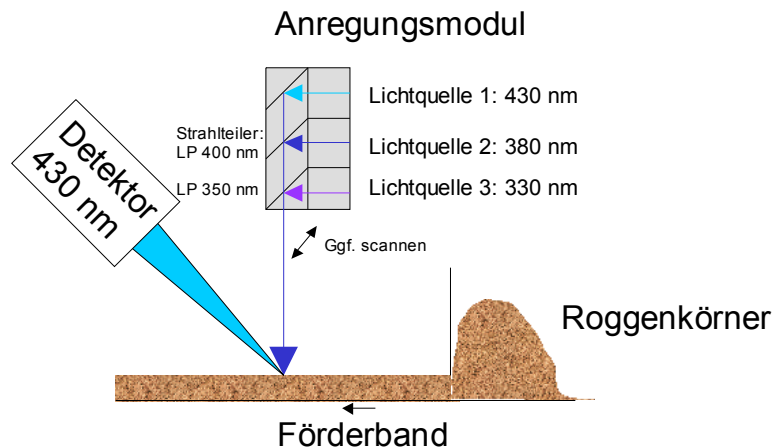


Bild 40: Optischer Aufbau (Konzept) eines Mykotoxindetektionssystems.

Die verwendeten Anregungs- und Detektionswellenlängen ließen sich noch entsprechend dem Projektfortschritt verändern. Die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen an Realproben im weiteren Projektverlauf deuten jedoch darauf hin, dass eine Beschränkung auf nur wenige Messwellenlängen nicht ausreicht, um belastete von unbelasteten Proben zu unterscheiden. Dieses Konzept wurde daher nicht in eine Geräteentwicklung umgesetzt.

3.2.10.5 Fluoreszenzmessungen von Schimmelpilzen auf Getreidekörnern

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen hatten das Ziel, mögliche Anregungs- und Emissionswellenlängen für einen Mykotoxinsensor zu identifizieren. Die Messungen wurden an der Universität Potsdam durchgeführt.

Zur Übersicht wurden von den Proben (Weizenkörner alleine und Schimmel belastete Weizenkörner) Fluoreszenzemissionsspektren mit Anregungswellenlängen von 220 nm bis 500 nm und Emissionswellenlängen ab 10 nm oberhalb der Anregungswellenlänge aufgenommen. In **Bild 41** oben wurden die Fluoreszenzdaten zu besserer Übersicht als totales Fluoreszenzspektrum oder auch EEM-Spektrum (Excitation Emission Matrix) dargestellt.

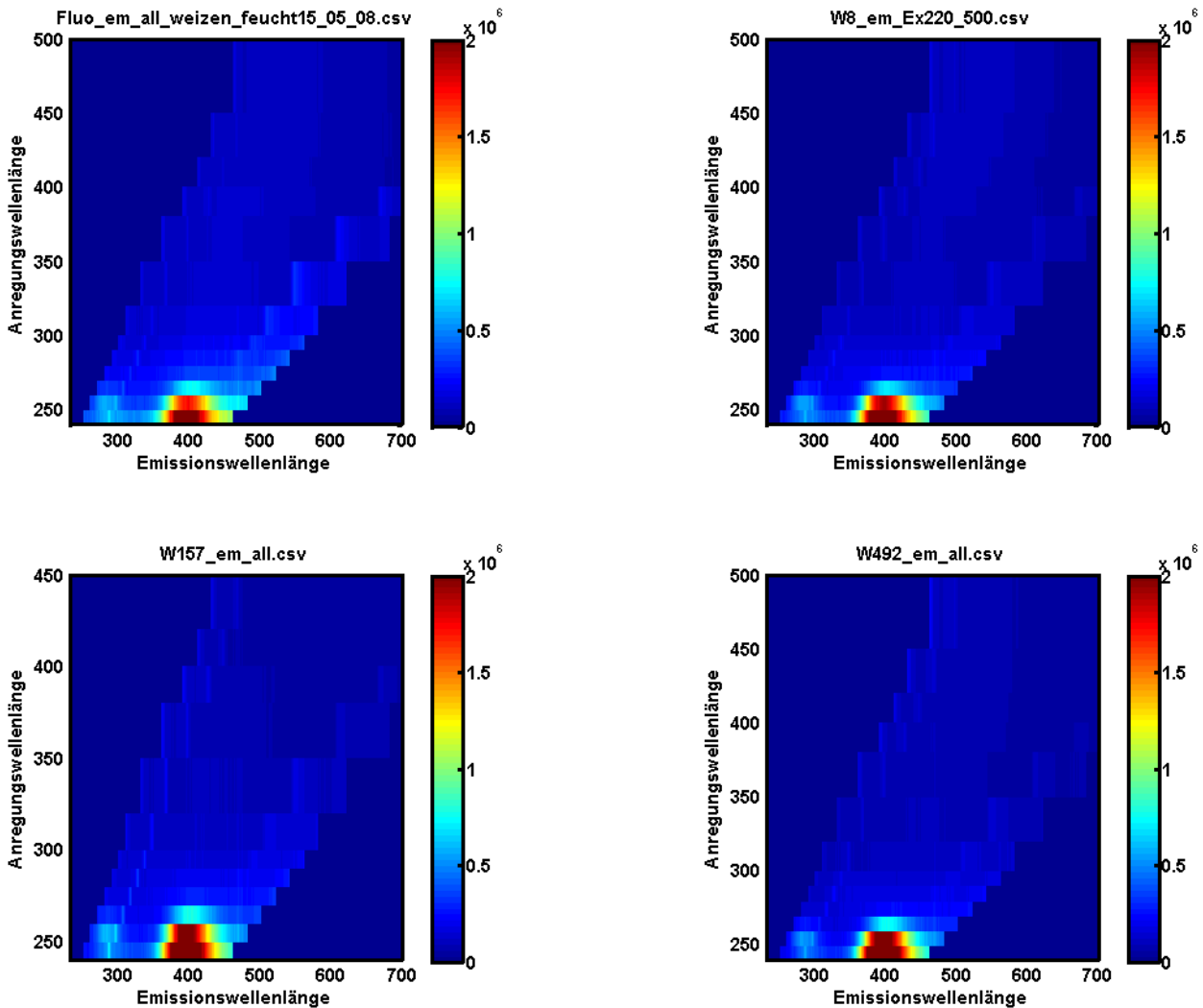


Bild 41: Anregungs-Emissions-Matrix der Fluoreszenz von unbelasteten sowie mit verschiedenen Schimmelpilzen belasteten Weizenkörnern.

Hier wird die Fluoreszenzintensität als Funktion von Anregungs- und Emissionswellenlänge als Farbe dargestellt. Den Zusammenhang von Farbe zu einem Intensitätswert verdeutlicht der rechts neben den Bildern dargestellte Farbbalken. Das Spektrum oben links zeigt die Fluoreszenz der unbelasteten Probe (Weizenkörner), die übrigen drei Grafiken die Fluoreszenz von verschiedenen pilzbelasteten Weizenproben.

Die Spektren werden dominiert von der Fluoreszenz der natürlichen Weizenbestandteile und unterscheiden sich in dieser Darstellung nicht sichtbar, d.h. die Fluoreszenz der belasteten Weizenkörner ist hier nicht zu unterscheiden von der Fluoreszenz der unbelasteten Körner. Es zeigt sich jedoch ein etwas differenzierteres Bild, wenn die Farbskalierung so geändert wird, dass noch Unterschiede bei den niedrigen Intensitäten sichtbar werden. Für das **Bild 42** wurde die Skalierung so geändert, dass bereits 10% der maximalen Intensität den Vollausschlag (dunkelrot) bewirken. Daher ist jeweils etwa der untere Bildteil übersteuert.

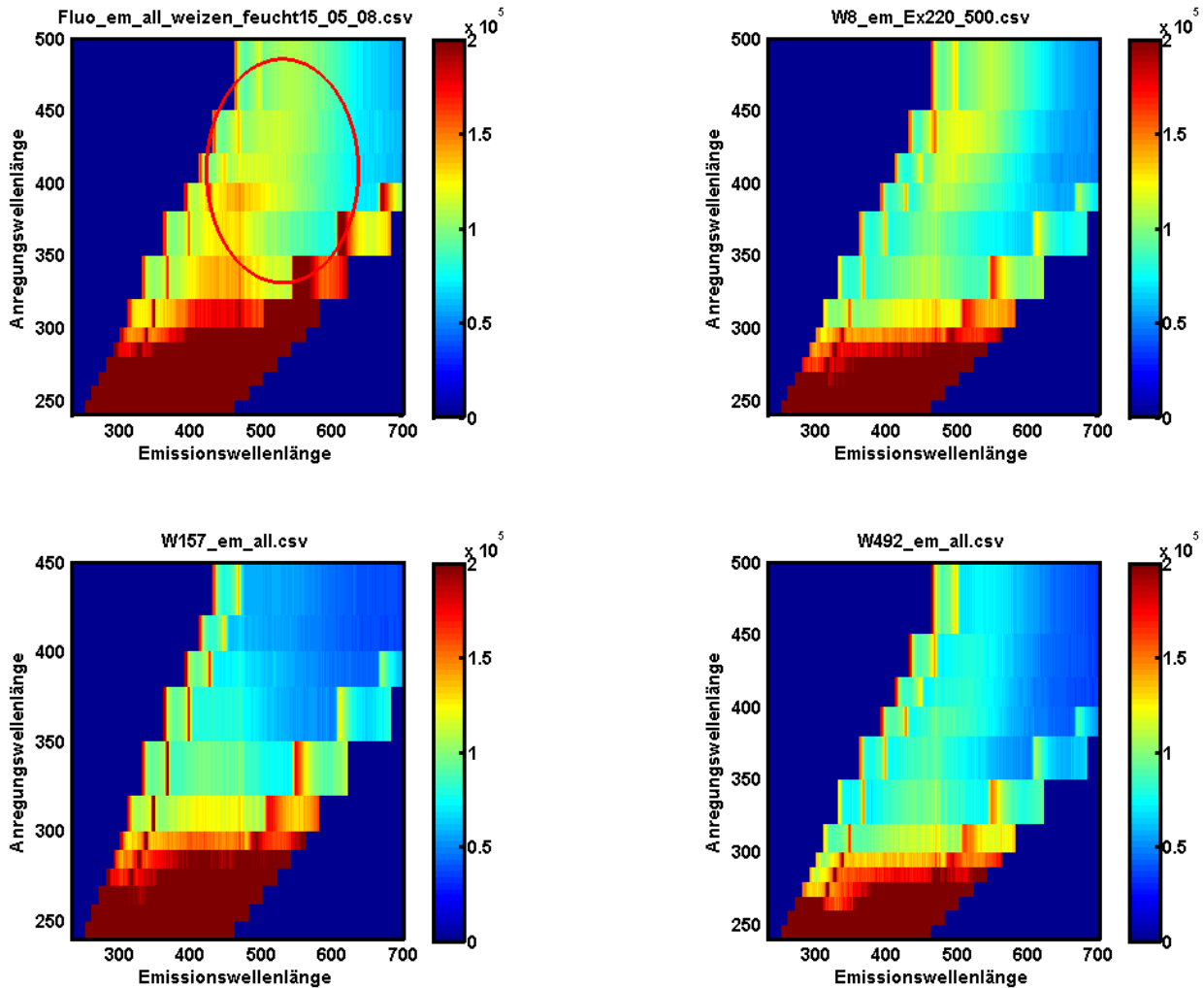


Bild 42: Anregungs-Emissions-Matrix der Fluoreszenz von unbelasteten (oben links) sowie mit verschiedenen Schimmelpilzen belasteten Weizenkörnern (niedrige Intensitäten hervorgehoben).

Auffällig ist jedoch das Aussehen im rot markierten Bereich in der Grafik oben links (unbelastete Weizenkörner) und in den entsprechenden Regionen in den übrigen Grafiken (pilzbelastete Weizenkörner).

Bei Anwesenheit von fluoreszenzfähigen Mykotoxinen würde man im rot markierten Spektralbereich eine Zunahme der Fluoreszenzintensität erwarten. Beobachtbar ist hingegen eine mehr oder weniger deutliche Abnahme der Fluoreszenz bei Anwesenheit von Schimmelpilzen. Dies kann mehrere Ursachen haben:

- a) Durch die Verfärbungen ändern sich die optischen Eigenschaften der Probe, wodurch das intrinsische Fluoreszenzspektrum der natürlichen Pflanzeninhaltsstoffe verzerrt wird. Dieses Verhalten wurde oben ausführlich diskutiert.
- b) Durch die Schimmelpilze werden die natürlichen Pflanzeninhaltsstoffe soweit chemisch verändert, dass sich die Fluoreszenzeigenschaften mit ändern oder schlicht abgebaut werden.

- c) Die verschiedenen Fluoreszenzintensitäten der vier dargestellten Proben haben natürliche Ursachen, d.h. die Konzentrationen bzw. die Konzentrationsverhältnisse der Inhaltsstoffe sind variabel. Die Grafiken wurden auf das Fluoreszenzmaximum bei 240 nm Anregung und 400 nm Emission skaliert. Dies impliziert praktisch, dass man ein konstantes Konzentrationsverhältnis zwischen den dort fluoreszierenden Inhaltsstoffen und den bei 400 nm Anregungswellenlänge anregbaren Stoffen erwartet. In welchem Maße das der Fall ist, müsste aber noch geklärt werden.

Je nachdem, welche Ursache für die geringere Fluoreszenzintensität im markierten Spektralbereich der Pilz befallenen Weizenproben verantwortlich ist, besteht die Aussicht, diese Abnahme der Fluoreszenzintensität als Indiz für Schimmelpilzbefall auszuwerten. Dies wird im Folgenden in der gleichen Reihenfolge wie oben diskutiert:

- a) Ist allein eine Verfärbung durch den Pilzbefall für die Verringerung der messbaren Fluoreszenzintensität verantwortlich, wäre dies sicher auswertbar. Um dies zu überprüfen wurde die Reflektion von Weizen mit der von Pilz befallenen Weizen in dem für Fluoreszenzspektren relevanten Spektralbereich verglichen (**Bild 43**).

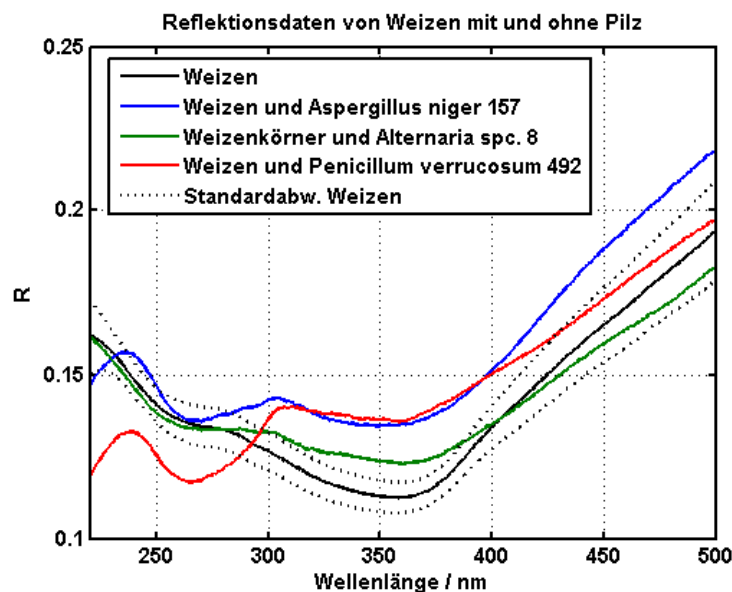


Bild 43: Diffuse Reflektionsspektren von unbelasteten sowie mit verschiedenen Schimmelpilzen belasteten Weizenkörnern.

Die schwarze durchgezogene Kurve zeigt die Reflexion des Weizens, die gepunkteten Kurven zeigen die Standardabweichung der Weizenmessung bei Wiederholungsmessungen. Letztere wurden zwar bei verschiedenen Feuchten gemessen, da aber keine systematische Veränderung der Spektrenform mit dem Feuchtegrad feststellbar war, wurden die Abweichungen als Messfehler interpretiert und entsprechend ausgewertet.

Die weiteren Spektren zeigen Reflexionen der Pilz belasteten Weizenkörner. Interessanterweise liegen diese Kurven größtenteils über der Kurve von Weizen, d.h. sie haben eine etwas höhere Reflektivität. Die Annahme einer Verfärbung der Körner, die die messbare Fluoreszenz beeinträchtigen könnte, ist hier nicht zutreffend. Insgesamt sind die hier gemessenen Veränderungen der Reflektivität recht gering.

- b) Wenn ein Pilzbefall die natürlichen Fluoreszenzeigenschaften des Getreides verändert, wäre ein Pilzbefall so indirekt feststellbar, auch wenn die Fluoreszenz der Toxine noch nicht nachweisbar ist. Voraussetzung ist, dass die Schwankungsbreite der Fluoreszenz der natürlichen Getreideinhaltsstoffe gering ist oder zumindest der Anteil der einzelnen Stoffgruppen in einem konstanten Verhältnis steht. Damit hätte man eine Art internen Standard, auf den man normieren könnte.
- c) Wenn die beobachtete Veränderung der Fluoreszenzintensität auf natürliche Variation der Inhaltsstoffe zurückzuführen wäre, bestünde keine Möglichkeit, den entsprechenden Spektralbereich für eine Auswertung hinsichtlich Mykotoxine heranzuziehen. Es wäre daher sinnvoll, sich alle vorhandenen Messdaten von Weizen diesbezüglich genauer anzusehen und gegebenenfalls zu ergänzen.

Die genaue Ursache für das beschriebene Fluoreszenzverhalten konnte im Rahmen des Projektes nicht mehr geklärt werden.

3.2.11 Ionenmobilitätsspektrometrie

3.2.11.1 Grundlagen der Ionenmobilitätsspektrometrie

Die Ionenmobilitäts (IM)-Spektrometrie spielt eine wichtige Rolle für mobile vor-Ort-Untersuchungen und erlaubt eine Analytik in Echtzeit. Konventionelle IM-Spektrometer, welche radioaktive Quellen (meist auf der Basis von ^{63}Ni -Folien als β -Strahler) oder Vakuum-UV-Lampen als kontinuierliche Ionisationsquellen zur Ionisierung der Analyten verwenden, werden bisher hauptsächlich für den Nachweis von Drogen, Kampf- und Explosivmitteln eingesetzt. Die Analytionen werden über ein gepulstes Ionentor aus der Ionisationszone in den Driftraum überführt und dort unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes bei Atmosphärendruck auf Grund ihrer unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten aufgetrennt und an einer Faradayplatte detektiert. Die Driftgeschwindigkeit v_D , ermittelt aus dem Driftweg des Ions l und der gemessenen Driftzeit t_D , ist für eine Ionenart proportional zur Feldstärke, die Proportionalitätskonstante wird als Ionenmobilität K bezeichnet und reflektiert die Ioneneigenschaften, wie Ladung, Masse und Diffusionsquerschnitt (Form) des Ions.

$$v_D = l/t_D = K * E \quad (\text{Gl. 34})$$

IM-Spektrometer mit radioaktiver Quelle sind kompakt aufgebaut, da für die Ionisationsquellen keine Elektronik benötigt wird, und zeichnen sich durch hohe Nachweisempfind-

lichkeiten und gute Ansprechzeiten aus. Ein wesentlicher Nachteil dieser Geräte ist ihre geringe Selektivität, die aus der begrenzten Auflösung und der unspezifischen Ionisation resultiert. Das nachzuweisende Substanzspektrum ist sehr beschränkt, Ausnahmen, wie der selektive Nachweis von chemischen Kampfstoffen und Explosivmitteln, beruhen auf deren hohen Protonen- bzw. Elektronenaffinitäten und der damit verbundenen Möglichkeit der Verwendung spezieller Dopants, die selektive Ladungsaustauschreaktionen erlauben. Ein weiteres Problem stellt die Anfälligkeit der konventionellen IM-Spektrometer gegenüber der Änderung der Luftfeuchtigkeit auf Grund der Beeinflussung der Ladungstransferreaktionen durch variablen Wassergehalt dar. Zudem besteht der Wunsch nach einem Ersatz der radioaktiven Quelle, womit die Einsatz- und Zulassungsbeschränkungen während der Lebenszeit des Gerätes sowie die Entsorgungsproblematik am Ende der Lebenszeit des Gerätes entfallen würden.

3.2.11.2 Laser-Ionenmobilitätsspektrometrie

Die genannten Limitierungen der konventionellen IM-Spektrometrie können durch den Einsatz von PulsLasern mit durchstimmbaren Emissionen im UV-Bereich als Ionisationsquelle überwunden werden. Ein wesentlicher Unterschied ist zunächst, dass die Ionen nicht kontinuierlich, sondern gepulst gebildet werden (zumeist 10 Hz), womit auf ein Ionentor verzichtet werden kann. Den prinzipiellen Aufbau eines Laser-IM-Spektrometers (LIMS) zeigt **Bild 44**. Die kleineren Moleküle wandern schneller durch die Driftrohre und erreichen den Detektor deutlich früher als die größeren Moleküle.

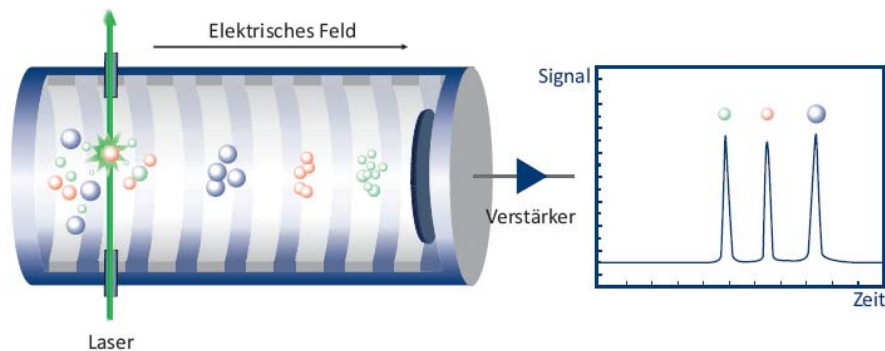


Bild 44: Funktionsprinzip eines Laser Ionenmobilitätsspektrometers (LIMS).

Das IM-Spektrum (**Bild 44** rechts) gibt den Ionenstrom/mA oder mV als Funktion der Driftzeit in ms wieder. Ein Triggerpuls (t_0) leitet den Messvorgang ein. Von diesem Zeitpunkt an wird mit einer bestimmten Messwertrate der Ionenstrom über einen Zeitraum von gewöhnlich 5 bis 20 ms gemessen. Das analoge Signal kann entweder mit einem Oszilloskop oder mit einem Boxcar-Integrator verfolgt werden. Mit der Leistungsfähigkeit heutiger Mikroprozessoren und PCs wird das Signal mit entsprechenden Analog-Digitalwandlern direkt digital zur Anzeige gebracht. Wenn ein Spektrum stark verrauscht

erscheint, so besteht die Möglichkeit der Spektrenakkumulation. Hierbei werden zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses beliebig viele Spektren zunächst akkumuliert und das gemittelte Spektrum anschließend dargestellt.

UV-Laser erlauben eine hochselektive Ionisation von Molekülen mit einem chromophoren System durch resonante Zweiphotonenabsorption (1+1-REMPI). Im Prozess der 1+1-REMPI führt ein Photon zur Anregung des Moleküls in den S1-Zustand und ein zweites gleicher Wellenlänge zu dessen Ionisation. Dabei wird das Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum der nachzuweisenden Analytmoleküle beprobt. Die Kombination von 1+1-REMPI mit der IM-Spektrometrie führt zu einer zweidimensionalen Analytik, d.h. einer Auftrennung der Analyten entsprechend ihrer Ionenmobilität und ihres Gasphasenabsorptionsspektrums (Einführung „optischer Selektivität“). Durch resonante Anregung der Analytmoleküle lassen sich die Selektivität und Querempfindlichkeit entscheidend verbessern. Der Dynamikbereich kann durch Anpassen der Laserintensität auf mehrere Größenordnungen erweitert werden, während er für radioaktive Quellen lediglich etwa 2,5 Größenordnungen beträgt. Zudem wird der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Analyse stark verringert. Durch die selektive Laserionisation lassen sich hauptsächlich Monoaromaten und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) nachweisen. Polare Moleküle ohne chromophores System hingegen, zu denen auch viele der zu untersuchenden Schimmelpilz-Metaboliten gehören, können direkt nur durch Anwendung höherer Multiphotonenionisations (MPI)-Schemata nachgewiesen werden, wobei mehrere Photonen für den Absorptions- und/oder Ionisationsschritt erforderlich sind. Dabei geht der Vorteil des selektiven Nachweises im Vergleich zur resonanten Zweiphotonenionisation verloren, und es sind signifikant höhere Laserenergien zur Ionisierung der Analyten erforderlich. Das kann unter Umständen extensive Fragmentierungsreaktionen zur Folge haben, die das IM-Spektrum sehr komplex gestalten und seine Interpretation sehr erschweren oder ganz unmöglich machen.

Eine alternative Methode, solche polaren Analyten mittels Laser-IM-Spektrometrie selektiv nachzuweisen, ist die indirekte Ionisation über Ionen-Molekül-Reaktionen (IMR) mit Dopants, die mittels 1+1-REMPI ionisiert werden können. Diese Methode wurde von der Fa. Optimare in Zusammenarbeit mit der Universität Potsdam, Institut für Chemie entwickelt. Dabei wird zunächst der Dopant direkt ionisiert, und das resultierende Radikalion reagiert nachfolgend mit dem polaren Analyten zu charakteristischen Produkten. Dabei lassen sich im Wesentlichen zwei Reaktionsklassen anwenden, einerseits Protonentransferreaktionen (PTR) und andererseits Komplexbildungsreaktionen (KBR). Bei der indirekten Ionisation über Dopants kann durch Variation der Laserenergie analog zur direkten Laserionisation der Dynamikbereich und die Sensitivität im Vergleich zur konventionellen IM-Spektrometrie gesteigert werden.

Ein weiterer Vorteil der Laser-IM-Spektrometrie ist die Möglichkeit, Feststoffproben von Oberflächen zu desorbieren, wobei im gleichen Schritt auch die Ionisierung der Proben erfolgt. Die Desorption mit einem Laser hat gegenüber der thermischen den Vorteil, dass der Desorptionsvorgang oftmals schneller und vollständiger verläuft. Zudem liegen

meist mildere Bedingungen vor, wodurch eine geringere Fragmentierung des Analyten resultiert. Mithilfe des fokussierten Laserstrahls ist es möglich, eine weitgehend zerstörungsfreie Desorption verschiedener Substanzen mit einer Ortsauflösung im Mikrometerbereich zu erzielen. Durch Einsatz einer beheizten Kapillare, mit der die desorbierte Substanz direkt in den Reaktionsraum des IMS geleitet wird, wird zudem ein sehr empfindlicher Nachweis erreicht.

3.2.11.3 Detektion von Mykotoxinen mittels Laser-Ionenspektroskopie

Neben der Fluoreszenzspektroskopie sollte im Rahmen des Projektes von Optimare Analytik GmbH & Co. KG auch die Eignung der LIMS zur Detektion von Mykotoxinen untersucht werden.

Da die Mykotoxine schwer flüchtig und photochemisch nicht stabil sind, erschien der indirekte Nachweis über deren leicht flüchtige Metaboliten (MVOC) aussichtsreicher. Die meisten MVOC sind allerdings polare Moleküle, die nicht durch effiziente 1+1-REMPI, sondern nur durch höhere MPI-Schemata ionisiert werden können. Daher ist die direkte Ionisation mit zu hohen Detektionsgrenzen (LOD = limit of detection) verbunden und oft mit Fragmentierung des Molekülions. Folglich wurde indirekte Ionisation über Ionen-Molekül-Reaktionen mit aromatischen Dopants (PTR und KBR) zum Nachweis der MVOC angewendet.

Für die Ionisation der aromatischen Dopants wurde ein frequenzvervierfacher Nd:YAG-Laser (266 nm) genutzt. Die aromatischen Dopants und MVOC wurden in Diffusions- oder Permeationsröhrchen platziert und über ein Trägergas (Helium oder Stickstoff) in die Ionisationsregion eingeführt. Die Konzentrationen wurden über Verdünnung mit einem System von Massenflussreglern eingestellt. Bestimmt wurden die Konzentrationen in den Permeationsröhrchen über Differenzwägungen. Dabei wurden für die eingesetzten MVOC folgende Werte ermittelt: 1-Octen-3-ol: 7 ppb, 2-Hexanon: 13 ppb, 2-Methylfuran: 51 ppb, Dimethyldisulfid: 22 ppb, 3-Oktanon: 2 ppb, 2-Methyl-3-buten-2-ol: 3 ppb, Dimethylsulfid: 73 ppb.

Für die Detektion polarer Moleküle über PTR ist Toluol ein sehr geeigneter Dopant. Toluol kann sehr sensitiv und fragmentfrei über 1+1-REMPI bei 266 nm mit Laserenergien kleiner 100 μ J ionisiert werden. Vom Toluolradikalkation (Tol⁺) erfolgt dann Protonentransfer zu den polaren Molekülen, wobei in Abhängigkeit von der Protonenaffinität und Konzentration des Analyten protonierte Monomere, Dimere oder beide Formen gebildet werden, die neben Tol⁺ im IM-Spektrum erscheinen. **Bild 45** zeigt ein IM-Spektrum für die Reaktion des Toluolradikalkations (Tol⁺) mit 2-Hexanon und **Bild 46** mit 1-Octen-3-ol.

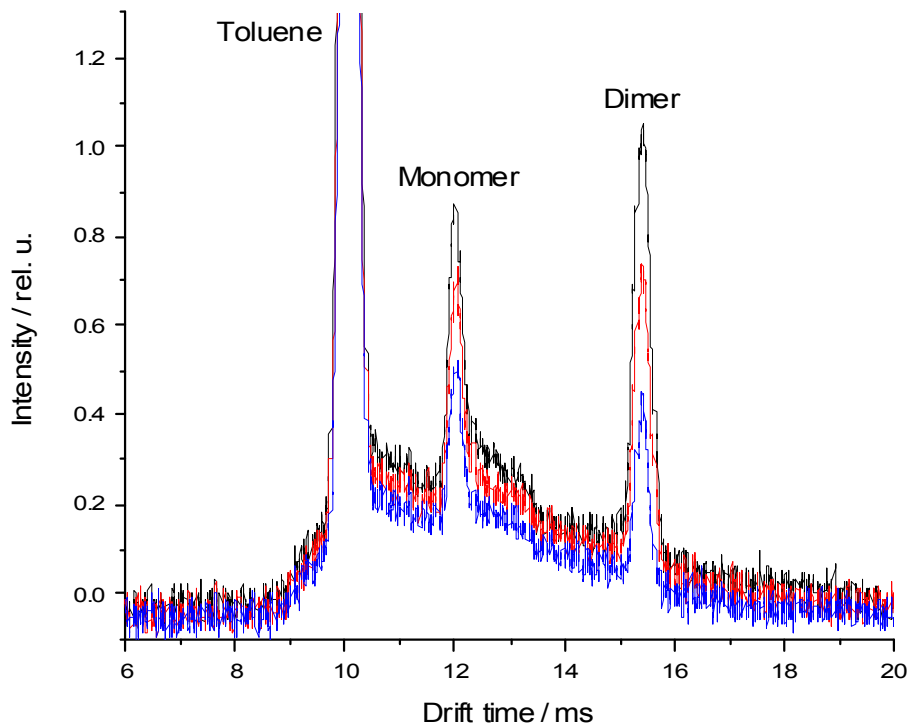


Bild 45: IM-Spektrum für die Reaktion von Tol+ mit 2-Hexanon.

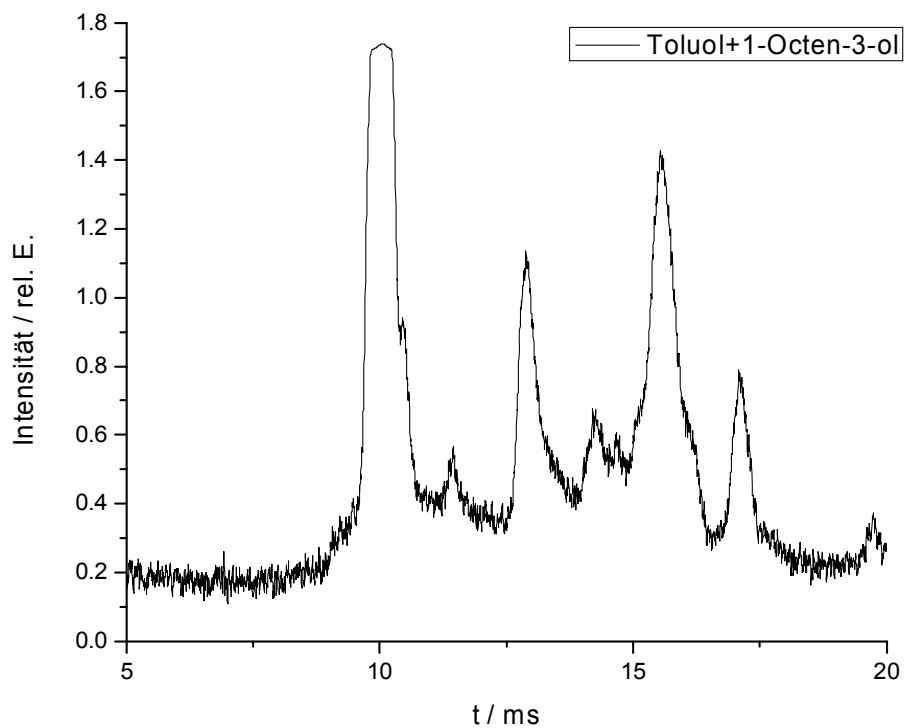


Bild 46: IM-Spektrum für die Reaktion von Tol+ mit 1-Octen-3-ol.

Ein weiterer geeigneter Dopant für den indirekten Nachweis von polaren Molekülen ist Phenol. In Abhängigkeit von der Protonenaffinität des Analyten bilden sich wie bei Tolu-

ol protonierte Spezies oder Komplexe mit dem Phenolradikalkation (Phe⁺). Die **Bild 47** zeigt das Reaktionsspektrum von Phe⁺ mit 1-Octen-3-ol.

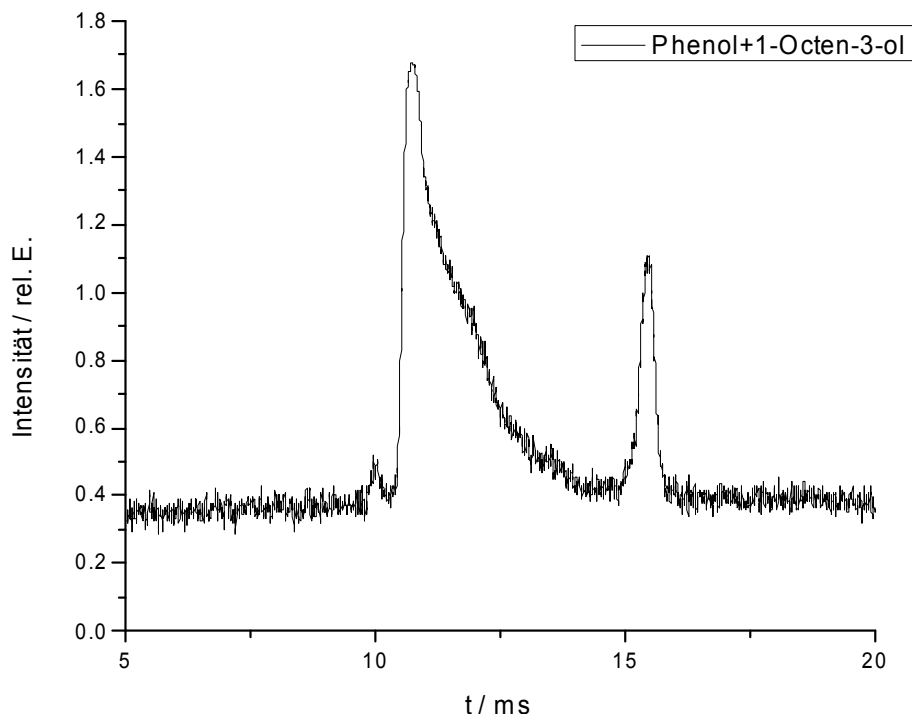


Bild 47: IM-Spektrum für die Reaktion von Phe⁺ mit 1-Octen-3-ol.

Wie Toluol lässt sich auch Phenol leicht über 1+1-REMPI bei 266 nm ionisieren. Erfolgt die Reaktion über Komplexbildung (KBR) mit Phe⁺, werden immer sehr einfache und übersichtliche IM-Spektren erhalten, in denen neben Phe⁺ lediglich der Komplex mit dem Analyten erscheint. Dieser ist zudem immer zu höheren Driftzeiten verschoben, so dass eine Peaküberlappung, anders als bei PTR, ausgeschlossen ist. Die Vereinfachung des Reaktionsspektrums wird am Beispiel der Detektion des 1-Octen-3-ol deutlich.

Eine wichtige experimentelle Randbedingung ist die Wahl des Trägergases. Die ersten Untersuchungen wurden mit Helium als Trägergas durchgeführt, was für Laborexperimente sehr gut geeignet, für die geplante industrielle Anwendung aber zu kostspielig ist. Hierfür kommt entweder aufbereitete Luft oder Stickstoff in Frage. Die in Helium durchgeführten Experimente wurden daher mit Stickstoff als Trägergas wiederholt. Die oben abgebildeten Spektren der MVOC zeigen bereits Messdaten mit Stickstoff als Driftgas.

Der Wechsel auf Stickstoff hat auf die IMS-Spektren zweierlei Effekte. Zum Einen erhöhen sich die Driftzeiten, da die größeren Stickstoff-Moleküle einen größeren Widerstand darstellen als die kleineren Heliumatome. Zum Anderen verbreitern sich die Spektren. Dies hängt zumindest zum Teil mit der längeren Driftzeit zusammen (Diffusionsverbreiterung), die Trennung bei mehreren Peaks wird aber, mehr oder weniger deutlich,

schlechter. Bei der Analyse von Reinsubstanzen stellt dies kein Problem dar, da man es in der Praxis jedoch eher mit komplexen Mischungen zu tun hat, wird dadurch die Auswertung erschwert. In wieweit die Trennleistung unter realen Messbedingungen hinreichend ist, kann nur in einem praxisnahen Test festgestellt werden.

3.2.11.4 Gerätekonzept für ein LIMS-Spektrometer

Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse bei der Detektion von Schimmelpilz-Metaboliten mit dem LIMS wurde der bei Optimare Analytik GmbH & Co. KG vorhandene Laboraufbau in Richtung eines kommerzielles LIMS-System weiterentwickelt. Dies bedeutet eine rechnergesteuerte Schaltung der Gasflüsse (Probengas, Trägergas, Dopant), rechnergesteuerter Messablauf und Datenverarbeitung sowie einer Bediensoftware. Das dazugehörige Blockschaltbild zeigt **Bild 48**.

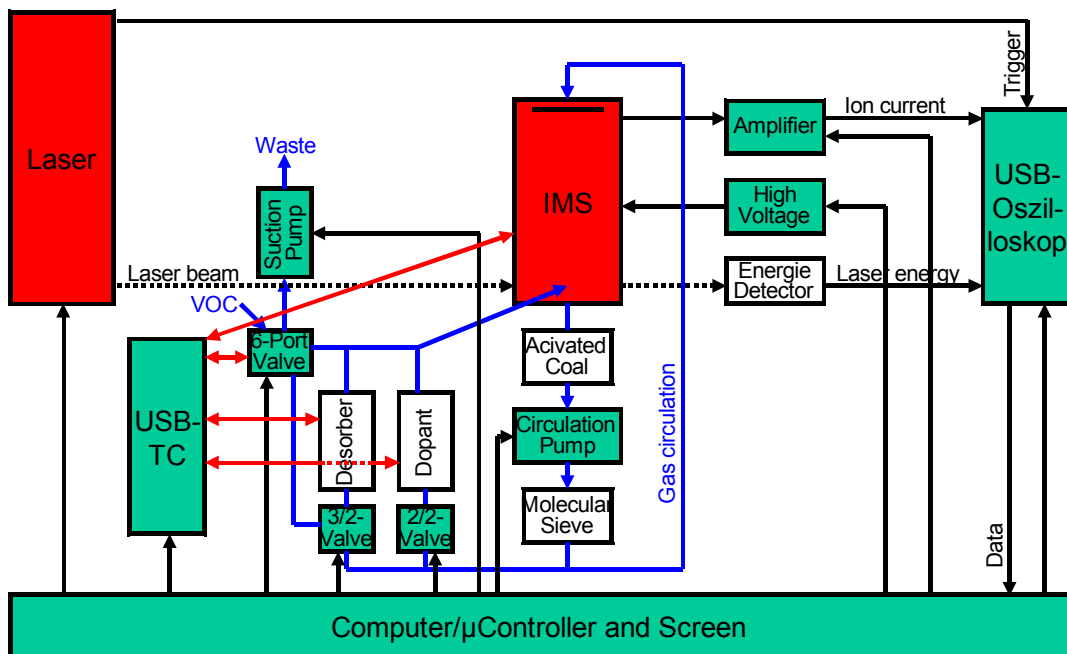


Bild 48: Blockschaltbild des LIMS-Systems, schwarze durchgezogene Linien: elektrische Signale, schwarz gestrichelte Linien: optische Signale, blaue Linien: Gasflüsse, rote Pfeile: Temperaturkontrolle.

In den Laboraufbau ist derzeit noch ein kompakter, blitzlampengepumpter Nd-YAG-Laser (Continuum Minilite II) integriert. Für die kommerzielle Version ist ein noch kompakterer, diodengepumpter Festkörperlaser vorgesehen (Crylas FQSS266). Dessen Energie wird über einen Energiemonitor überwacht. Dies ist notwendig, da die Intensität der IM-Spektren von der Laserenergie abhängt. Die Spektren und die Energie werden über einen Analog-Digital-Wandler digitalisiert und per USB an den Steuerrechner übertragen.

Der eigentliche Gasfluss ist in **Bild 49** noch einmal detaillierter dargestellt. Es gibt praktisch zwei Flüsse, einen Inertgasstrom (Luft) und einen Probengasstrom. Ersterer wird durch ein Aktivkohlefilter gereinigt und durch ein Molekularsieb von Feuchtigkeit befreit. Letzterer transportiert die Gasprobe und dosiert, wenn erforderlich einen Dopant hinzu. Alle Komponenten, die mit dem Gasstrom in Kontakt kommen, werden mit Hilfe eines Temperatur-Controllers thermostatisiert. Die Temperaturen betragen typischerweise 150°C bis 200°C. Durch die hohe Temperatur werden Adsorptionen des Analyten an den Wänden weitgehend vermieden. In der oben links abgebildeten Stellung (Load) des Rotationsventils saugt die Pumpe die gasförmige Probe durch die Probenschleife, so dass ein definiertes Probenvolumen vorhanden ist. In der Stellung Inject des Rotationsventils gelangt der Inhalt der Probenschleife in das IMS, wo es analysiert wird. Alternativ steht zur Desorption von festem Probenmaterial ein Thermodesorber zur Verfügung.

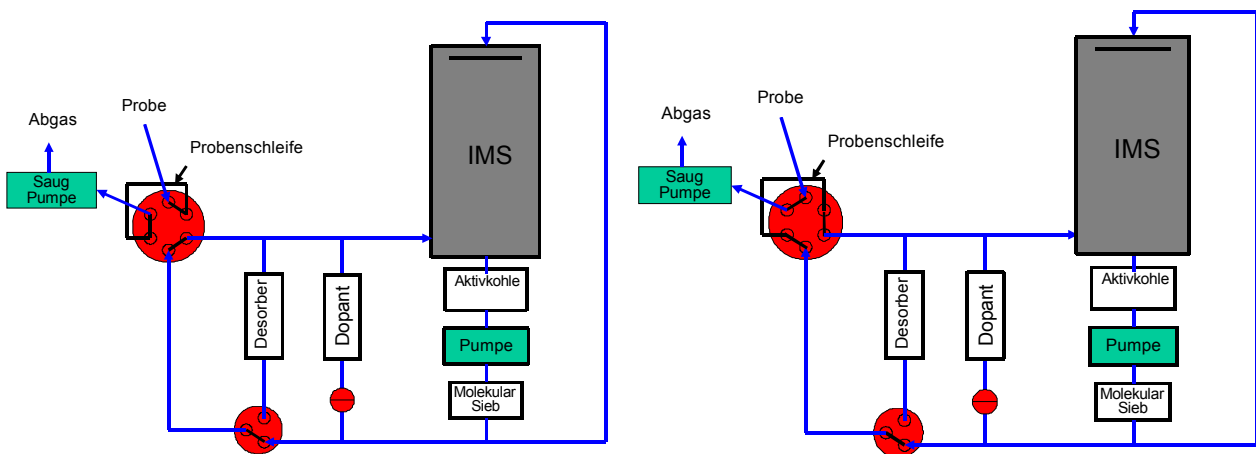


Bild 49: Gasflüsse in der Stellung Load (links) bzw. Inject (rechts) des Rotationsventils.

Das endgültige LIMS-System zur Mykotoxindetektion bzw. deren Metaboliten wird wie folgt aussehen (**Bild 50**).

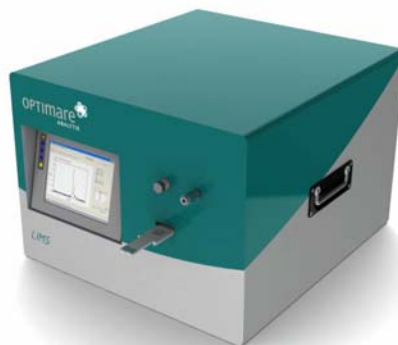


Bild 50: LIMS-System zur Mykotoxindetektion.

3.3 Gassensorische Analyseverfahren

Airsense Analytics GmbH

Verschiedene Analyseverfahren sind im Vorhaben eingesetzt worden. Im Vorwege ist der Dampfraum (Headspace) über den Proben mittels klassischer Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) untersucht worden. Das Labor-Verfahren ermöglicht einen genauen Überblick über die Art und Konzentration der gasförmigen Verbindungen. Eine schnelle vor-Ort Analyse kann nur mit kleineren portablen Detektoren erfolgen. Hierzu ist das Gassensorenarray PEN3 und der Gasdetektor GDA3 eingesetzt und evaluiert worden. Die eingesetzten Verfahren und Systeme werden in den nächsten Abschnitten beschrieben.

Die gasförmigen Verbindungen aller Proben sind bei allen Verfahren mittels Headspace untersucht worden. Die Proben wurden in der Regel abwechselnd - ohne Unterbrechung - bei Umgebungstemperatur vermessen (**Bild 51**).

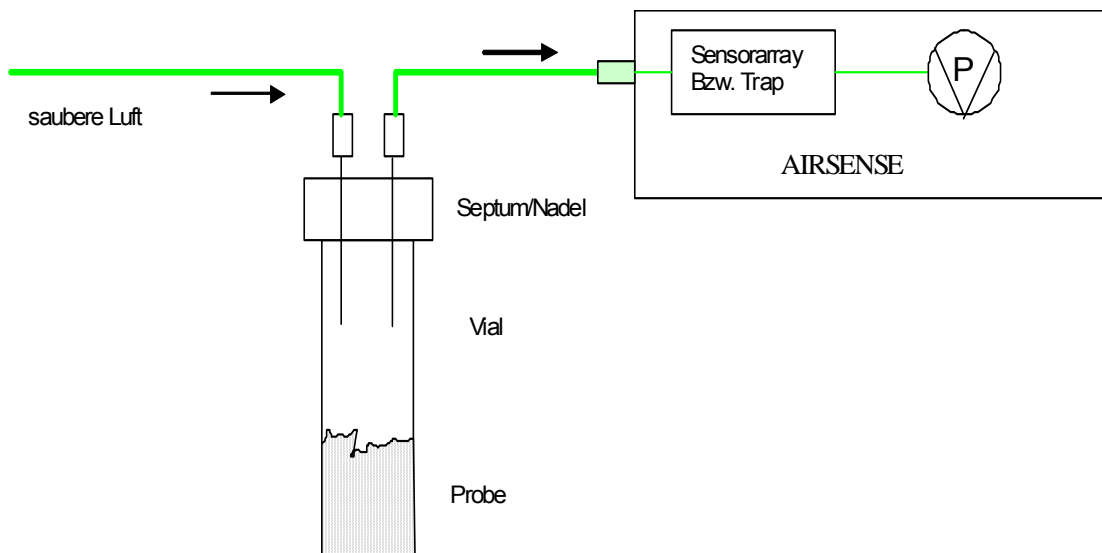


Bild 51: Headspace Analyse.

3.3.1 GC-MS

Um die Ergebnisse der Sensorarray- bzw. Detektorarraysysteme besser interpretieren zu können, sind vorab GC-MS-Messungen durchgeführt worden. Hierzu ist der Headspace über einem Adsorbens angereichert und mittels Thermodesorption analysiert worden. Die Proben sind bei einem Gasfluss von 300 ml/min auf 150 mg Tenax als Adsorbens angereichert und bei $T = 180^{\circ}\text{C}$ desorbiert worden. Die Thermodesorption erfolgte mittels einer EDU Einheit (**Bild 52**). Komplexe Gemische lassen sich mittels einer gaschromatographischen Trennsäule auftrennen und mit einem Massenspektrometer als Detektor nachweisen und identifizieren. Die in den folgenden Seiten abgebildeten GC-MS Trennungen zeigen deutlich, dass sich VOCs (Volatile Organic Compounds) in den Proben befinden.

Die GC-MS Analyse erfolgte mit einem kommerziellen Gaschromatograph-Massenspektrometer (Agilent, GC-6890 MSD-5973).



Bild 52: Thermodesorptionseinheit der Serie EDU3.

3.3.2 Gassensorarray PEN3

Mit Hilfe von Sensorenarrays, also Anordnungen von mehreren einfachen Gassensoren ähnlicher Bauart, ist es möglich, Proben anhand der von ihnen abgegebenen Gase zu unterscheiden. Die Analyse ist generell vergleichend, so dass immer Unterschiede zwischen einem Standard und abweichenden Proben festgestellt werden. So kann das Gerät zwischen Proben mit unterschiedlichen Qualitätsmerkmalen auf einfache und schnelle Weise unterscheiden (Diskriminierung).

Mit den Systemen werden in erster Linie keine Aussagen über Inhaltsstoffe der Proben gegeben. Ein Standard und eine abweichende Probe werden dem Gerät in einer Trainingsphase „angelernt“. Danach ist das Gerät selbständig in der Lage, bei unbekanntenen Proben eine Zuordnung zu den Klassen oder auch eine Abweichung davon durch eine einfache Messung festzustellen (Identifizierung). In diesen Versuchen wird das Sensorenarray PEN3 eingesetzt (**Bild 53**).

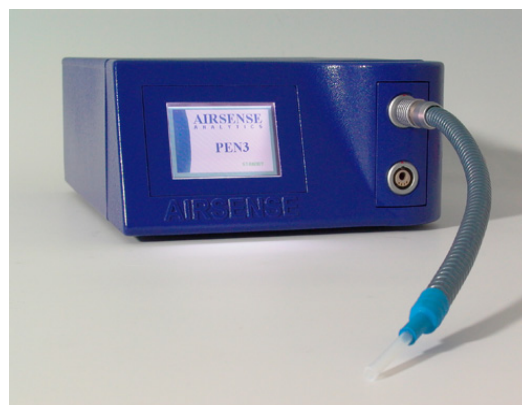


Bild 53: Portable Elektronische Nase PEN3.

Es verfügt über ein Sensorenarray aus 10 Halbleitersensoren (Metalloxidsensoren). Die Halbleitersensoren ändern ihren elektrischen Widerstand bei Anwesenheit von oxidierbaren oder reduzierbaren Gasen. Die Selektivität der Sensoren kann durch das Halbleitermaterial (SnO_2 , WO_3 oder $\text{Cr}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$), unterschiedlichen Dotierungen, Elektrodenanordnungen oder Sensortemperaturen beeinflusst werden.

Zu den Besonderheiten des Gerätes zählt ein spezielles Sammelsystem, welches durch eine automatische Kontrolle in der Lage ist, ein Überladen der Sensoren zu verhindern. Zusätzlich, zur Vereinfachung der Messung, kann mit diesem Probennahmesystem im Einlassbereich eine schnellere qualitative und quantitative Analyse durch automatisches Ausgleichen von Konzentrationsunterschieden erreicht werden (Automatic Ranging).

Der Dampfraum wird durch das Analysegerät eigenständig abgesaugt und vermessen. Es ist ein Zyklus von 60 Sekunden Messzeit und 150 Sekunden Spülzeit gewählt worden. Für die Datenaufnahme und Auswertung kam die zugehörige Software WinMuster Version 1.6 zum Einsatz.

3.3.3 IMS basiertes Gasdetektorarray GDA2

Unterschiedliche Proben sind auch mit einem heterogenen Sensorenarray-System, dem GDA2, untersucht worden. Hierzu ist der oben beschriebene Headspace über die interne Pumpe im GDA abgesaugt und analysiert worden.

Das GDA2 besteht aus einer Kombination aus Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (IMS), einem Photoionisationsdetektor (PID), einer elektrochemischen Zelle (EZ) und zwei Metall-Oxid-Sensoren (MOS). In **Bild 54** wird das portable System abgebildet. **Bild 55** zeigt die Anordnung der Detektoren im System.

Im IMS werden die gasförmigen Bestandteile der Luft mittels radioaktiver Strahlung ionisiert und mittels einer Laufzeitmessung in einem elektrischen Feld vermessen. Kleine Moleküle haben in der Regel einen geringeren Stoßquerschnitt in der Luft und gelangen schneller zum Detektor, große Moleküle brauchen länger.



Bild 54: IMS basierter Gefahrstoffdetektor GDA.

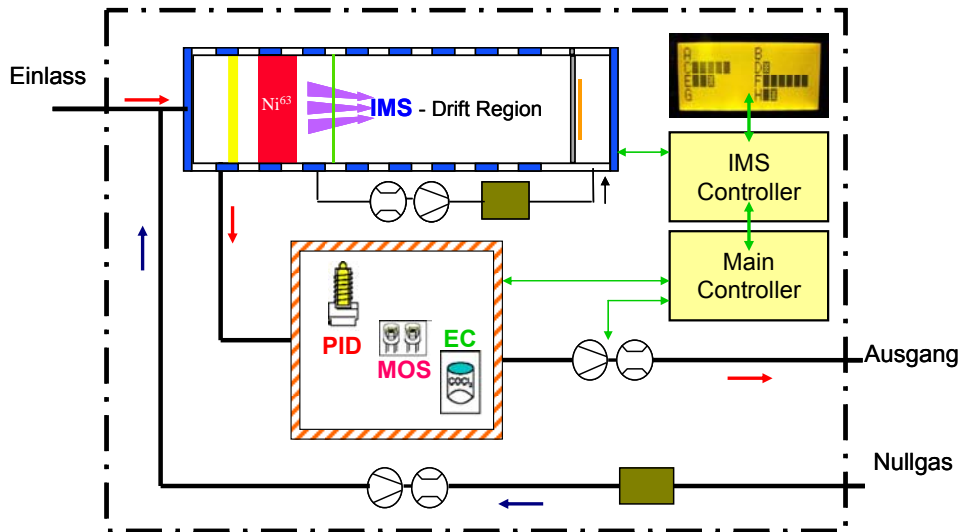


Bild 55: Gasflussplan und Detektoren im GDA2.

3.3.4 Probenahmeverfahren

Vom Projektpartner, dem Leibniz Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V., sind jeweils Proben für die Testreihen zur Verfügung gestellt worden. Für die Analysen sind die Getreideproben in 40 ml-Probenvials überführt worden, welche über Teflon beschichtete Septen abgedichtet waren. Die Probenflaschen wurden für ein paar Stunden bei Raumtemperatur gelagert, damit sich ein stabiler Dampfraum über der Probe bilden konnte.

Je nach Aufgabenstellung sind die Proben unterschiedlich behandelt worden. So sind für die Voruntersuchungen Proben manuell sortiert worden, um z.B. zu klären, ob die Lagerung der Getreideproben im eingefrorenen Zustand einen Einfluss auf das Ergebnis hat, oder um festzustellen, ob Verunreinigungen von anderen Pflanzen einen Einfluss auf die Gaszusammensetzung im Headspace haben. **Bild 56** zeigt die manuelle Sortierung der Getreideproben.



Bild 56: Manuelle Sortierung der Getreideproben.

Nach den Voruntersuchungen an unbelasteten Getreideproben, sind stark belastete Proben untersucht worden. Hierzu sind entweder mit Mykotoxinen kontaminierte Proben vom ATB bezogen worden, oder sterile Proben gezielt beim ATB mit Pilzen infiziert worden. Letztere sind direkt in den 40 ml Fläschchen, welche bei der Headspace-Analyse verwendet wurden, infiziert worden. Die Fläschchen sind bei kontrollierten Bedingungen (Temperatur, Feuchte) und nach definierten Zeiten per Express-Service zur Airsense Analytics GmbH zur Untersuchung transportiert worden.

Es hat sich herausgestellt, dass bei gas dicht verschlossenen Proben nach relativ kurzer Zeit Gärungsprozesse auftreten können, die wiederum die Zusammensetzung in der Gasphase wesentlich verändern können. Die Gärprozesse sind im Wesentlichen bei Weizen beobachtet worden. Ethanol als Marker für den Gärprozess konnte in den Proben nachgewiesen werden. Um die Gärung zu vermeiden, sind die Proben in den Glasfläschchen nicht mehr gasdicht verschlossen worden. Mit dem ATB ist ein neuer atmungsaktiver Verschluss, basierend auf einer porösen Polypropylen-Folie (MicroSac von SACO2, Eke, Belgien), entwickelt worden. Ein Versenden der Proben mit diesen modifizierten Verschlüssen ist jetzt möglich.

3.3.5 Analyse der VOCs

Im Folgenden werden die Ergebnisse bei der Analyse der gasförmigen Verbindungen aus unbelasteten Getreideproben, mit Mykotoxinen belasteten Getreideproben und mit Mykotoxin bildenden Pilzen infizierten Getreideproben dargestellt.

Leichtflüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds = VOC) werden von biologischen Produkten emittiert, einige davon können von der menschlichen Nase als Geruch registriert werden. Leichtflüchtige Verbindungen, die aus einer mikrobiologischen Aktivität entstehen, werden MVOC (Microbial Volatile Organic Compounds) genannt. Um die Emission von unbelasteten Roggen- und Weizenproben zu untersuchen, sind diese bei unterschiedlichen Bedingungen vermessen worden.

Einfluss von Fremdstoffen

Hierzu sind unbelastete Getreidekörner manuell sortiert worden, so dass drei verschiedene Probenarten untersucht worden sind (**Tabelle 9**):

Tabelle 9: Probenaufbereitung.

Probennr.	Probenzustand
1	belassen (Rohgetreide)
2	sortiert sauber (Getreide ohne Verunreinigungen)
3	aussortierter Abfall (Pflanzenreste)

In den **Bildern 57, 58** und **59** sind die Messungen mit den Sensorsignalen der PEN3 dargestellt, um das Antwortverhalten des Sensorenarrays auf die Probengase zu verdeutlichen. Hieran ist zu erkennen, dass die Signale bei Raumtemperatur ausreichend hoch sind, um eine Trennung und statistische Auswertung zu gewährleisten.

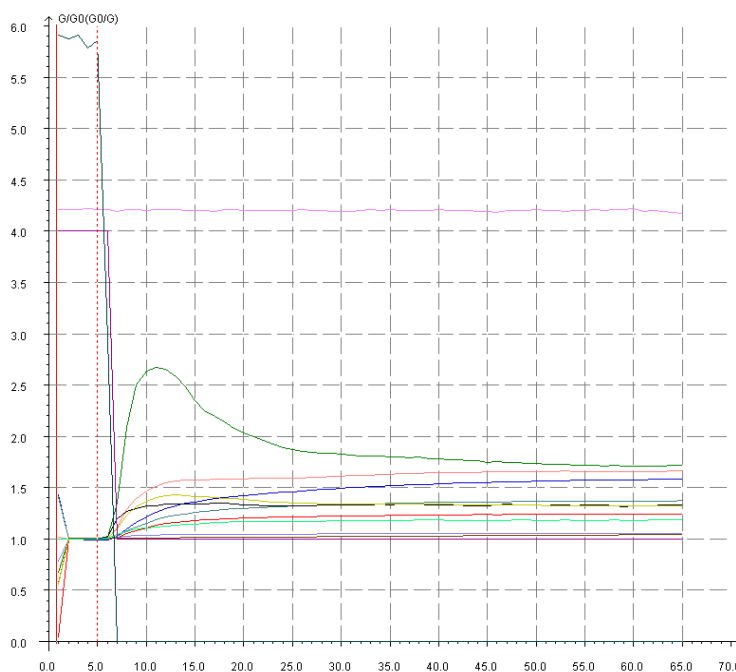


Bild 57: Unbelastete Probe „belassen“ (Nr. 1).

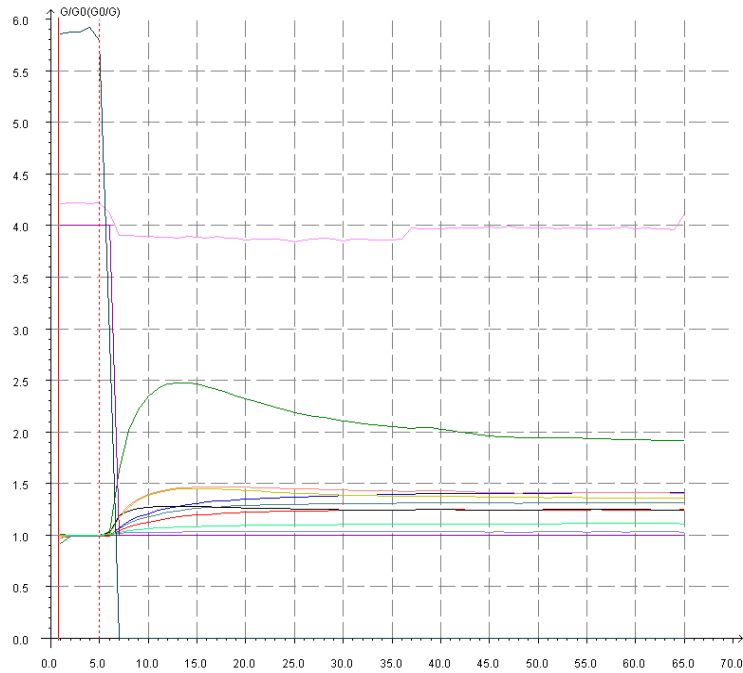


Bild 58: Unbelastete Probe „sortiert sauber“ (Nr. 2).

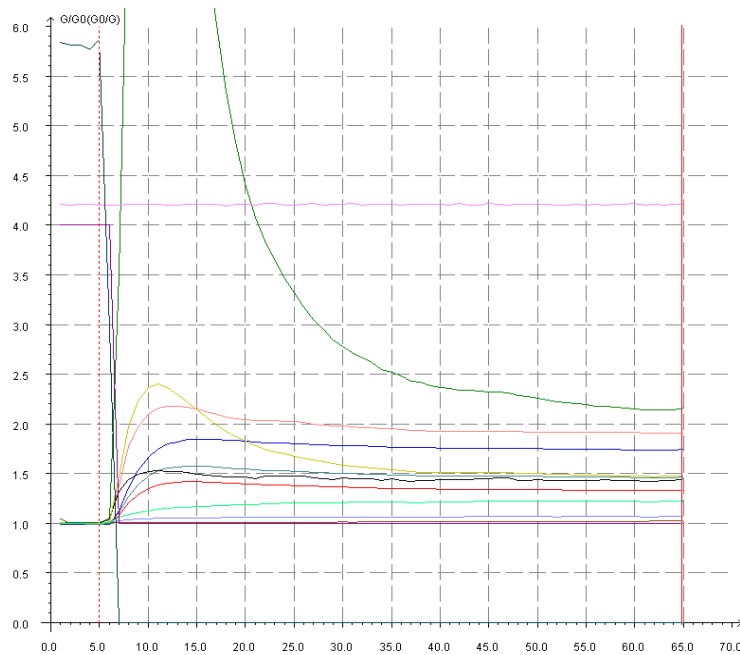


Bild 59: Unbelastete Probe „aussortierter Abfall“ (Nr. 3).

Um die Messverfahren beurteilen zu können, wurden aus den Messungen Daten entnommen und in eine Datenbank (Musterdatei) überführt. Dabei wurden Einzelmessungen vordefinierten Klassen zugeordnet. Die enthaltenen Werte wurden dann mittels Hauptkomponentenanalyse (PCA, **Bild 60**) transformiert, um eine zweidimensionale Ansicht zu ermöglichen. Messungen erscheinen hier als Punkte. Unterschiede in den

Messergebnissen werden als Abstände deutlich. Dadurch eignet sich die PCA gleichzeitig zur Beurteilung der Trennbarkeit der Probensorten.

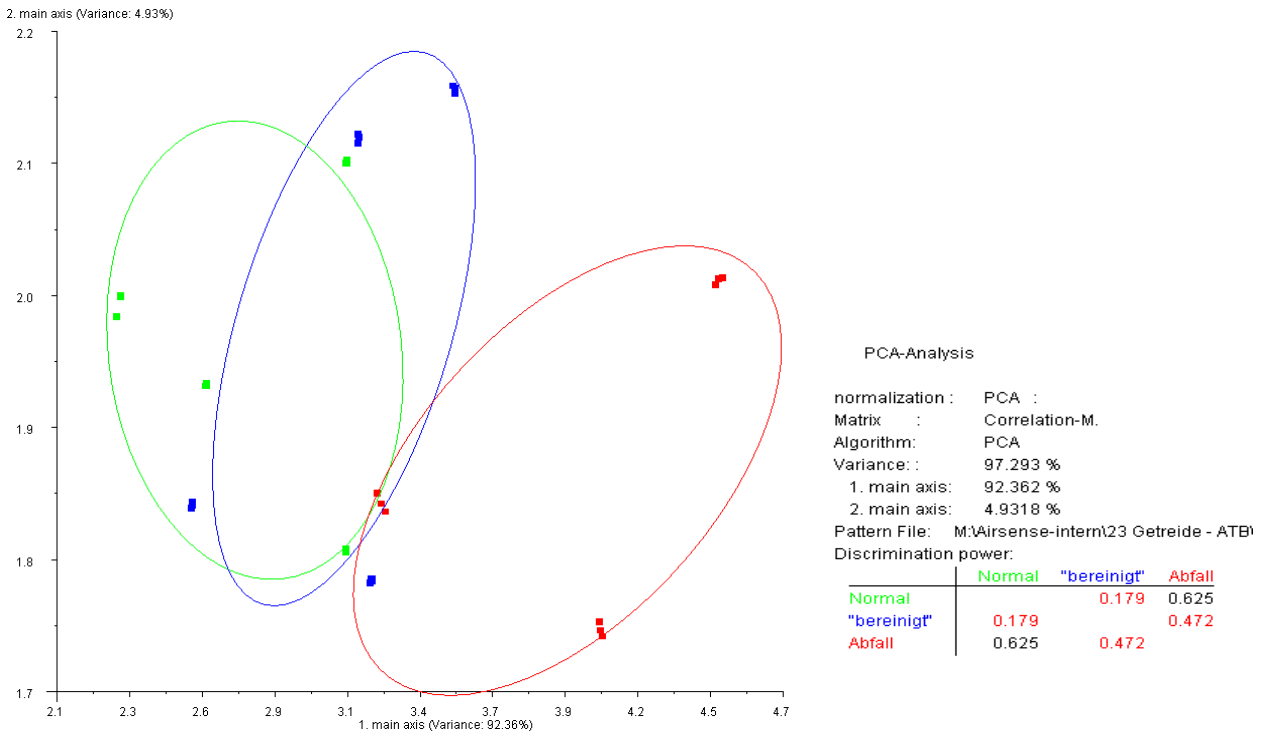


Bild 60: PCA (1. & 2. Hauptachse) der unbelasteten Getreide-Proben.

An dieser Grafik ist zu sehen, dass eine Auftrennung der Probensorten erzielt wird. Eine Verunreinigung aus pflanzlichen Resten ist prinzipiell in der Lage, das Muster zu beeinflussen.

Die entstehende Grafik enthält in der ersten Hauptkomponente die maximale in den Datenpunkten gefundene Streuung. Klassenzugehörigkeiten sind für die Anordnung der Punkte nicht von Bedeutung. An den Achsen von **Bild 60** sind die in der jeweiligen Hauptkomponente erzielten Varianzen eingetragen. Eine hohe Varianz bedeutet, dass in der jeweiligen Hauptkomponente ein hoher Anteil der Gesamtstreuung der Punkte gefunden worden ist.

Ein weiteres Verfahren zur Datenreduktion ist die Lineare-Diskriminanz-Analyse (LDA). Sie liefert – ebenso wie die PCA – eine zweidimensionale Punktegrafik (**Bild 61**).

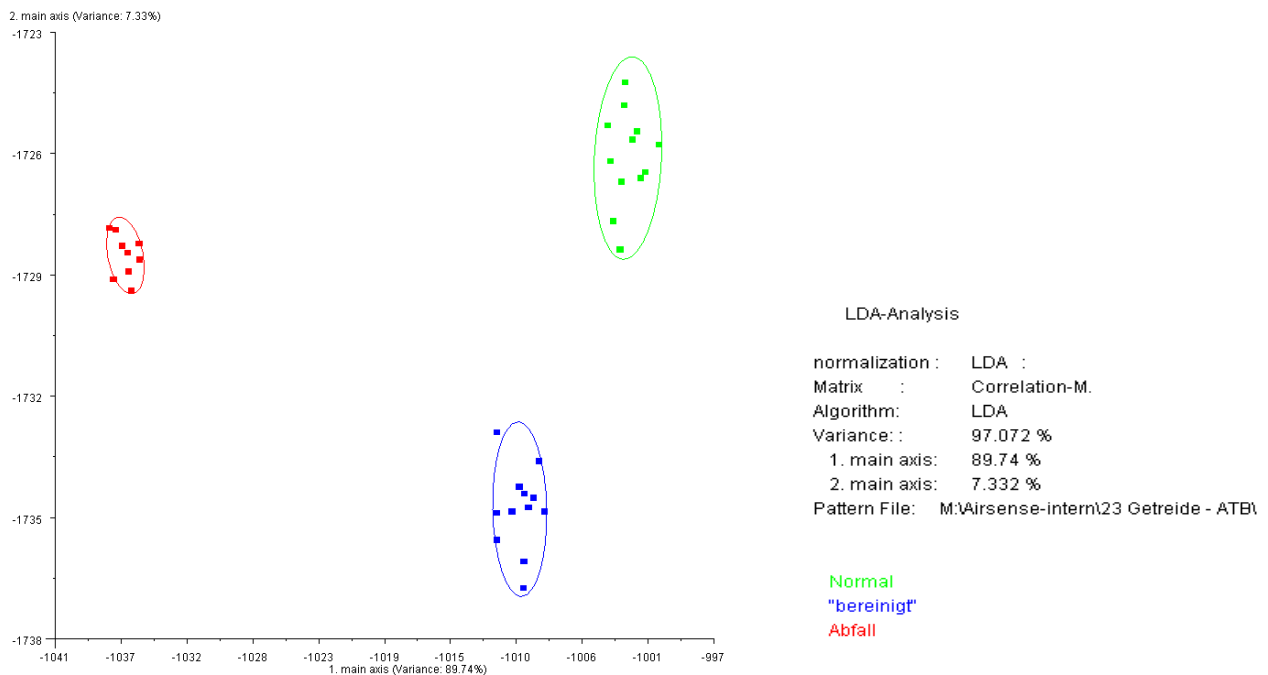


Bild 61: LDA (1. & 2. Hauptachse) der unbelasteten Getreide-Proben.

Im Gegensatz zur PCA, benutzt die LDA nicht nur die Streuung sondern auch die Information über die Klassenzugehörigkeit der Trainingsdaten. Leicht einzusehen ist, dass die LDA bessere Unterschiede zwischen den Klassen hervorheben kann – sie zeigt also in der Regel eine verbesserte Auflösung.

Andererseits kann die LDA zur Trennung von Klassen auch Informationen aus den Rohdaten ziehen, die nicht wesentlich mit dem unterschiedlichen chemischen Gemisch zusammenhängen. Daher ist es wichtig, eine ausreichende Punktezahlin die Musterdatei einzustellen, damit wiederholbare Ergebnisse durch die LDA gezeigt werden. Durch die Datenreduktion der PCA und der LDA wird der Unterschied der Proben deutlich aufgezeigt.

Einfluss der Lagerung

Es ist untersucht worden, ob die Lagerung einen Einfluss auf die Getreideproben hat. Hierzu sind Proben bei $T = -20^{\circ}\text{C}$ eingefroren worden und nach dem Auftauen mit Proben verglichen worden, die bei Umgebungstemperatur gelagert wurden.

Hierfür wurde die Probe 1 bei -20°C gelagert und vor Beginn der Messungen auf Raumtemperatur gebracht.

Die Gaszusammensetzung des Headspace wurde während des Erwärmens untersucht. Hierfür wurden 6 Fläschchen mit der Probe 1 bei -20°C gelagert und vor Beginn der Messungen in zeitlichen Abständen (15 min, 20 min, 30 min, 45 min und 60 min) bei

Raumtemperatur vermessen. **Bild 62** zeigt eine Überlappung aller Proben, so dass kein Einfluss festzustellen ist.

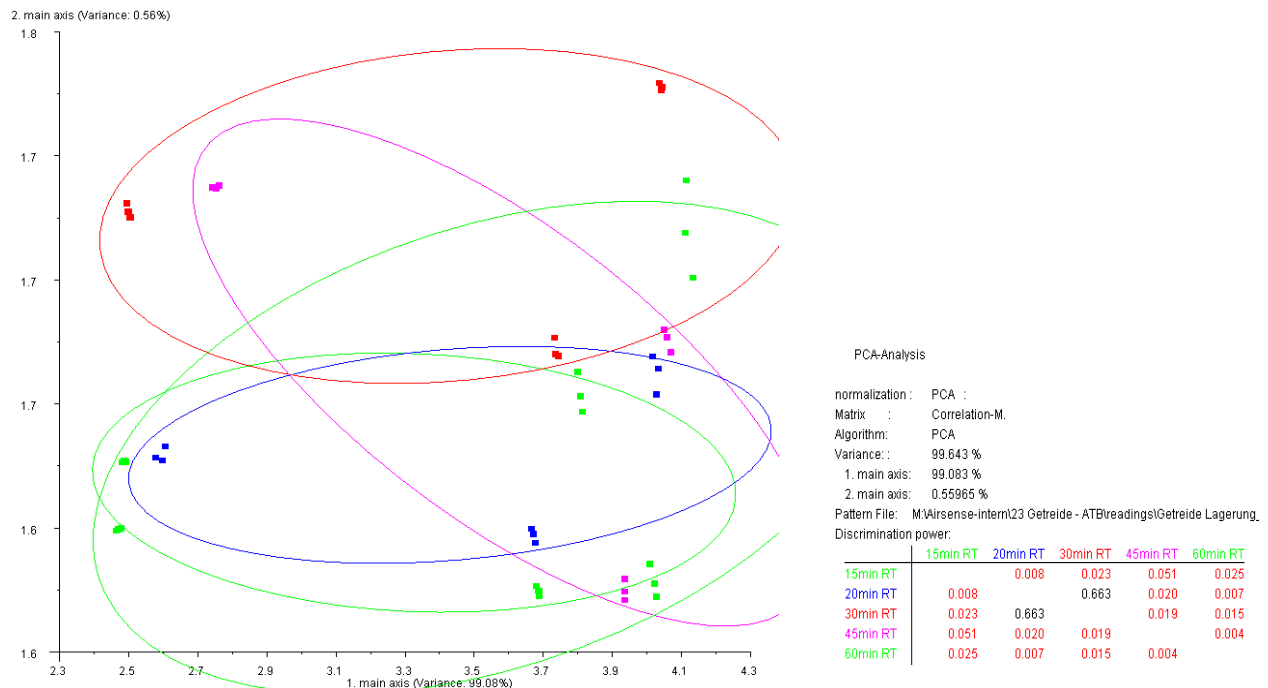


Bild 62: PCA (1. & 2. Hauptachse) der Getreide-Proben während der Aufwärmphase.

Die Signalunterschiede bei den Proben machen deutlich, dass ein Sensorenarray, auf der Basis von Halbleiter-Gassensoren, Kontaminationen des Getreides durch pflanzliche Reste (z.B. Saat oder Blüten von anderen Pflanzen) detektieren kann.

Positiv ist auch, dass kein wesentlicher Einfluss auf die Art der Lagerung gefunden wurde, d.h. die Getreideproben können zwecks der Vergleichbarkeit eingefroren werden.

Einfluss der Feuchte

Befeuchtete Roggen- und Weizenproben sind in Röhrcchen versendet worden. Die Röhrcchen sind im ATB mit Filterbeuteln (MicroSac Beutel) verschlossen worden und in einem gekühlten Behälter verschickt worden. Die Befeuchtung der γ -sterilen Weizen- und Roggenproben erfolgte im ATB bei $T = 4^\circ\text{C}$. Bei einer Ausgangsfeuchte von ca. 11% sind Proben mit Feuchten von 11%, 12%, 14%, 16%, 18%, 20% und 25% hergestellt worden. Nach einem Zeitraum von 2 und 6 Tagen sind die Proben mit dem Sensorarray PEN3 vermessen worden. Die folgenden **Bild 63** und **64** zeigen die PCA Analysen der Roggen- bzw. Weizenproben.

In **Bild 63** ist keine Abhängigkeit der Feuchte bei den Roggenproben festzustellen, während in **Bild 64** eine Abhängigkeit tendenziell erkennbar ist (steigende Feuchte von

links nach rechts). Die gleichen Proben sind nach weiteren 4 Tagen noch mal untersucht worden.

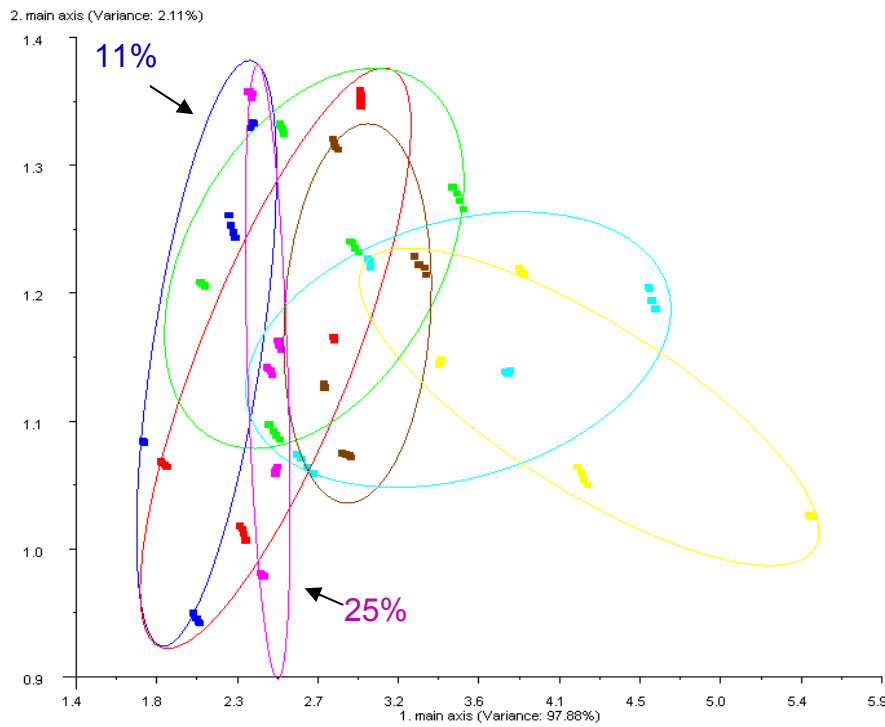


Bild 63: PCA-Analyse der Roggenproben mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.

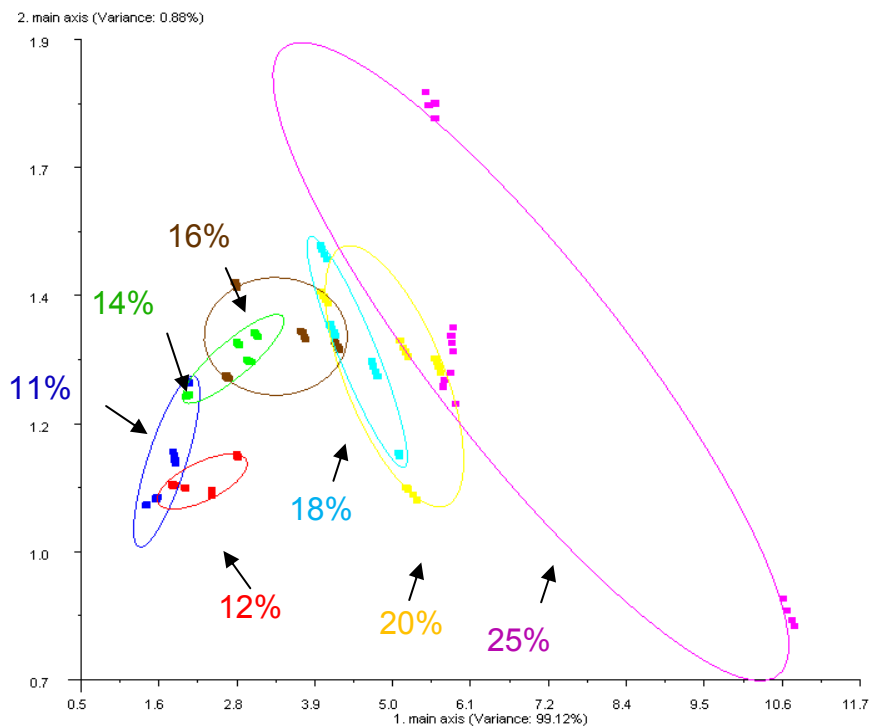


Bild 64: PCA-Analyse der Weizenproben mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.

Nach 6 Tagen ist sowohl bei den Roggen- als auch bei den Weizenproben eine Beeinflussung der Feuchte zu erkennen (**Bild 65** und **66**). Bei der Weizenprobe ist eine deut-

lichere Trennung als vorher zu sehen. Es ist anzunehmen, dass die Ursache der Unterscheidung nicht allein durch den Feuchtegehalt verursacht wird, sondern durch anfängliche Gärungsprozesse oder andere leichtflüchtige Verbindungen die indirekt mit Hilfe der Feuchte in die Gasphase treten.

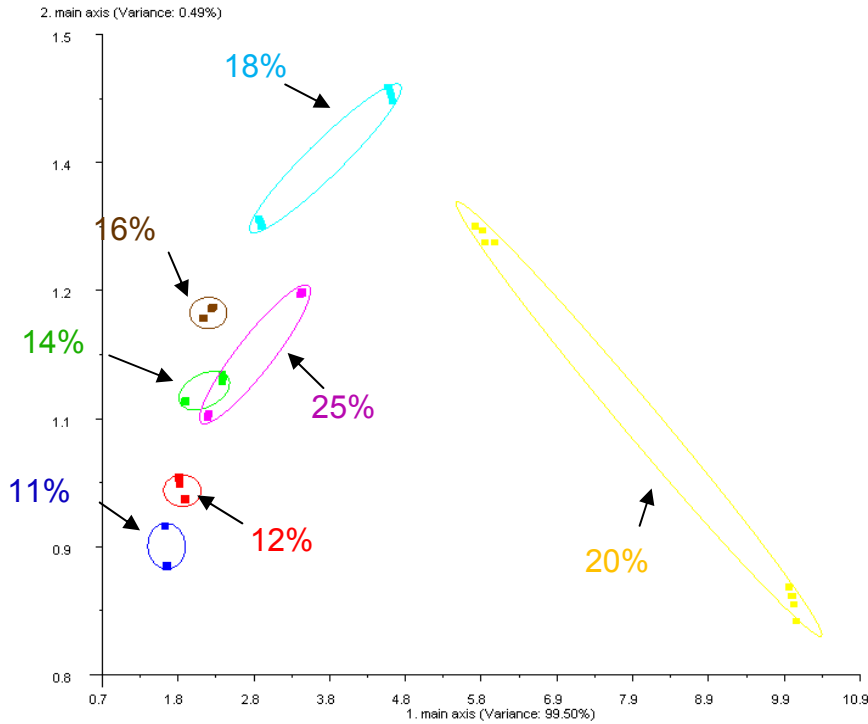


Bild 65: PCA der Roggenproben (nach 6 Tagen) mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.

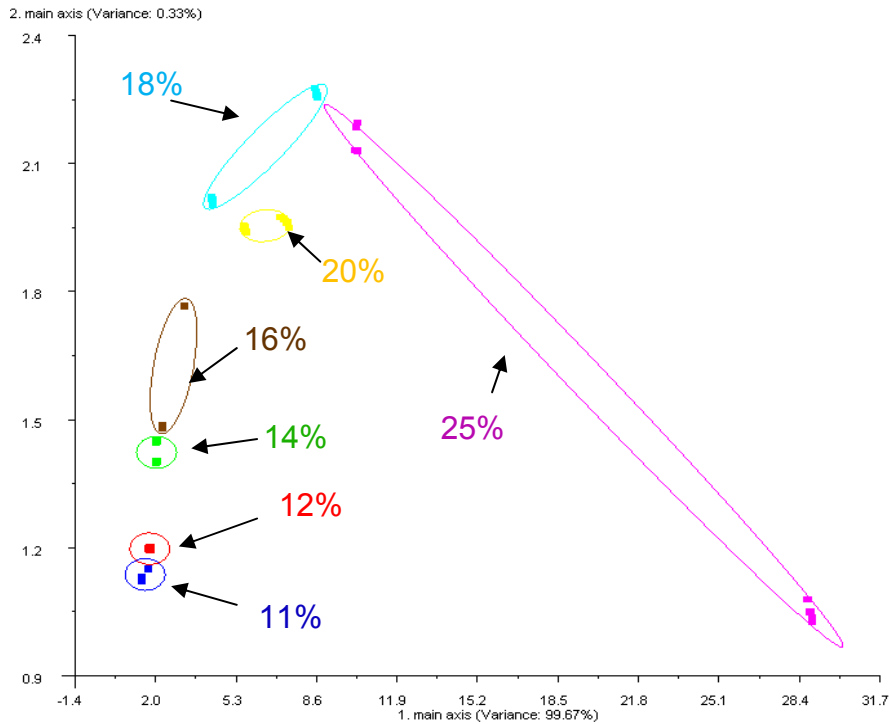


Bild 66: PCA der Weizenproben (nach 6 Tagen) mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.

Einfluss der Getreideart

Des Weiteren ist untersucht worden, ob eine Unterscheidung von Roggen- und Weizenproben möglich ist. Die nächsten Bilder zeigen Analysen der Roggen- und Weizenproben nach 2 Tagen und nach 6 Tagen nach der Befeuchtung.

Wie in **Bild 67** und **68** zu erkennen ist, wird die Unterscheidung zwischen Roggen und Weizen bei Proben mit unterschiedlicher Feuchte schwierig. Erst bei längerer Einwirkung der Feuchte und einem höheren Feuchtegehalt ist Roggen von Weizen zu unterscheiden.

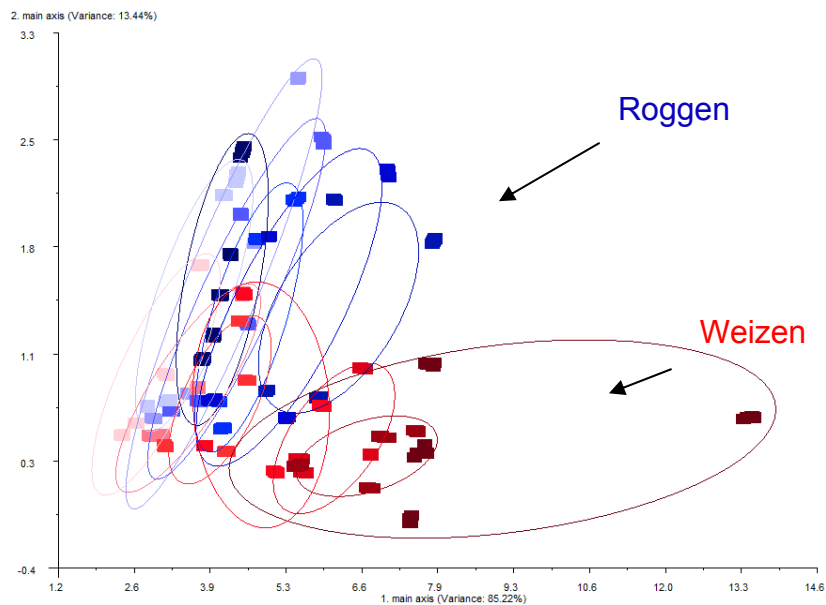


Bild 67: PCA der Weizen- und Roggenproben (nach 2 Tagen) mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.

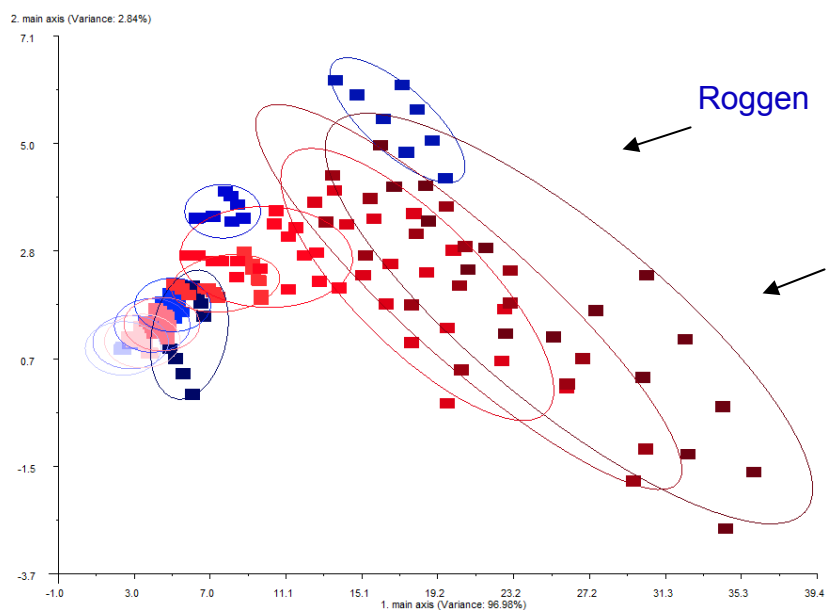


Bild 68: PCA der Weizen- und Roggenproben (nach 6 Tagen) mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentration von gasförmigen Verbindungen im Head-space der Proben sehr gering ist. Damit erhöht sich die Chance MVOCs aus einem Feldpilz- oder Schimmelbefall zu erkennen.

3.3.6 Analyse der MVOCs

In ersten Versuchen ist stark belastetes Rohgetreide mit GC-MS und mit einfachen Gassensoren (elektronische Nase PEN3, Gefahrstoffdetektor GDA2) untersucht worden. Hierzu sind Proben vom Projektpartner ATB mit *Fusarium graminearum* und *Fusarium culmorum* kontaminiert worden. Des Weiteren ist der Einfluss der Feuchte (11% r.F. und 21% r.F.) bei einer konstanten Lagertemperatur von $T = 20^{\circ}\text{C}$ während der Infizierung untersucht worden.

GC-MS Analyse

Mittelflüchtige Verbindungen aus dem Headspace unbelasteter und belasteter Getreideproben sind mittels Adsorption auf Tenax und anschließender thermischer Desorption einer GC-MS Analyse unterzogen worden. Einige Identifikationsvorschläge, aus dem einfachen Vergleich der Massenspektren mit der Datenbank, sind in den Graphiken aufgelistet worden. **Bild 69** zeigt eine gaschromatographische Trennung einer unbelasteten Probe.

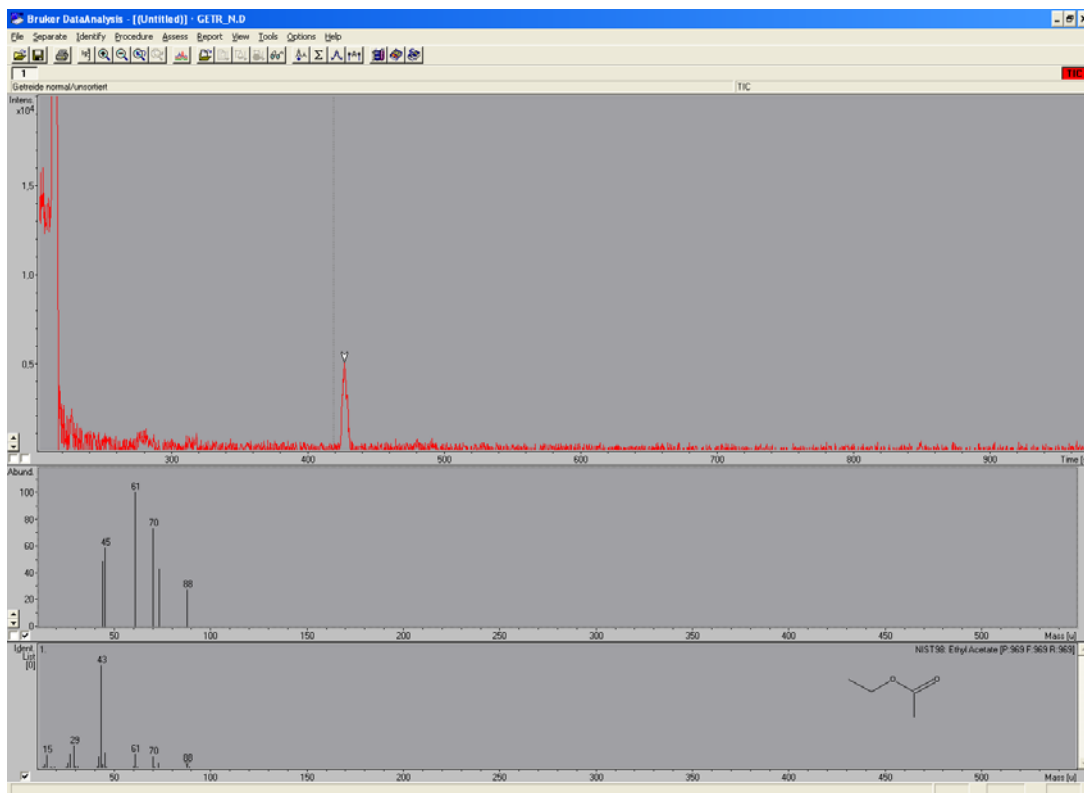


Bild 69: GC-MS Untersuchung des Headspaces einer normalen Getreideprobe. Es konnten außer Spuren von Ethylacetat keine weiteren Verbindungen identifiziert werden.

Es ist außer einer Spur von Ethylacetat kaum etwas angereichert und desorbiert worden. **Bild 70** zeigt das Bild bei der Analyse der Probe mit *Fusarium graminearum* bei einer Feuchte von 21%. Ein Vergleich der Analyse der Proben die mit *Fusarium culmorum* geimpft worden sind zeigt, dass es kaum Unterschiede zwischen den Hauptverbindungen im Headspace der infizierten Proben gibt. Allerdings scheinen die Konzentrationen der einzelnen Verbindungen unterschiedlich zu sein. In **Tabelle 10** sind die durch Datenbankvergleich identifizierten Verbindungen aufgelistet.

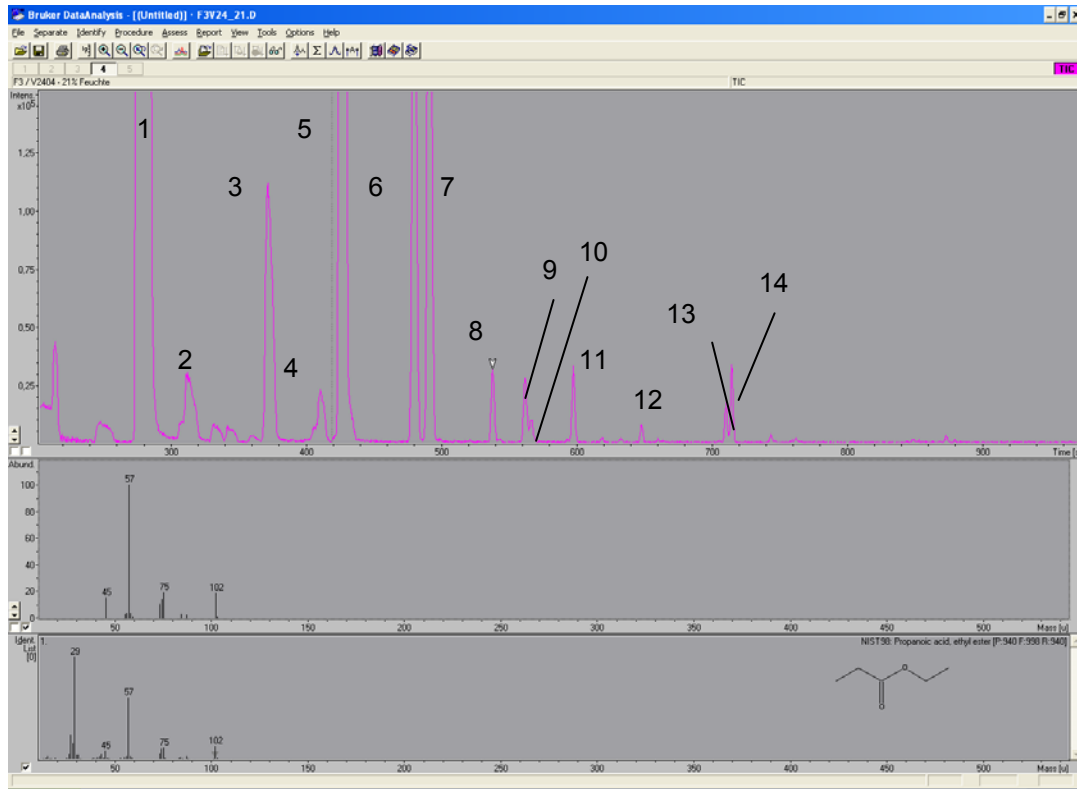


Bild 70: GC-MS Untersuchung des Headspaces einer Getreideprobe, infiziert mit *Fusarium graminearum*, 21% Feuchte.

Es ist eine Vielzahl von VOCs getrennt worden. **Tabelle 10** listet die identifizierten Verbindungen nach der Nummerierung im GC-Lauf auf (**Bild 70**).

Tabelle 10: Liste der nach Datenbankabgleich identifizierten Verbindungen.

Peak Nr.	Substanzvorschlag	Peak Nr.	Substanzvorschlag
1	Ethanol	8	Propionsäure, Ethylester
2	Aceton (?)	9	Methylbutanol
3	Methylpropanal	10	Methylbutanol
4	Methylpropanal	11	Propionsäure, Methylethylester
5	Ethylacetat	12	Buttersäure, Ethylester
6	3-Methyl-Butanal	13	Buttersäure, Methylethylester
7	2-Methyl-Butanal	14	Buttersäure, Methylethylester

Analyse mit Gassensorarrays (PEN3)

Die mittels GC-MS untersuchten Proben sind auch mit dem Sensorarraysystem PEN3 vermessen worden. Des Weiteren ist der Einfluss der Feuchte bei der Analyse mit dem Sensorarray ermittelt worden. Die untersuchten Proben sind in **Tabelle 11** zusammengestellt.

Tabelle 11: Probenparameter.

Probennr.	Probenparameter
1	F3 11%, 20°C Inkubation, <i>Fusarium graminearum</i>
2	F4 11%, 20°C Inkubation, <i>Fusarium culmorum</i>
3	F3 21%, 20°C Inkubation, <i>Fusarium graminearum</i>
4	F4 21%, 20°C Inkubation, <i>Fusarium culmorum</i>

Um das Antwortverhalten des Sensorenarrays zu verdeutlichen, werden im Folgenden die Sensorsignale der PEN3 beim Vermessen einer kontaminierten Probe dargestellt (**Bild 71**).

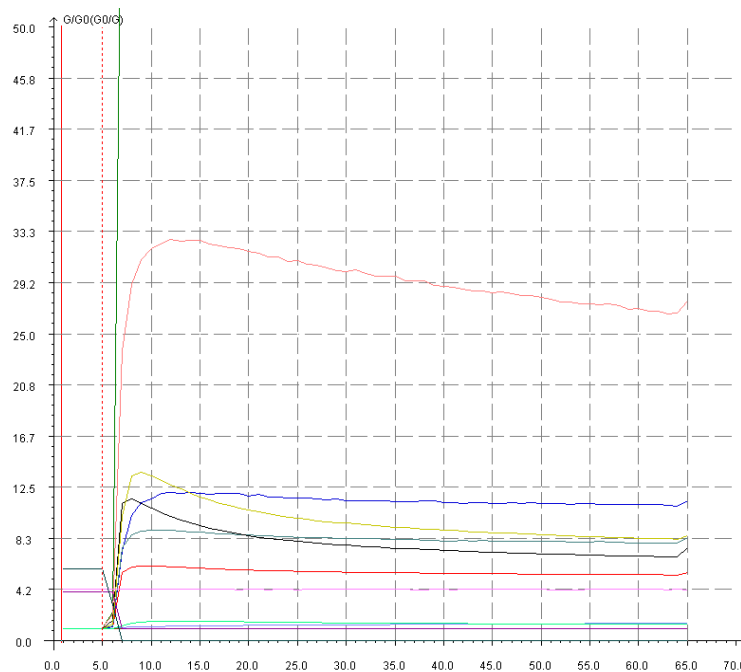


Bild 71: Probe, die mit *Fusarium graminearum* kontaminiert ist (Probe 1).

Anhand der Messsignale ist deutlich erkennbar, dass bei einem Vergleich mit den Messungen der nicht kontaminierten Proben (**Bild 57** oder **58**), die kontaminierten Proben wesentlich stärkere Sensorsignale verursachen. **Bild 72** zeigt den Einfluss der Feuchte (durchzogener Pfeil weist von geringer zu hoher Feuchte hin).

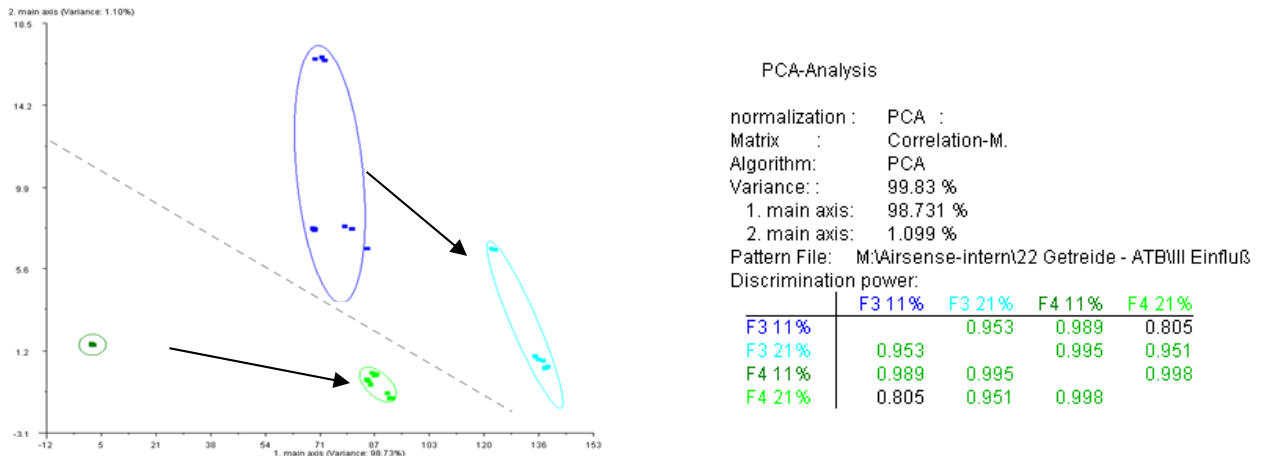


Bild 72: PCA (1. & 2. Hauptachse) der Getreide-Proben.

Bild 73 zeigt den Unterschied zwischen belasteten und unbelasteten Proben.

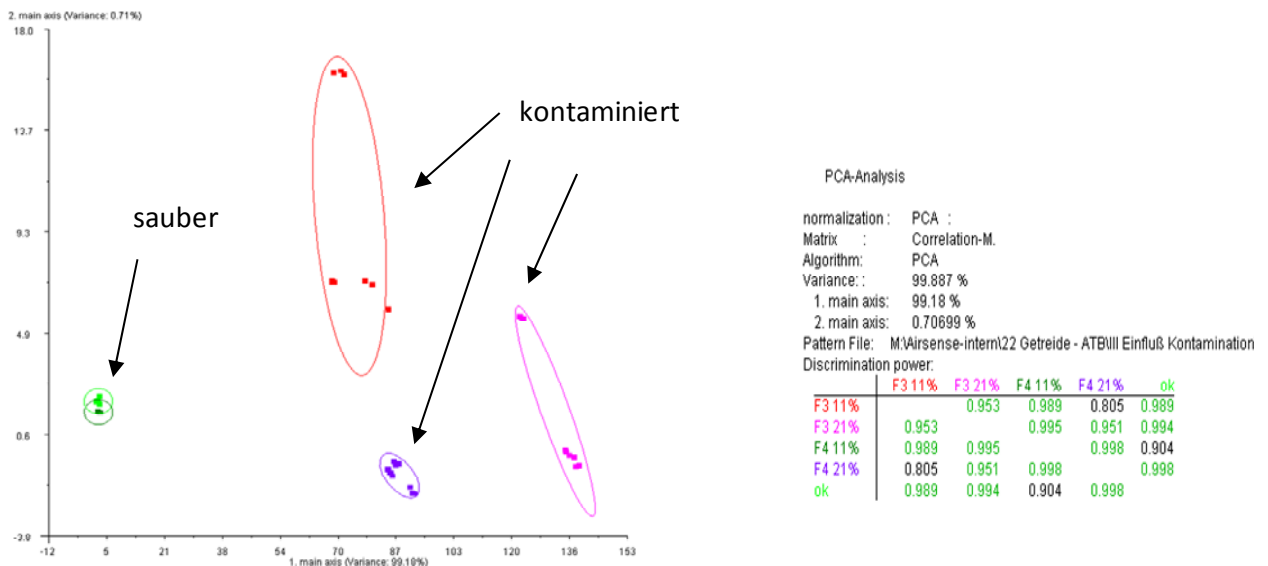


Bild 73: PCA (1. & 2. Hauptachse) der unbelasteten und den kontaminierten Getreide-Proben.

Die Signalunterschiede machen deutlich, dass ein Sensorenarray auf der Basis von Halbleiter-Gassensoren als Messprinzip für die gegebenen Problemstellungen gut einsetzbar sein kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die Konzentration von gasförmigen Verbindungen im Headspace der infizierten Proben sehr stark zunehmen kann. MVOCs aus einem Pilz- oder Schimmelbefall lassen sich nachweisen.

Einfluss der Verweilzeit der Proben in den Probengefäßen

Getreideproben mit sterilem Getreide sowie auch kontaminierte Getreideproben sind in Behältern verschickt worden, die einen Gasaustausch zwischen den Behältern und der Umgebung ermöglichen (MicroSac-Beutel). Die MicroSac Beutel (von Saco2) gewährleisten einen Gasaustausch bei gleichzeitiger Sterilität.

Neben den sterilen Getreideproben sind auch mit *Fusarium graminearum* (153) beimpfte Getreideproben untersucht worden. Die Bebrütung erfolgte über 5 Tage bei 25°C. Zusätzlich sind natürlich kontaminierte Proben, die mit DON belastet waren, untersucht worden.

Die Proben sind nach Ankunft direkt aus den Beuteln analysiert worden. Zusätzlich sind Proben auch in gasdichten Probenbehälter umgefüllt und nach 4 bzw. 24 Stunden analysiert worden, wobei steriles wie auch mit unterschiedlichen Pilzen inokuliertes Getreide, welche mit *Fusarium graminearum* (153), *Aspergillus niger* (157) und *Penicillium verrucosum* (492) infiziert worden sind (Inkubation bei 25°C für 7 Tage), untersucht worden ist.

Eine Unterscheidung zwischen den Sterilproben und den kontaminierten Proben ist bei einer direkten Analyse der Luft in den Beuteln möglich. Eine bessere Unterscheidung ist möglich, wenn die Proben über einen kurzen Zeitraum in gasdichte Fläschchen überführt werden.

In **Bild 74** und **75** wird der Vergleich zwischen der jeweiligen Sterilprobe und Proben, welche mit *Fusarium graminearum* (153), *Aspergillus niger* (157) und *Penicillium verrucosum* (492) infiziert worden sind, dargestellt (Inkubation bei 25°C für 7 Tage). Die Proben sind vor der Analyse in Glasbehälter umgefüllt und nach einer Wartezeit von 4 Stunden bei Umgebungstemperaturen vermessen worden.

Die **Bilder 74** und **75** zeigen, dass eine Unterscheidung von den Sterilproben unter diesen Bedingungen möglich ist. Die Trennung zwischen den Sterilproben und den kontaminierten Proben gelingt bei Weizen besser als bei Roggen.

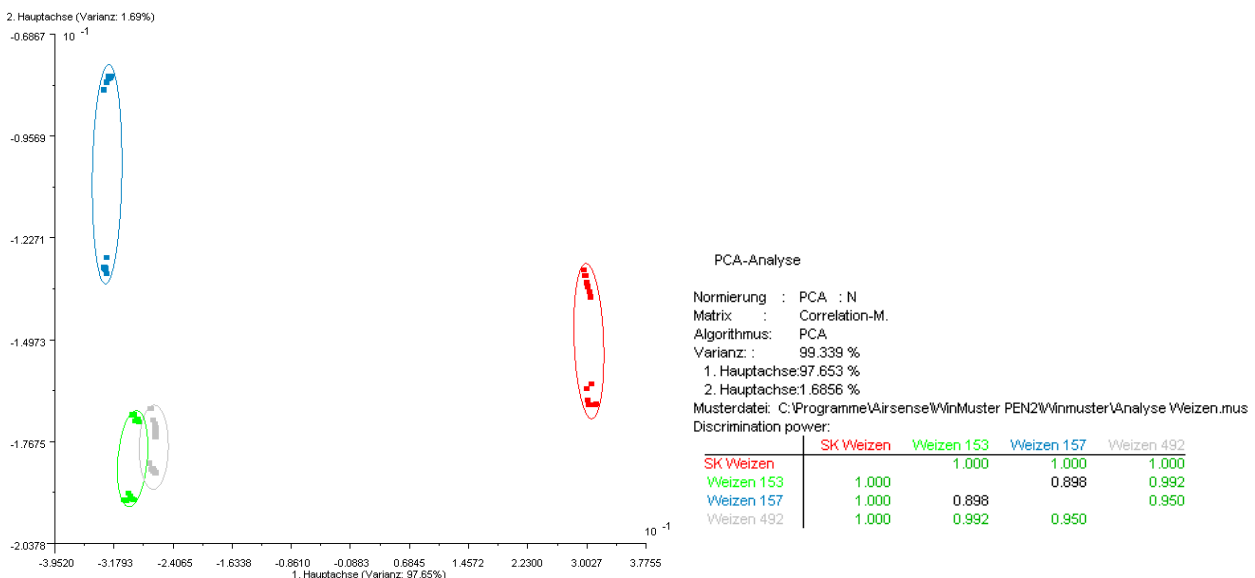


Bild 74: PCA von Weizen-Proben in den Glasfläschchen (4 h)
 Sterilprobe (rot), *Fusarium graminearum* 153 (grün), *Aspergillus niger* 157 (blau), *Penicillium verrucosum* 492 (grau).

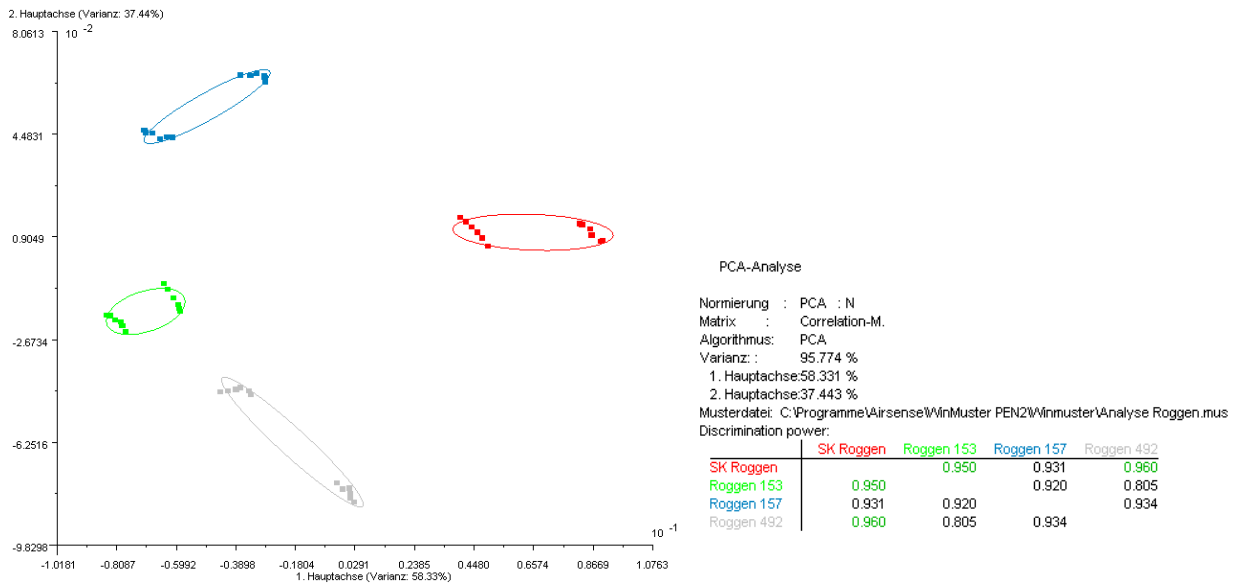


Bild 75: PCA von Roggen-Proben in den Glasfläschchen (4 h)
 Sterilprobe (rot), *Fusarium graminearum* 153 (grün), *Aspergillus niger* 157 (blau), *Penicillium verrucosum* 492 (grau).

Der Vergleich der Messung der Weizenproben, die 24 Stunden im geschlossenen Vial gelagert worden sind mit den Proben die nur vier Stunden gelagert worden sind, zeigt, dass eine Unterscheidung nach der längeren Lagerung schwierig wird. Offensichtlich führen Gärungsprozesse im Weizen zu einem Anstieg an leichtflüchtigen Verbindungen, welche die Stoffwechselprodukte der Pilze überlagern.

Interessanterweise verhält sich Roggen anders. Hier wird die Trennung nach einer längeren Lagerzeit im geschlossenen Fläschchen besser.

Einfluss der Pilzgattung:

Um festzustellen, ob unterschiedliche Pilze auf den Getreidesorten zu unterscheiden sind, wurden entsprechende Proben beim ATB vorbereitet. Roggen und Weizen sind mit verschiedenen Pilzgattungen beimpft worden. Die Röhrcchen sind mit einem sterilen filterhaltigen Teil eines SACO-Beutels verschlossen worden. Die Beimpfung erfolgte am zweiten Tag nach der Befeuchtung. Die Proben sind ca. 5 Tage nach der Beimpfung vermessen worden.

Folgende Pilzarten sind verwendet worden: *Fusarium culmorum* 33, *Fusarium graminearum* 153, *Aspergillus niger* 157, *Aspergillus versicolor* 10, *Penicillium verrucosum* 492, *Penicillium chrysogenum* 478.84, *Alternaria spec.* 8.

Die Röhrcchen sind mit 8 g Weizen bzw. Roggen gefüllt worden. Anschließend erfolgte eine Befeuchtung auf 25%. Nach einer Inkubation bei T = 4°C für 48 h wurden je zwei Röhrcchen von jedem Getreide mit den oben aufgelisteten Pilzarten beimpft. Die Inkubation erfolgte bei 25°C. Je zwei Röhrcchen sind nicht beimpft worden und dienten als Ste-

rilkontrolle. **Bild 76** und **Bild 77** zeigen die PCA und die entsprechende LDA Analyse der Roggenproben.

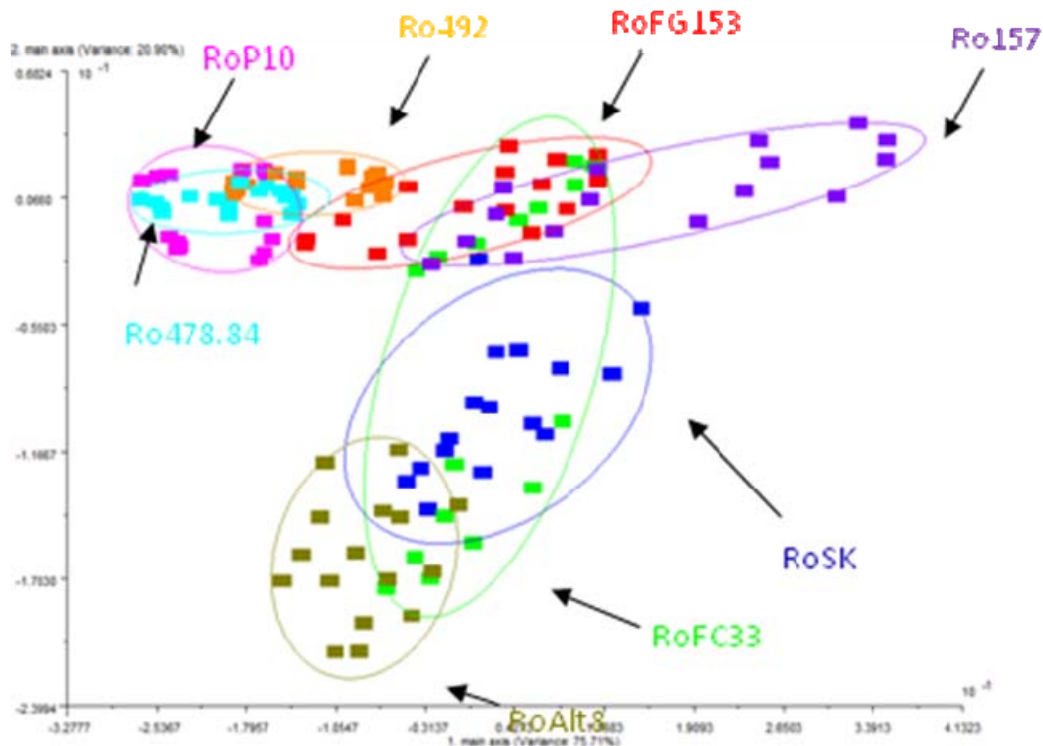


Bild 76: PCA Analyse der Roggenproben nach Inokulation mit unterschiedlichen Schimmelpilzen (Pattern von 8-11 s, normalisiert).

Es fällt auf, dass bei zwei Proben, RoAlt8 (*Alternaria spec.*) und RoFC33 (*Fusarium culmorum*) eine Unterscheidung von der Sterilkontrolle (RoSK) nicht oder schwer möglich ist. Alle anderen lassen sich gut von der Sterilkontrolle unterscheiden. Desweiteren fällt auf, dass sich einige der Stoffwechselprodukte der Pilze in den Analysen gruppieren, z.B. Ro492 (*Penicillium verrucosum*), RoP10 (*Aspergillus versicolor*) und Ro478.84 (*Penicillium chrysogenum*).

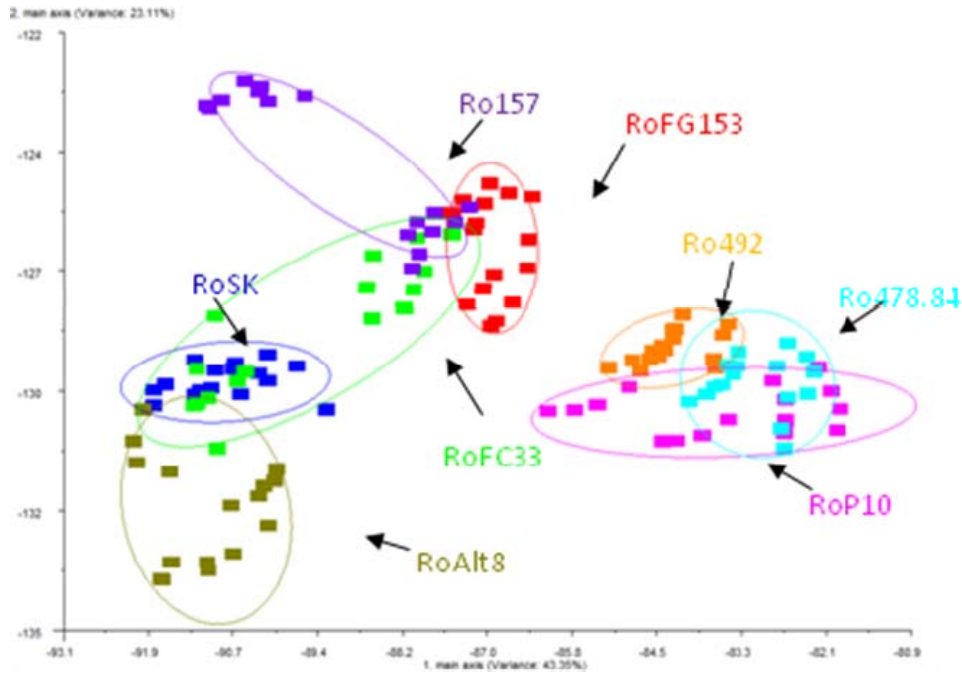


Bild 77: LDA Analyse der Roggenproben nach Inokulation mit unterschiedlichen Schimmelpilzen (Pattern von 8-11 s, normalisiert).

Bild 78 und **79** zeigen die PCA und die LDA Analyse der entsprechenden Weizenproben. Wie beim Roggen gibt es kaum Unterschiede zwischen der Sterilkontrolle und der WeiAlt8 (*Alternaria spec.*) Probe.

Auch hier fällt auf, dass sich einige der Stoffwechselprodukte der Pilze in den Analysen gruppieren, z.B. WeiP10 (*Aspergillus versicolor*) und Wei478.84 (*Penicillium chrysogenum*), welche auch beim Roggen nicht zu unterscheiden sind.

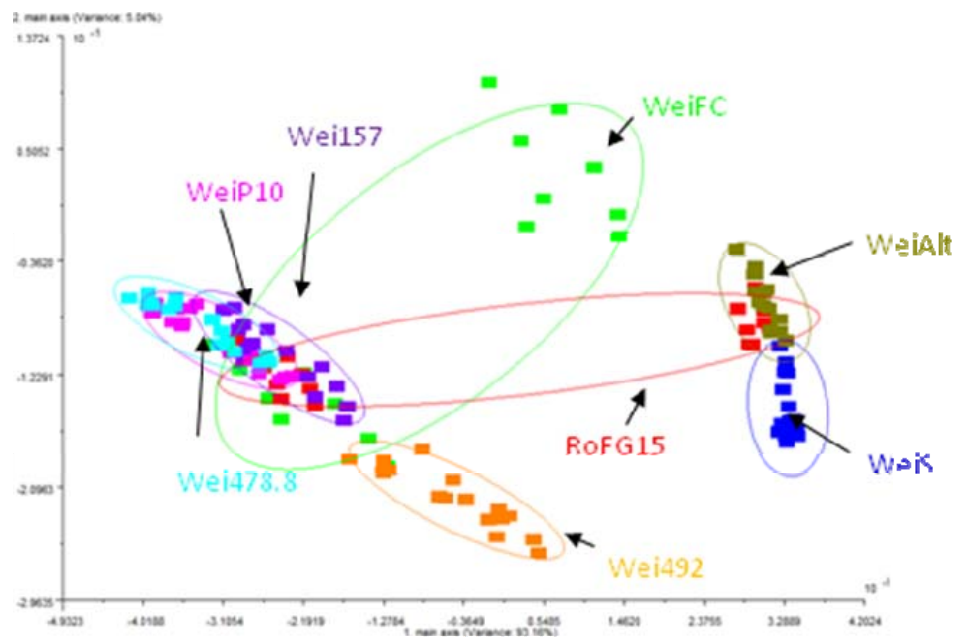


Bild 78: PCA Analyse der Weizenproben nach Inokulation mit unterschiedlichen Schimmelpilzen (Pattern von 8-11 s, normalisiert).

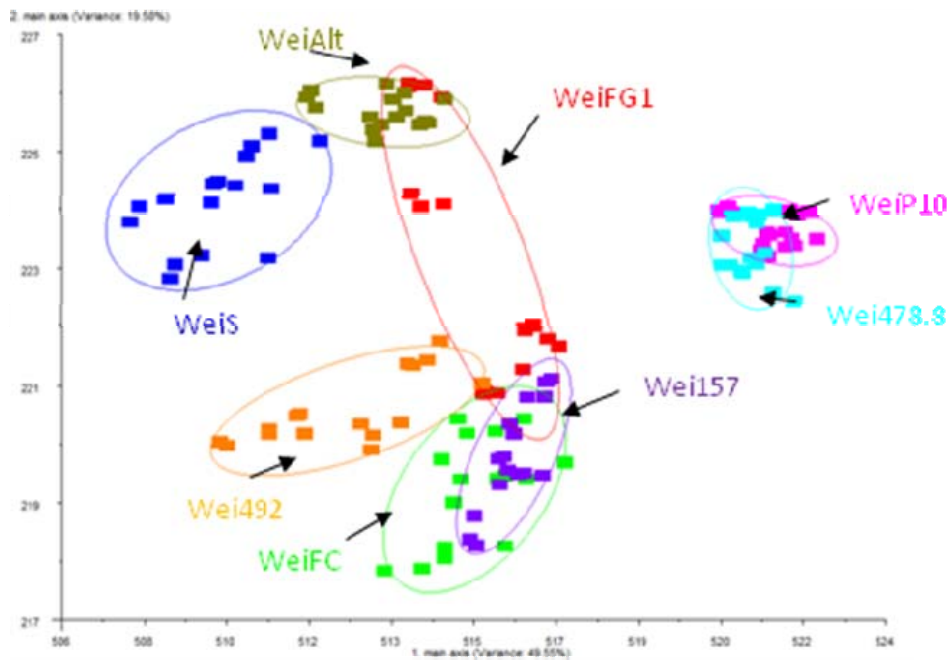


Bild 79: LDA Analyse der Weizenproben nach Inokulation mit unterschiedlichen Schimmelpilzen (Pattern von 8-11 s, normalisiert).

Ein Nachweis von fehlerhaften Getreideproben ist über die Gasphase möglich. Ursachen für die leichtflüchtigen Verbindungen in der Gasphase können Stoffwechselprodukte der Mykotoxinbildner sein oder aber auch Stoffe die bei der Vergärung der Proben auftreten.

Analyse mit einem heterogenen Gassensorarray (GDA)

Neben den weiter oben geschilderten Messungen mit dem Array aus Metalloxidsensoren (elektronische Nase PEN3) sind weiterführende Messungen mit einem Ionenmobilitätsspektrometer (IMS, auf Wasserchemie-Basis), einem PID, Metalloxidsensoren und einer elektrochemischen Zelle (in einem Gerät: GDA) durchgeführt worden. In **Bild 80** werden die Verläufe der Detektorsignale bei der Vermessung der unbelasteten Probe dargestellt.

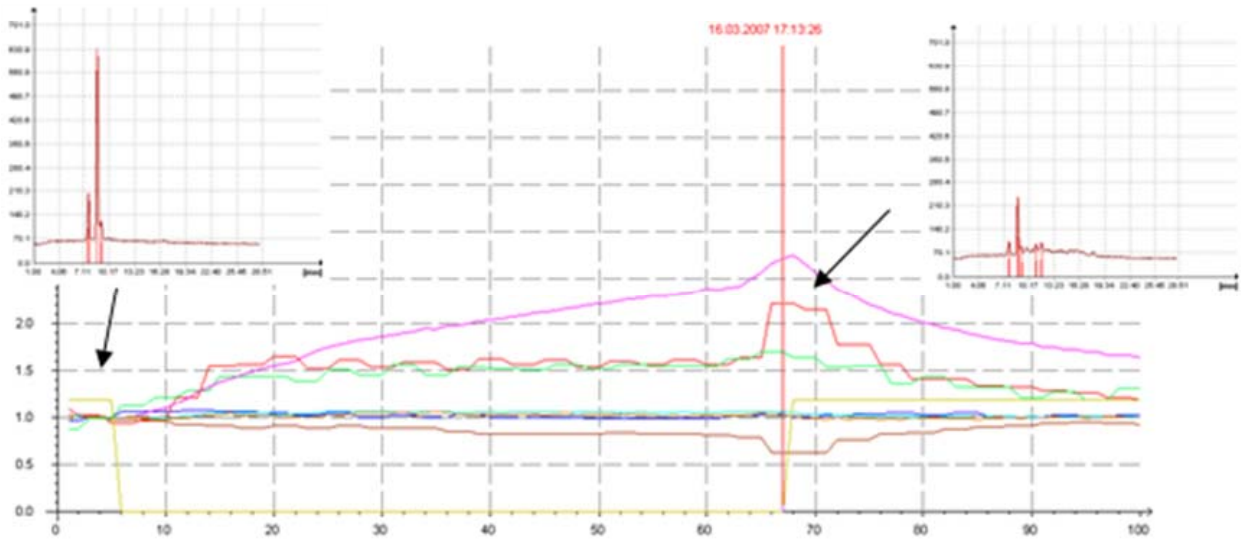


Bild 80:Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer normalen Getreideprobe
oben links: positives IMS Spektrum bei Vermessung sauberer Luft
oben rechts: Spektrum bei Anwesenheit von leichtflüchtigen Verbindungen vom Getreide.

Zusätzlich ist das IMS Spektrum für positive Ionen bei sauberer Luft und bei Vermessung der Probe dargestellt. Aus dem Verlauf ist zu erkennen, dass in erster Linie das IMS (positive Ionen) und die Metalloxidsensoren reagieren. Im IMS Spektrum tauchen zusätzliche Peaks auf, die aber relativ klein sind.

In den **Bild 81** und **82** werden die Detektorsignale bei belasteten Proben gezeigt, d.h. es werden die Proben mit geringer Feuchte und anschließend die mit hoher Feuchte dargestellt (**Bild 83** und **84**).

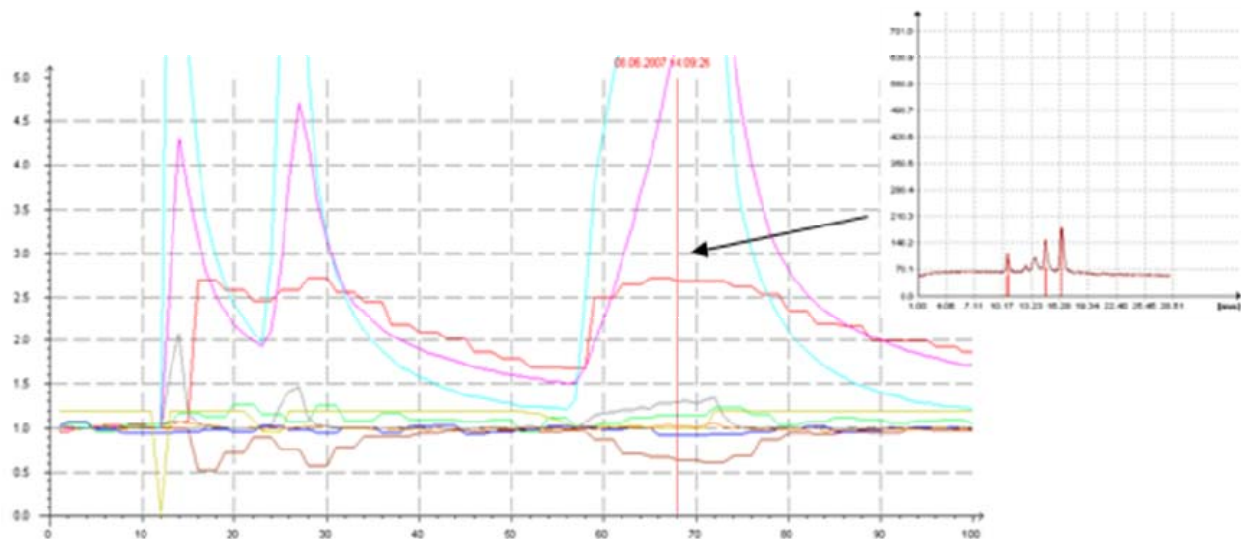


Bild 81: Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer belasteten Getreideprobe: *Fusarium graminearum*, 11% Feuchte.

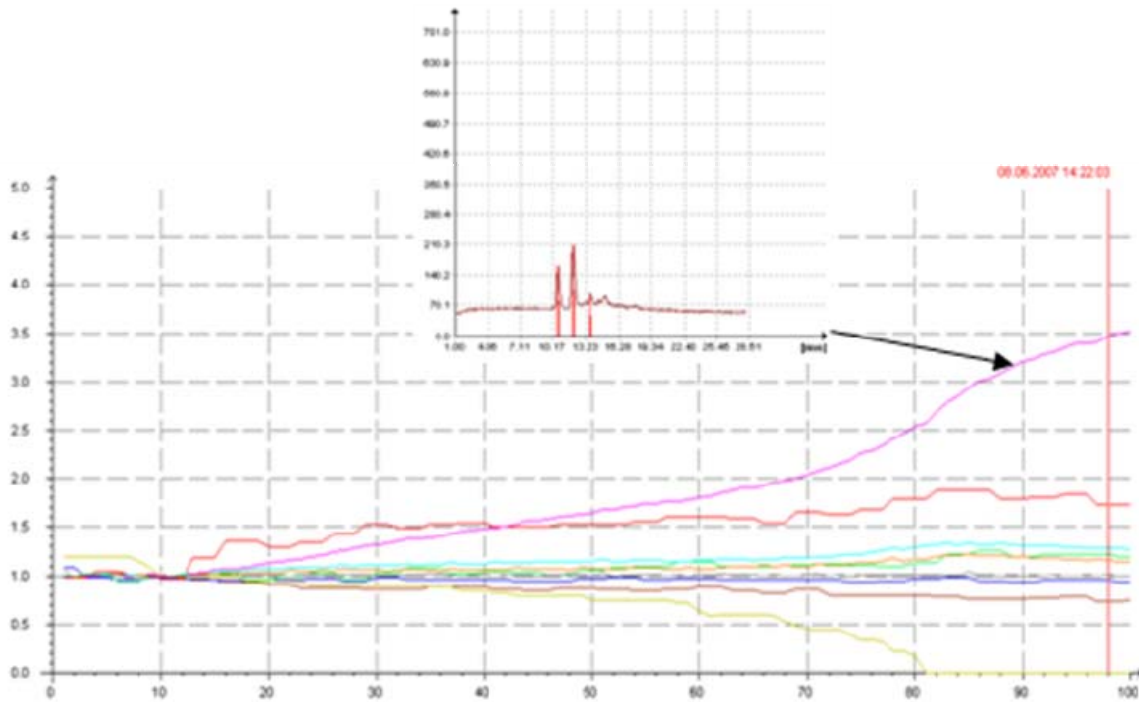


Bild 82: Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer belasteten Getreideprobe: *Fusarium culmorum*, 11% Feuchte.

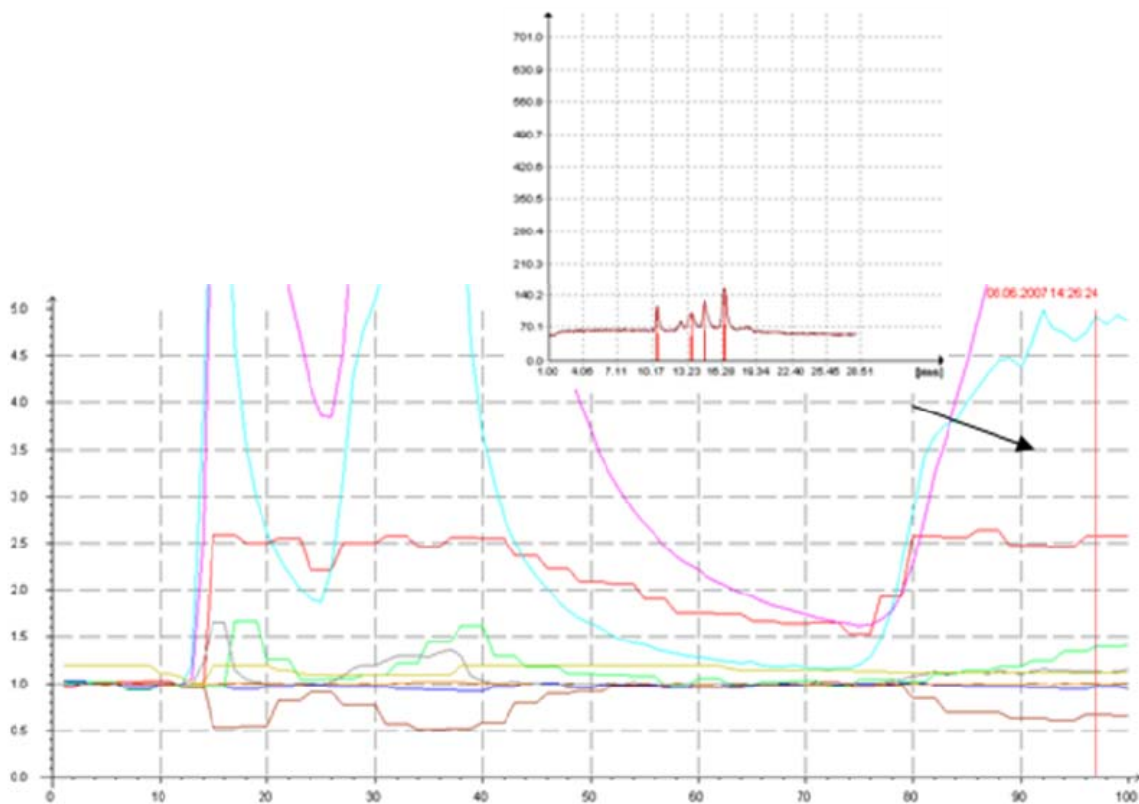


Bild 83: Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer belasteten Getreideprobe: *Fusarium graminearum*, 21% Feuchte.

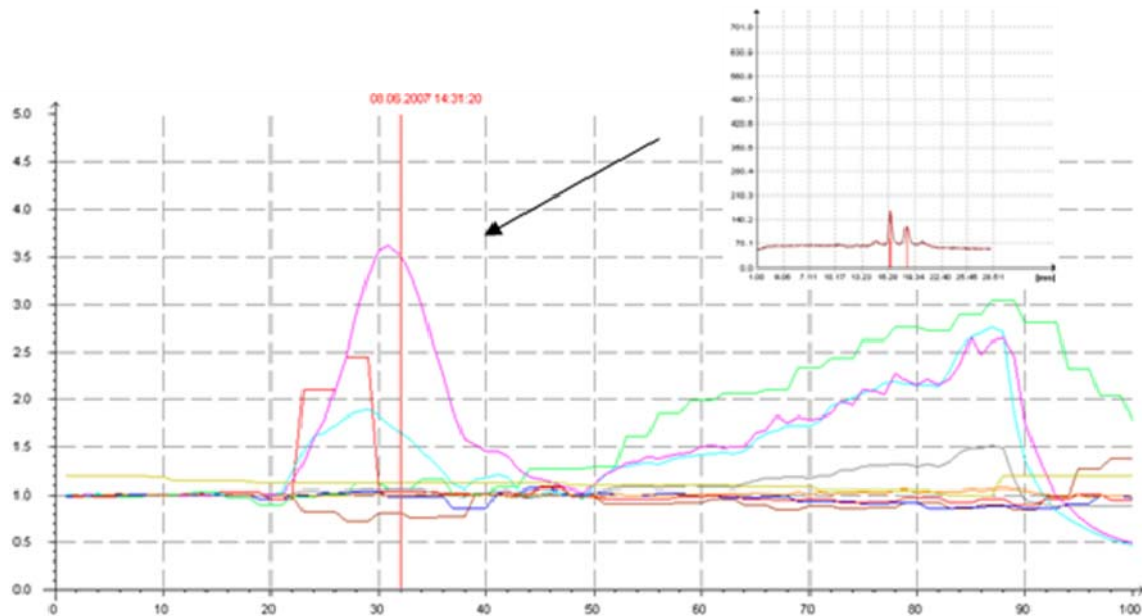


Bild 84: Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer belasteten Getreideprobe: *Fusarium culmorum*, 21% Feuchte.

Aus dem Verlauf der Detektorsignale ist deutlich zu erkennen, dass es Unterschiede im Vergleich zu den Messungen der normalen Getreideprobe gibt. Eine genauere Untersuchung der nicht belasteten Weizen- und Roggenproben zeigt, dass Unterschiede im IMS Spektrum auftreten. Bei den Weizen Proben (Steril-Proben) sind zusätzliche Peaks im Spektrum aufgetreten (im negativen bei $K_0 = -1,76 \dots 1,77$, im positiven bei $K_0 = +1,75 \dots +1,76$ und bei $K_0 = +1,68$). Beim Roggen gibt es einen Peak bei $K_0 = +1,95 \dots 1,96$, der nicht beim Weizen auftritt. Somit lässt sich Weizen von Roggen unterscheiden. **Bild 85** und **86** zeigen die IMS-Spektren von Weizen und Roggen.

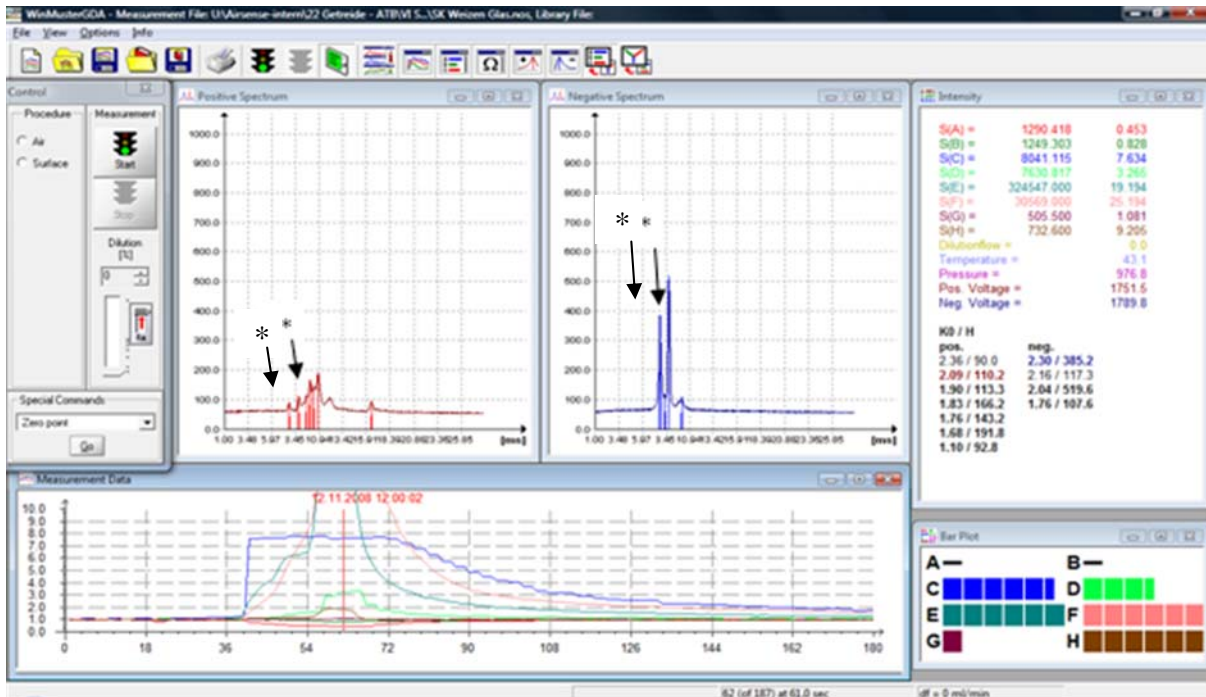


Bild 85: IMS Spektrum von Weizen (Sterilprobe, Fläschchen) Spektrum links: positive Ionen, Spektrum rechts: negative Ionen * Peaks, die zum Luftspektrum gehören.

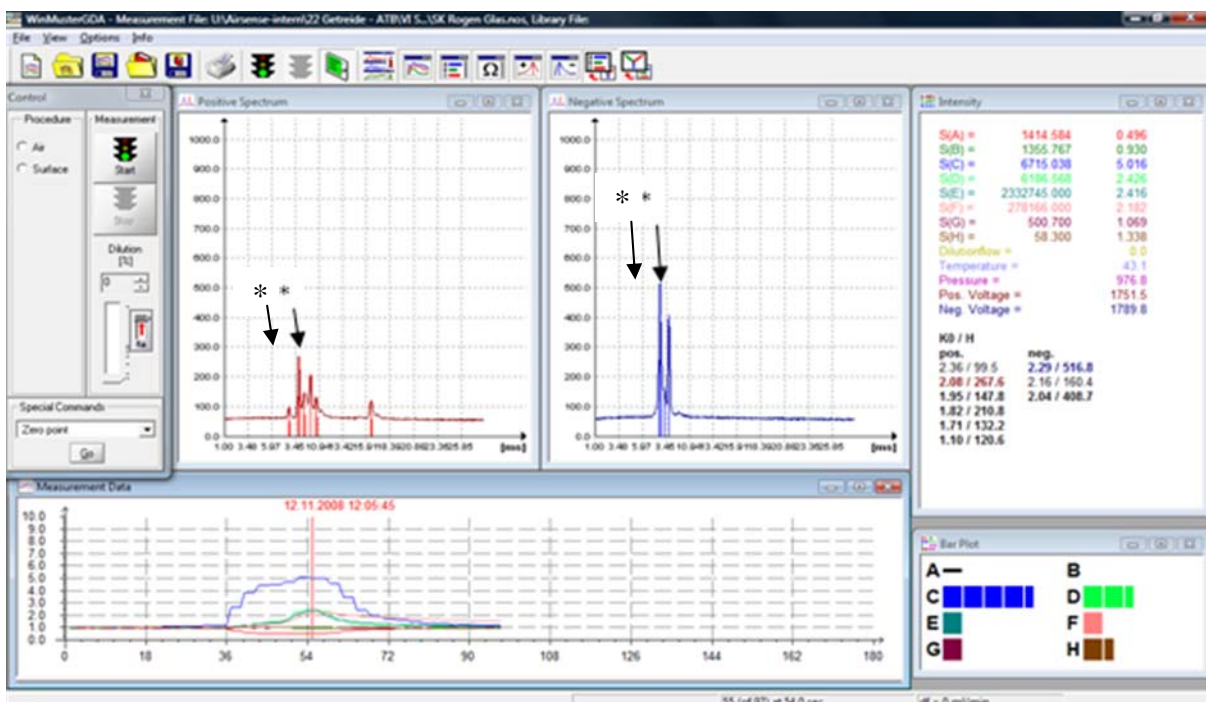


Bild 86: IMS Spektrum von Roggen (Sterilprobe, Fläschchen) Spektrum links: positive Ionen, Spektrum rechts: negative Ionen * Peaks, die zum Luftspektrum gehören.

Bei den mit Pilzen infizierten Proben sind Änderungen im Spektrum aufgefallen. Bei Weizen mit *Fusarium graminearum* (153) ist ein erhöhter Peak bei $K0=-2,17$ aufgetre-

ten. Dieser Peak ist auch bei mit *Fusarium graminearum* (153) infiziertem Roggen erhöht aufgetreten.

Bei Weizen mit *Aspergillus niger* (157) tritt ein erhöhter Peak bei $K0=-2,17$ auf, zusätzlich erscheint ein Peak bei $K0=+1,95...+1,96$.

Bei Roggen mit *Aspergillus niger* (157) ist der Peak bei $K0=-2,17$ erhöht.

Bei Weizen mit *Penicillium verrucosum* (492) ist auch der Peak bei $K0=-2,17$ erhöht, allerdings treten noch zusätzliche Peaks bei $K0=+1,16...+1,17$ und bei $K0=+1,40...+1,41$ auf.

Bei Roggen mit *Penicillium verrucosum* (492) ist das Bild ähnlich, ein erhöhter Peak bei $K0 = -2,17$ und zusätzliche Peaks bei $K0 = +1,16...+1,17$ und bei $K0 = +1,40...+1,41$ sind zu beobachten.

Infizierte Proben lassen sich von nicht infizierten Proben unterscheiden. Es fällt auf, dass insbesondere das *Penicillium verrucosum* sowohl bei Roggen und Weizen sehr ähnliche Spektren erzeugt hat. **Bild 87** zeigt die Spektren bei der Vermessung einer mit *Penicillium verrucosum* infizierten Weizen-Probe.

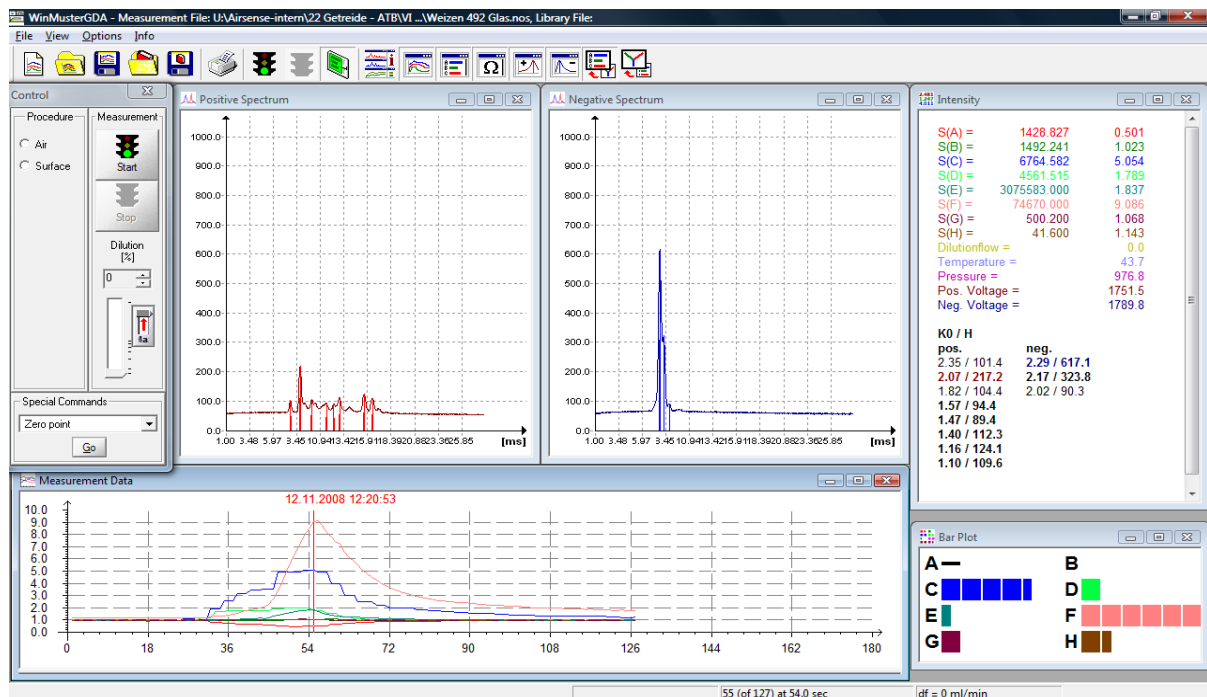


Bild 87: IMS Spektrum von Weizen, kontaminiert mit *Penicillium verrucosum*.

3.3.7 Analyse der Mykotoxine

Die vorherigen Ergebnisse zeigen, dass sowohl mit dem Sensorarray aus Metalloxydsensoren, sowie mit dem IMS ein indirekter Nachweis von mykotoxinbildenden Organismen über deren Stoffwechselwirkung möglich ist. Der direkte Nachweis der Toxine, ist allerdings nicht gelungen. Somit ist bisher nur die Aktivität von Pilzen nachgewiesen worden, aber nicht die der mykotoxinkontaminierten Proben.

Im Folgenden sind Proben vom Projektpartner ATB bezogen worden, welche im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Proben nicht nachträglich mit Pilzen kontaminiert worden sind. Es handelt sich um Proben, welche teilweise mit Mykotoxinen belastet sind, die aber nicht mehr biologisch aktiv sind, d.h. dass keine Stoffwechselprodukte (VOCs) mehr vorhanden sind. Es sind Messungen mit einem homogenen Sensorenarray aus Metalloxid-Sensoren (elektronische Nase PEN3) sowie mit dem heterogenen Detektorenarray (GDA2) durchgeführt worden.

Analyse mit Gassensorenarrays (PEN3)

Eine Auswahl an folgenden mit Fusarium kontaminierten Weizen-Proben aus dem IGV Nuthetal wurde untersucht (**Tabelle 12**).

Tabelle 12: Untersuchte Weizenproben.

Probe	DON [$\mu\text{g}/\text{kg}$] Originalsubstanz	DON [$\mu\text{g}/\text{kg}$] 14% Feuchte	DON [$\mu\text{g}/\text{kg}$] i.T.
038/99	< 50	< 50	< 50
205/57	1.193	1.191	1.385
221/35	n.n.	n.n.	n.n.
253/78A	33.832	32.914	38.272
253/78B	10.587	10.380	12.070
401/22	7.334	7.063	8.213

Durch die Datenreduktion der PCA (**Bild 88**) wird der Unterschied der Proben aufgezeigt. **Bild 89** zeigt den gleichen Probensatz nach einer Analyse mit der LDA.

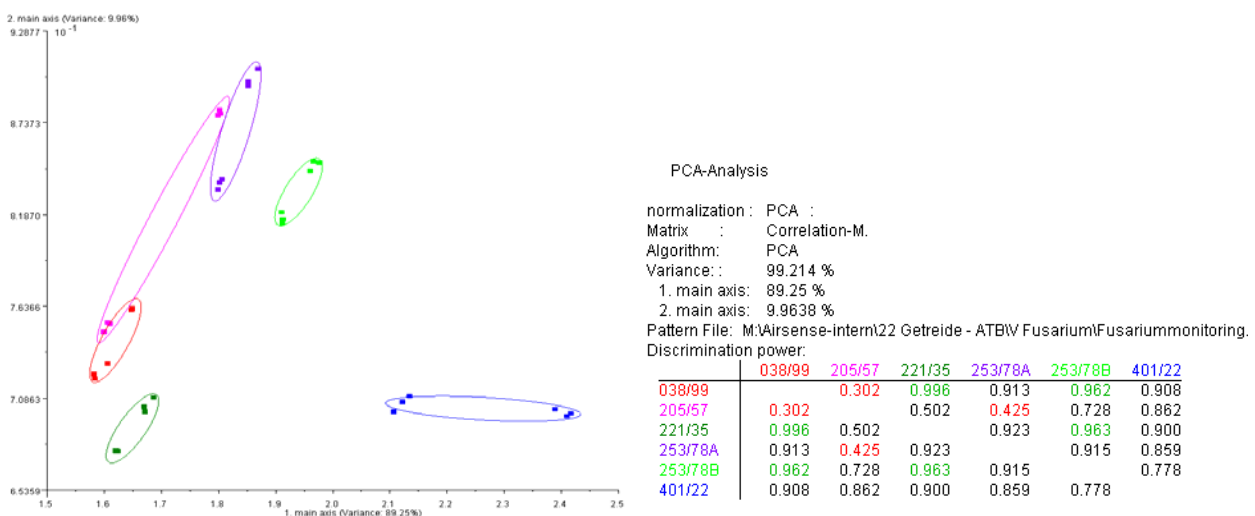


Bild 88: PCA (1 & 2. Hauptachse) der Fusarium-Proben (Proben aus **Tabelle 12**).

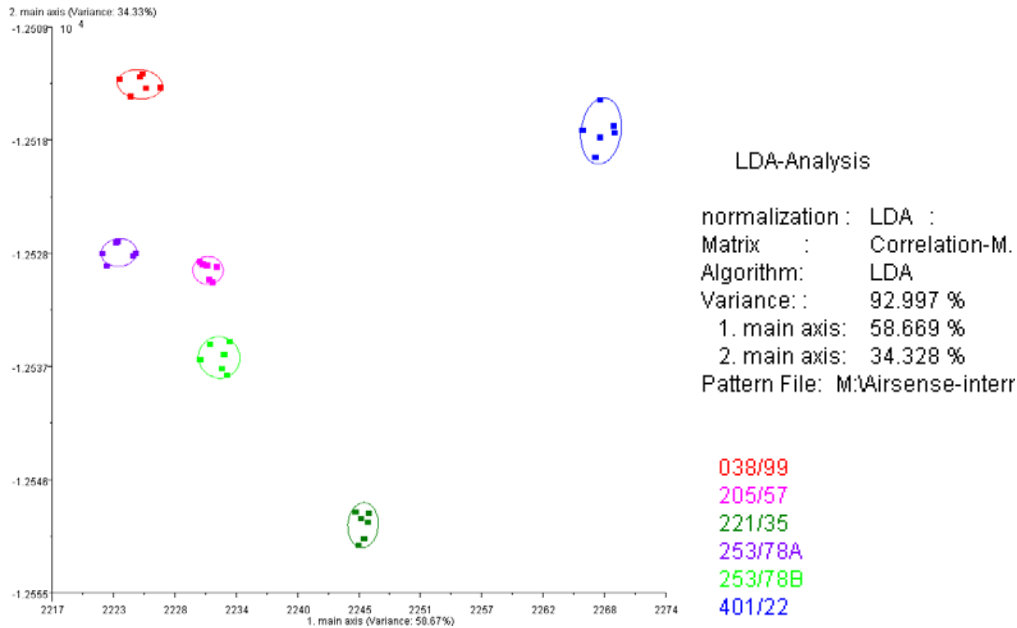


Bild 89: LDA (1 & 2. Hauptachse) der Fusarium-Proben (Proben aus **Tabelle 12**).

Bei genauer Betrachtung der Bilder ist zu erkennen, dass eine Trennung bzw. ein Verlauf aufgrund der DON-Konzentration eher schlecht auszumachen ist.

Eine weitere Untersuchung an folgenden kontaminierten Weizen-Proben des Erntejahres 2006 (Herkunft ZALF), welche zwischendurch getrocknet worden sind, zeigt das Problem etwas deutlicher. In **Tabelle 13** sind die mittels ELISA Tests ermittelten Mykotoxinkonzentrationen aufgelistet.

Tabelle 13: Mykotoxinkonzentrationen der untersuchten Weizenproben.

Probe	Datum Eingang	Weizen-sorte	Zea-Gehalt µg/ kg	Don-Gehalt µg/ kg
9	19.06.2007	Elvis	< NWG	1884,4
13	19.06.2007	Elvis	< NWG	711,9
19	19.06.2007	Tommi	< NWG	< NWG
34	19.06.2007	Akteur	< NWG	< NWG
49	19.06.2007	Hybnos	< NWG	< NWG
98	19.06.2007	Bussard	< NWG	1771,9
100	19.06.2007	Bussard	< NWG	737,8
117	19.06.2007	Akteur	< NWG	643,8

Analog zu den weiter oben beschriebenen Verfahren sind die Proben mittels Headspace-Verfahren mit dem Sensorarraysystem analysiert worden (**Bild 90**).

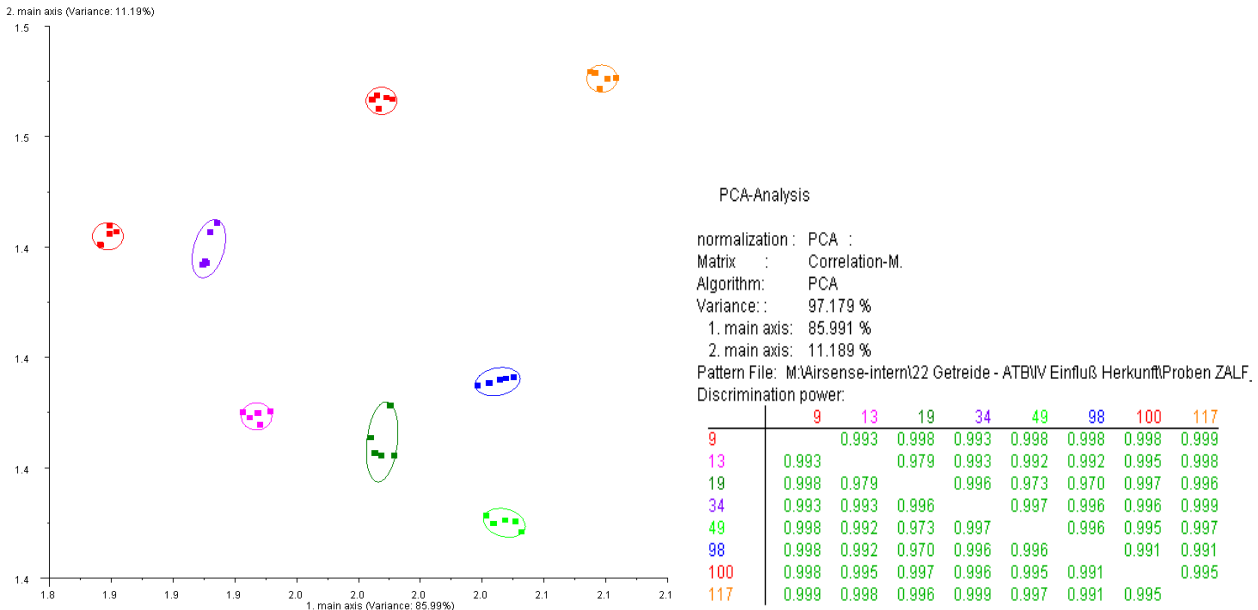


Bild 90: PCA (1. & 2. Hauptachse) der mit Mykotoxinen belasteten Weizen-Proben.

Eine Betrachtung der PCA Analyse in **Bild 90** zeigt, dass auch hier kein Zusammenhang zwischen der Konzentration des Mykotoxins DON und der Position in der PCA zu erkennen ist.

Eine weitere Analyse der Daten erfolgt über einen PLS-Algorithmus (Partial Least Squares), welcher eine Korrelation zwischen den Sensorsignalen und den quantitativen Angaben zu berechnen versucht. Bei der PLS wird ein Messwert durch ein zuvor trainiertes Modell abgeschätzt und eine quantitative Größe für eine Variable (Deskriptor oder Merkmal) berechnet. Bei der Variablen kann es sich um jede beliebige Größe handeln, sofern diese quantisierbar in einem quasilinearen Zusammenhang mit den Sensorsignalen steht.

Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten von quantitativen Variablen. Sie können je nach Anwendung frei definiert werden. Hier ist es die Konzentration des DON in der Probe. Genutzt wird die PLS-Vorhersage immer bei Anwendungen, in denen die Sensorsignale mit einer quantitativen Angabe korreliert werden sollen und dementsprechend bestimmte quantitative Merkmale mit den Musterdaten zu verknüpfen sind (**Bild 91**).

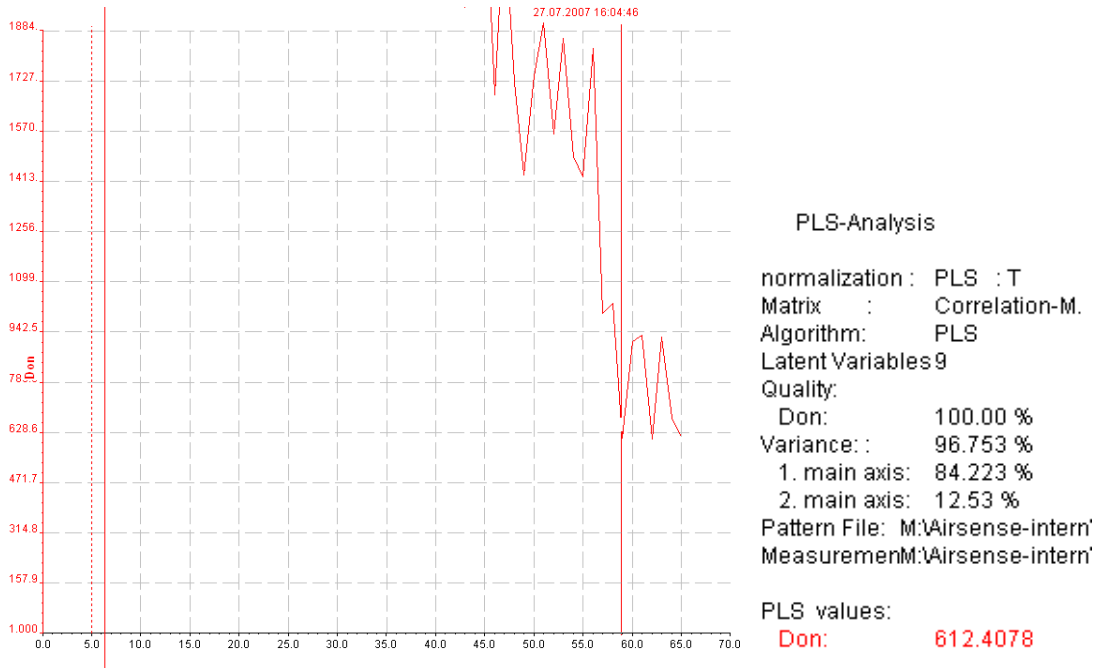


Bild 91: PLS der Weizen-Probe "100".

Die PLS-Vorhersage unterscheidet sich von den anderen Auswertungen dadurch, dass sie quantitative Werte für die in der Musterdatei enthaltenen PLS-Merkmale berechnet und ausgibt. Sie ist daher kein Klassifikator der eine Entscheidung herbeiführt, sondern eher größenmäßige Angaben berechnet. Eine Bewertung der Daten ist in **Tabelle 14** dargestellt. Der aktuelle Wert wird mit dem vorhergesagten Wert verglichen.

Tabelle 14: PLS-Vorhersage für den DON-Gehalt von Weizenproben.

Probe	Datum Eingang	Sorte	Don-Gehalt µg/ kg	Prognose DON-Gehalt µg/ kg
9	19.06.2007	Elvis	1884,4	1843
13	19.06.2007	Elvis	711,9	173
19	19.06.2007	Tommi	< NWG*	322
34	19.06.2007	Akteur	< NWG	280
49	19.06.2007	Hybnos	< NWG	202
98	19.06.2007	Bussard	1771,9	1322
100	19.06.2007	Bussard	737,8	933
117	19.06.2007	Akteur	643,8	798

* Nachweisgrenzen im ELISA-Test: DON: 200 µg/kg

Die Daten zeigen, dass eine Prognose mit dem System nicht zuverlässig möglich ist. Die Ursache liegt daran, dass die Toxine mit dem System nicht direkt erfasst werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass gasförmige Verbindungen im Headspace der Proben vorhanden sind, allerdings ist keine Korrelation mit der Konzentration der Mykotoxine zu erkennen. VOCs aus einem Pilz- oder Schimmelbefall sind im Gegensatz zu vorherigen Messungen nicht nachgewiesen worden. Mit dem System sind toxisch hoch belastete Proben nicht detektierbar, da nur ein indirekter Nachweis über die Stoffwechselprodukte der Mykotoxin bildenden Pilze möglich ist. Sind diese Pilze nicht mehr biologisch aktiv, bleiben die Mykotoxine aber trotzdem auf den Proben.

Analyse mit dem heterogenen Gasdetektorarray (GDA2)

Mit dem Ionenmobilitätsspektrometer ist versucht worden, die Mykotoxine direkt nachzuweisen. Wegen des niedrigen Dampfdruckes der Toxine ist eine Thermodesorptionseinheit für das IMS aufgebaut worden. Mykotoxine sind in Form eines kommerziellen Standards auf einem Metallgewebe appliziert worden. Das Gewebe ist thermisch bis auf $T = 240^\circ\text{C}$ erwärmt worden und die Gasphase mit dem Ionenmobilitätsspektrometer im GDA vermessen worden. Der Einlass in das IMS erfolgt über ein Membraneinlasssystem, welches für diese Messungen auf $T = 110^\circ\text{C}$ erwärmt wurde.

Bild 92 zeigt das Ionenmobilitätsspektrum von 60 ng DON (applizierte Absolutmenge). Hierzu ist eine wässrige Kalibrierflüssigkeit (10 μl , 6 ppm, Deoxynivalenol [DON]) auf ein Metallgewebe appliziert worden und nachträglich mittels thermischer Desorption bei $T = 200^\circ\text{C}$ in die Gasphase überführt worden.

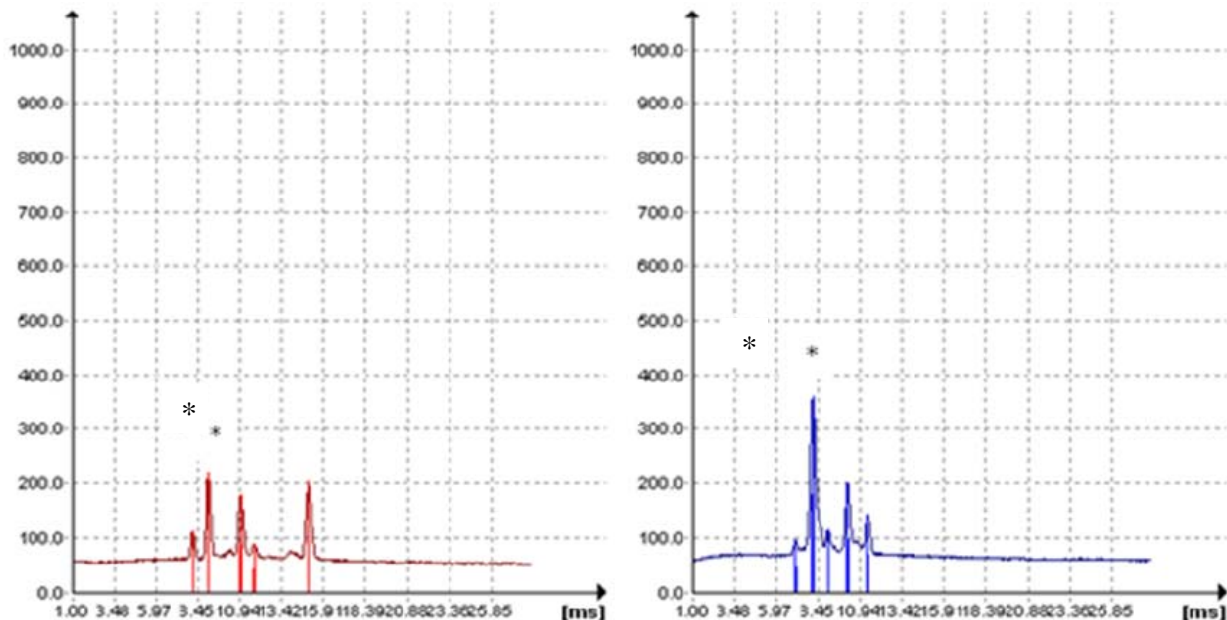


Bild 92: IMS Spektrum von Deoxynivalenol (60 ng bei $T = 200^\circ\text{C}$ desorbiert)

Spektrum links: positive Ionen, Spektrum rechts: negative Ionen

* Peaks, die zum Luftspektrum gehören.

Es ist ein deutliches und charakteristisches Spektrum zu erkennen. Die Nachweisgrenze dieses Verfahrens liegt bei 10 ng, was in der Praxis eine extrem hohe Konzentration darstellt. Der Grenzwert für DON liegt z.Z. bei 1250 µg/kg (ppb), d.h. man müsste ca. 10 mg Getreide thermisch desorbieren, um im Bereich des Grenzwertes messen zu können.

Bei einer thermischen Desorption des Getreides ist das charakteristische Spektrum nicht wieder gefunden worden, da bei den hohen Temperaturen auch andere Bestandteile des Getreides in die Gasphase überführt werden, so dass die Selektivität des Verfahrens nicht ausreicht, um die Toxine direkt nachzuweisen.

Mehrere Toxine sind in relativ hohen Konzentrationen vermessen worden. Ein eindeutiger Nachweis der Moleküle bzw. deren Fragmente, ist nicht immer gelungen. Sehr wahrscheinlich ist die Diffusionsrate durch die Membran für die großen Moleküle zu gering.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde das Potenzial von ausgewählten optisch-basierten **spektroskopischen Methoden** für die in-situ bzw. in-line Detektion von Pilzen sowie Mykotoxinen in Getreide(produkten) untersucht. Es wurden Absorptions- und Reflexionsmethoden einerseits und Fluoreszenztechniken andererseits eingesetzt. Es wurde ein „bottom-up“ Ansatz verfolgt. Die spektroskopischen Methoden wurden dabei auf Proben unterschiedlicher Komplexität angewandt - beginnend mit der Untersuchung von reinen Mykotoxinen in Lösung über künstlich mit verschiedenen Mykotoxinen kontaminierten Getreideproben bis hin zu mit Pilzen befallenem Getreide als Proben höchster Komplexität.

In den Messungen zeigte sich, dass durch die Wahl der Messbedingungen (besonders für den Fall von fluoreszenzbasierter Techniken) im Einzelfall ein qualitativer und quantitativer Nachweis verschiedener Mykotoxine möglich ist. Allerdings sind die Interferenzen durch die komplexen Matrices erheblich, so dass ein alleiniger Nachweis von Mykotoxinen bzw. Pilzen durch fluoreszenzbasierte Techniken eingeschränkt ist. Ähnliches gilt für die Untersuchungen mittels Reflexion bzw. Absorption. Erst die Kombination mit chemometrischen Datenaufbereitungsschritten erlaubte eine Unterscheidung z.B. von befallenen und nichtbefallenen Körnern.

Für spezielle Anwendungsfelder wurden innovative spektroskopische bzw. spektrometrische Methoden getestet, speziell die Zwei-Photonen-Induzierte Fluoreszenz (2PIF) und die laserbasierte Ionenmobilitätsspektrometrie. Durch 2PIF werden u.a. Signalbeiträge, die von intrinsischen Komponenten der Matrix herrühren, wirkungsvoll unterdrückt. 2PIF wurde für die direkte Detektion von Mykotoxinen in alkoholischen Getränken charakterisiert. Es konnte gezeigt werden, dass Mykotoxine wie das Aflatoxin B1 und Ochratoxin A potentiell über 2PIF direkt in Bier und Wein nachgewiesen werden können.

Aus den im Forschungsvorhaben durchgeführten Untersuchungen kann gefolgert werden, dass:

- i) die Detektion von Mykotoxinen bzw. Pilzbefall in Realproben nur durch die Kombination verschiedener optischer Methoden und chemometrischer Verfahren möglich sein wird,
- ii) in verschiedenen Getreideprodukten (z.B. Bier) einzelne Mykotoxine, wenn entsprechende experimentelle Parameter optimiert sind (z.B. Anregungs- und Emissionswellenlänge im Falle von Fluoreszenzmessungen), separationsfrei empfindlich nachzuweisen sind und
- iii) innovative optische Verfahren – z.B. 2PIF – vielversprechend für eine direkte Analytik von Mykotoxinen in komplexen Matrices sind. Allerdings sind diese spektroskopischen Techniken z.Z. nicht für einen Einsatz im Feld geeignet und momentan auf hochveredelte Produkte (z.B. Bier oder Wein) beschränkt, da hier die hohen Betriebskosten durch die entsprechenden Produktgewinnmargen ausgeglichen werden könnten.

Der Schwerpunkt der Arbeiten der Fa. Optimare Analytik GMBH & CO.KG lag lange auf rein optischen Verfahren zur Mykotoxin-Detektion, vorrangig der Fluoreszenzspektroskopie. Aufgrund früherer Arbeiten war bekannt, dass das messbare Fluoreszenzsignal einer Probe nicht nur vom Analyten sondern auch von der Absorption der Bestandteile der Probenmatrix abhängt. Daher wurden diese Abhängigkeiten vertieft theoretisch untersucht und Methoden entwickelt, diese Matrixeffekte aus dem Fluoreszenzsignal herauszurechnen. Die Wirksamkeit der entwickelten Methoden konnte mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen der Lichtausbreitung in der Probe überprüft und bestätigt werden.

Die Vielfältigkeit der Schimmelpilze, der Mykotoxine und des Probenmaterials insbesondere im Gemisch führt zu schwer interpretierbaren Fluoreszenz- und Reflektionsspektren. Dies macht daher eine eindeutige Identifizierung von belastetem Getreide auf Basis der Fluoreszenzspektren alleine (bzw. in Kombination mit einer Reflektionsmessung) schwierig, sofern – zur Begrenzung des apparativen Aufwandes und damit des Gerätepreises – nur wenige Anregungs- bzw. Emissionswellenlängen eingesetzt werden können.

Die Firma hat sich daher entschieden, eine alternative Nachweisteknik anzuwenden, die Laser-Ionenmobilitätsspektrometrie. Durch die Anwendung indirekter Ionisationsmethoden wie Protonentransferreaktionen (PTR) und Komplexbildungsreaktionen (KBR) können mit Hilfe der Analysetechnik LIMS viele bedeutende Metaboliten von Mykotoxinen im geringen ppb-Konzentrationsbereich (10 ppb) nachgewiesen werden, was für die geplante Anwendung genügen sollte. Direkte Laserionisation hingegen ist zu ineffizient und führt zu komplexen IM-Spektren auf Grund von Fragmentierung der Molekülionen. Die indirekten Ionisationsmethoden beinhalten die effiziente 1+1-REMPI von aromatischen Dopants und nachfolgende Ionen-Molekül-Reaktionen (PTR und KBR), die zu charakteristischen Produktionen der MVOC führen.

Darauf aufbauend wurde ein Konzept für ein kommerzielles LIMS-System entwickelt und teilweise bereits umgesetzt. Die Fertigstellung wird jedoch erst nach Projektende erfolgen.

Im Bereich der **Gassensoren** sind verschiedene Metalloxidsensoren, ein Photoionisationsdetektor, eine elektrochemische Zelle und ein Ionenmobilitätsspektrometer zum Einsatz gekommen.

Unbelastete Getreidesorten, solche die mit mykotoxinbildenden Pilzen infiziert worden sind, sowie mit Mykotoxinen belastete Getreidesorten sind vom ATB zur Verfügung gestellt worden. Um Verfälschungen der Proben zu vermeiden, ist für den Transport der biologisch aktiven Proben ein neuer Transportbehälter entwickelt worden.

Der Gasraum über den Proben (Headspace) ist mit den verschiedenen Sensoren vermessen worden. Metalloxidsensoren und das Ionenmobilitätsspektrometer sind gut geeignet, um die gasförmigen Verbindungen im Headspace nachzuweisen.

Über die Stoffwechselprodukte der Pilze können infizierte Getreideproben von nicht infizierten Proben innerhalb von Sekunden unterschieden werden. Eine Korrelation mit dem Gehalt an Mykotoxinen ist über den indirekten Nachweis der Stoffwechselprodukte der Pilze nicht gelungen. Biologisch nicht mehr aktive Proben, z.B. getrocknete Getreideproben, die mit Mykotoxinen kontaminiert waren, konnten mit dem Verfahren nicht detektiert werden. Ein direkter Nachweis der Mykotoxine mittels einer Thermodesorption der Proben und einer nachfolgenden Analyse mit dem IMS ist im Bereich der gesetzlichen Grenzwerte für Mykotoxine nicht gelungen.

Literatur

- ATKINS P.W. (2001):** Physical Chemistry. Oxford University Press
- BISCHOFF M. (1998):** Mykotoxine in Getreide unter Berücksichtigung der Ernte 1998. Lufa der Landwirtschaftskammer Weser-Ems
- CHU F.S. (1974):** Studies on Ochratoxins. CRC Critical Reviews in Toxicology, 2, S. 499-523
- DALL'ASTA C., INGLETTO G., CORRADINI R., GALAVERNA G., MARCHELLI R. (2003):** Fluorescence enhancement of aflatoxins using native and substituted cyclodextrins. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 45, S. 257-263
- DANZER K. (2001):** Chemometrik: Grundlagen und Anwendungen. Springer, Berlin
- DOMSCH K.W. [Hersg.] (1998):** Lexikon der Mykologie. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York
- FRASER D.J.J., GRIFFITHS P.R. (1990):** Effect of scattering coefficient on diffuse reflectance infrared-spectra. Applied Spectroscopy, 44(2), S. 193-199
- FRÖHLICH D. (2006):** 2-Photonenspektroskopie. Physik in unserer Zeit, 6(2), S. 47-51
- GÖPPERT-MAYER M. (1931):** Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen. Annalen der Physik, 9, S. 275
- HASHEMI J., ALIZADEH N. (2009):** Investigation of solvent effect and cyclodextrins on fluorescence properties of ochratoxin A. Spectrochimica Acta Part A, 73, S. 121-126
- HOPE R., ALDRED D., MAGAN N. (2005):** Comparison of environmental profiles for growth and deoxynivalenol production by *Fusarium culmorum* and *F. graminearum* on wheat grain. Letters in Applied Microbiology, 40, 295-300
- IFEW** Institut für Ernährungswissenschaften der Universität Wien: Expertengutachten zur Lebensmittelsicherheit – *Lebensmittelbestrahlung* -. Wien 1999
- IL'ICHEV Y.V., PERRY J.L., MANDERVILLE R.A., CHIGNELL C.F., SIMON J.D. (2001):** The pH-dependent primary photoreactions of Ochratoxin A. Journal of Physical Chemistry B, 105, S. 11369-11376
- KARLSHØJ K. (2007):** Prediction of Mycotoxin Production by Detection of Volatile Metabolites. PhD Thesis, Bio Centrum-DTU, Technical University of Denmark, April 2007
- KASHA M. (1950):** Characterization of electronic transitions in complex molecules. Discussions of the Faraday Society, 9, S. 14-19
- KESSLER W. (2007):** Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik. Wiley VCH; Weinheim
- KORTÜM G. (1969A):** Reflexionsspektroskopie – Grundlagen, Methodik, Anwendungen. Springer-Verlag, Berlin
- KORTÜM G. (1969B):** Reflectance Spectroscopy. Springer Verlag, Berlin
- KUBELKA P., MUNK F. (1931):** Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. Zeitschrift für technische Chemie, 11a, S. 593-601
- LAKOWICZ J.R. (2006):** Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd Edition; Springer, Berlin
- LAHN M. (2007):** „Untersuchung der intrazellulären Chloridionenkonzentration in Insektengewebe mittels FLIM-Mikroskopie“, Diplomarbeit, Potsdam
- LÖHMANNSRÖBEN H.-G., SCHOBER L. (1999):** Combination of laser-induced fluorescence and diffuse-reflectance spectroscopy for the in-situ analysis of Diesel-fuel-contaminated soils. Applied Optics, 38(9), S. 1404-1410

- MAGAN N., OLSEN M. (EDS.) (2004):** Mycotoxins in Food. Detection and Control. CRC Press, New York, Woodhead Publishing, Cambridge, England, 2004, XXVI + 471 pages, ISBN 0-8493-2557-9
- MARAGOS C.M., APPELL M., LIPPOLIS V., VISCONTI A., CATUCCI L., PASCALE M. (2008):** Use of cyclodextrins as modifiers of fluorescence in the detection of mycotoxins. *Food Additives and Contaminants*, 25(2), S. 164-171
- MEIER A. (2003):** Zur Bedeutung von Umweltbedingungen und pflanzenbaulichen Maßnahmen auf den *Fusarium*-Befall und die Mykotoxinbelastung von Weizen. Dissertation, Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms Universität zu Bonn, Bonn
- MENZEL R. (2001):** Photonics: Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter. Springer-Verlag
- NAGLE H.T., GUTIERREZ-OSUNA R., SCHIFFMAN S. (1998):** The How and Why of Electronic Noses. *IEEE Spectrum*, September, 22-34
- NIEMEYER H., RATTENBERGER E. (2001):** Mykotoxine im Getreide – Untersuchungsergebnisse Ernte 2000. Tiergesundheitsdienst Bayern e.V.,
URL: <http://www.tgd-bayern.de/images/pdf/fachvor/myknie.pdf>
- NIEMEYER H., RATTENBERGER E. (2002):** Mykotoxine im Getreide – Untersuchungsergebnisse Ernte 2001. Tiergesundheitsdienst Bayern e.V.,
<http://www.tgd-bayern.de/images/pdf/fachvor/myknie01.pdf>
- OLSSON J., BÖRJESON T., LUNDSTEDT T., SCHNÜRER J. (2002):** Detection and quantification of ochratoxin A and deoxynivalenol in barley grains by GC-MS and electronic nose. *International Journal of Food Microbiology* 72(3):203-214
- OTTO M. (2007):** Chemometrics: statistics and computer application in analytical chemistry. Wiley VCH, Weinheim
- PARDO E., MALET M., MARÍN S., SANCHIS V., RAMOS A.J. (2005):** Effects of water activity and temperature on germination and growth profiles of ochratoxigenic *Penicillium verrucosum* isolates on barley meal extract agar. *International Journal of Food Microbiology*, 106, S. 25-31
- PARDO E., MARÍN S., SANCHIS V., RAMOS A.J. (2004):** Prediction of fungal growth and ochratoxin A production by *Aspergillus ochraceus* on irradiated barley grain as influenced by temperature and water activity. *International Journal of Food Microbiology*, – Elsevier
- PAWLICKI M., COLLINS H.A., DENNING R.G., ANDERSON H.L. (2009):** Zweiphotonenabsorption und das Design von Zweiphotonenfarbstoffen. *Angewandte Chemie*, 121, S. 3292-3316
- RAMIREZ-GALICIA G., GARDNO-JUAREZ R., VARGAS M.G. (2007):** Effect of water molecules on the fluorescence enhancement of Aflatoxin B1 mediated by Aflatoxin B1: beta-cyclodextrin complexes. A theoretical study. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 6, S. 110-118
- RASCH C., BÖTTCHER M., KUMKE M. (2010):** Determination of Aflatoxin B₁ in alcoholic beverages: Comparison of one- and two-photon-induced fluorescence. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397(1), S. 87-92
- RASCH C., KUMKE M., LÖHMANNSRÖBEN H.-G. (2008):** Mycotoxins is spectroscopically captured in grains. *Nachrichten aus der Chemie*, 56 (11), S. 1154-1158
- REIB J. (1997):** Schimmelpilze. 2. Aufl. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag
- SCHNÜRER J., OLSSON J., BÖRJESON T. (1999):** Fungal Volatiles as Indicators of Food and Feeds Spoilage. *Fungal Genetics and Biology*, 27(2-3) 1999:209-217
- SCOTT W.J. (1957):** Water relations of food spoilage microorganisms. *Adv Food Res*, 7, 83-127

- STEINBRÜCK D. (2008):** „Photophysik von Mykotoxinen in komplexen Matrices - Am Beispiel Ochratoxin A auf Mehl und Getreidekörnern“, Diplomarbeit, Potsdam
- STEINBRÜCK D., RASCH C., KUMKE M. (2008):** Photophysics of Ochratoxin A in Aqueous Solution. *Zeitschrift für Naturforschung*, 63b, S. 1321-1326
- STORM S.L., SPRINGSTEEN A.** Choosing the Right Sphere Size for Your Application; Labsphere - Application Note 3
- SYDENHAM E.W., THIEL P.G., VLEGGAR R. (1996):** Physicochemical data for some selected Fusarium toxins. *Journal of AOAC International*, 79(6), S. 1365-1379
- VERONNE R., CATUCCI L., COSMA P., FINI P., AGOSTIANO A., LIPPOLIS V., PASCALE M. (2007):** Effect of β -cyclodextrin on spectroscopic properties of ochratoxin A in aqueous solution. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 57(1-4), S. 475-479
- VERORDNUNG (EG) Nr. 472/2002**
- VERORDNUNG (EG) Nr. 856/2005**
- VERORDNUNG (EU) 824/2000, Anhang III**
- WANG D., DOWELL F.E., LACEY R.E. (1999):** Single Wheat Kernel Color Classification by Using Near-Infrared Reflectance Spectra. *Cereal Chemistry*, 76(1), S. 30-33
- WEIDENBÖRNER M. (1998):** Lebensmittelmykologie. 1. Aufl., Hamburg, Behr's Verlag
- XIAO H., MADHYASTHA S., MARQUARDT R.R., LI S., VODELA J.K., FROHLICH A.A., KEMPPAINEN B.W. (1996):** Toxicity of Ochratoxin A, Its Opened Lactone Form and Several of Its Analogs: Structure–Activity Relationships. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 137, S. 182-192
- XU C., ZIPFEL W., SHEAR J.B., WILLIAMS R.M., WEBB W.W. (1996):** Multiphoton fluorescence excitation: new spectral windows for biological nonlinear microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 93, S. 10763–10768

Verzeichnis der Bilder

Bild 1:	Variabilität des Roggens in Korngröße, Kornform und Kornfarbe.	71
Bild 2:	befeuchtete Roggenkörner Gutfeuchte 17%.	75
Bild 3:	Fortgeschrittener Verderb von Roggen-Mycelien an Keimanlagen.	75
Bild 4:	Weizen inokuliert mit <i>Fusarium culmorum</i>	77
Bild 5:	Anzucht von Pilzen zur Untersuchung des Headspace.	77
Bild 6:	unbehandelter Weizen in einem <i>Full-Gas Microsac</i> (Fa. SACO ₂).	77
Bild 7:	Weizen inokuliert mit <i>Penicillium verrucosum</i> (nach 8d) in einem <i>Full-Gas Microsac</i> (Fa. SACO ₂).	77
Bild 8:	Vereinfachtes Jablonski-Diagramm: S – Singulett-Zustand, T – Triplett-Zustand, A – Absorption, F – Fluoreszenz, P – Phosphoreszenz, IC - Innere Konversion, IR – Innere Relaxation, ISC – Interkombination.	82
Bild 9:	Jablonski-Diagramm für Ein- (blau) bzw. Zweiphotonenanregung (rot) In Grün ist die Möglichkeit der strahlenden Desaktivierung durch Fluoreszenz gezeigt. Die durchgezogenen Pfeile zeigen die möglichen S ₀ -S ₁ - bzw. S ₁ -S ₀ -Übergänge. Die gepunkteten Pfeile zeigen die Möglichkeit der Anregung in höhere Schwingungsniveaus der angeregten Zustände (LAHN 2007).	84
Bild 10:	Vergleich von a) Einphotonen- mit b) Zweiphotonen-Anregung nach mit in grün gezeigtem Anregungsbereich.	85
Bild 11:	Schematischer Aufbau der Integrationskugel (P – Probe, R – Referenz, D – Detektor).	87
Bild 12:	Formulierung der Hauptkomponentenanalyse X = Datenmatrix (Objekte stehen in Zeilen, Variablen in Spalten) P = Faktorenmatrix T = Gewichtsmatrix (Scorematrix) E = Residuenmatrix.	90
Bild 13:	Ziele der Hauptkomponentenanalyse.	90
Bild 14:	Partial Least Square Regression.	91
Bild 15:	Formulierung der Multivariate Curve Resolution (MCR).	93
Bild 16:	Chemische Strukturen einiger ausgewählter Mykotoxine.	94
Bild 17:	Anregungs- und Emissionsspektren der untersuchten Mykotoxine in ethanolischer Lösung.	95
Bild 18:	Deprotonierung von Ochratoxin A (X = Cl) und B (X = H).	96
Bild 19:	oben: Fluoreszenzanregungsspektren von Ochratoxin A in Ethanol (grün), DMF (blau), Wasser (gelb) und Wasser pH < 4 (schwarz) unten: Fluoreszenzemissionsspektren von Ochratoxin A in Wasser mit unterschiedlichen pH-Werten.	96
Bild 20:	Fluoreszenzspektrum von Bier gespikt mit OTA und AFB ₁ nach Zwei-Photonen-Anregung, $e\lambda_x = 720$ nm.	98
Bild 21:	Vergleich der Ein-Photonen- (Linie) und Zwei-Photonen- (Punkte) Fluoreszenz-Anregungsspektren von Aflatoxin B1 Auf der y-Achse ist der Zwei-Photonen-Absorptionsquerschnitt aufgetragen. Für die Darstellung des Ein-Photonen-Absorptionsspektrums sind die entsprechenden Absorptionswellenlängen als 2* λ zum besseren Vergleich dargestellt.	99

Bild 22:	Reflektionsspektrum (blau) von mit OTA kontaminiertem Weizenmehl und Fluoreszenzemission (grün) von unkontaminiertem Weizenmehl.....	100
Bild 23:	Emissionsspektren von kontaminiertem Weizen oben: nach Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$, unten: nach Anregung von $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$	101
Bild 24:	oben: Reflektionsspektrum einer befeuchteten, sterilen Weizenprobe mit 25% Feuchte unten: die zweite Ableitung der logarithmischen Auftragung von 1/R (W - Wasser, P/S - Proteine, Stärke, Öle).....	102
Bild 25:	Reflektionsspektren von Weizenkörnern mit unterschiedlichen Feuchtegehalten.....	103
Bild 26:	Reflektionsspektren von Weizenkörnern - Scoreplot der PCA Erklärungsanteil: PC1 93%, PC2 7%.	104
Bild 27:	Reflektionsspektren von sterilen, unkontaminierten Weizenkörnern und künstlich mit Schimmelpilzen inokulierten Weizenproben gleicher Feuchte (25%).....	105
Bild 28:	Reflektionsspektren von unkontaminierten Weizenkörnern und künstlich mit Schimmelpilzen inokulierten Weizenproben gleicher Feuchte (25%) - Scoreplot der PCA, Erklärungsanteil: PC1 91%, PC2 7%.....	105
Bild 29:	Reflektionsspektren der Reinkulturen: <i>Penicillium verrucosum</i> (blau), <i>Penicillium chrysogenum</i> (rot), <i>Aspergillus niger</i> (pink), <i>Aspergillus versicolor</i> (grün), <i>Fusarium poae</i> (lila), <i>Fusarium graminearum</i> (schwarz) und <i>Fusarium culmorum</i> (gelb).	106
Bild 30:	Fluoreszenzemissionsspektren von PDA (blau) und <i>Fusarium graminearum</i> auf PDA (grün) bei einer Anregung $\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$	107
Bild 31:	Fluoreszenzspektren von sterilen, unbefallenen Weizenkörnern (blau) und künstlich mit <i>Fusarium graminearum</i> inokulierten Weizenkörnern (pink).....	107
Bild 32:	Schematischer Aufbau des OPTIMOS LIF-Spektrometers, durchgehende Linie: elektrisches Signal, gestrichelte Linie: optisches Signal.....	109
Bild 33:	Timing des Messablaufs.....	110
Bild 34:	Sensorkopf für Fluoreszenzmessungen.....	111
Bild 35:	Illustration der Lichtausbreitung in der Probe.....	115
Bild 36:	Flussdiagramm für Monte-Carlo-Simulation der Lichtausbreitung.....	117
Bild 37:	oben: simuliertes Spektrum, unten: simulierte Kalibriergerade.....	118
Bild 38:	Simulierte Kalibriergeraden (Fluoreszenzintensität vs. Analytkonzentration bei verschiedenen Probenhelligkeiten ohne (oben links) und mit Korrektur der Matrix-Absorption.....	120
Bild 39:	Relativer Fehler der Kalibrierkurven mit und ohne Korrektur der Matrix-Absorption Var. S: $S(\lambda) = 200 (\lambda_0/\lambda)^3$ statt $S(\lambda) = 100 (\lambda_0/\lambda)^4$	121
Bild 40:	Optischer Aufbau (Konzept) eines Mykotoxindetektionssystems.....	123
Bild 41:	Anregungs-Emissions-Matrix der Fluoreszenz von unbelasteten sowie mit verschiedenen Schimmelpilzen belasteten Weizenkörnern.....	124
Bild 42:	Anregungs-Emissions-Matrix der Fluoreszenz von unbelasteten (oben links) sowie mit verschiedenen Schimmelpilzen belasteten Weizenkörnern (niedrige Intensitäten hervorgehoben).....	125
Bild 43:	Diffuse Reflektionsspektren von unbelasteten sowie mit verschiedenen Schimmelpilzen belasteten Weizenkörnern.....	126
Bild 44:	Funktionsprinzip eines Laser Ionenmobilitätsspektrometers (LIMS).....	128
Bild 45:	IM-Spektrum für die Reaktion von Tol+ mit 2-Hexanon.....	131

Bild 46:	IM-Spektrum für die Reaktion von Tol+ mit 1-Octen-3-ol.	131
Bild 47:	IM-Spektrum für die Reaktion von Phe+ mit 1-Octen-3-ol.	132
Bild 48:	Blockschaltbild des LIMS-Systems, schwarze durchgezogene Linien: elektrische Signale, schwarz gestrichelte Linien: optische Signale, blaue Linien: Gasflüsse, rote Pfeile: Temperaturkontrolle.	133
Bild 49:	Gasflüsse in der Stellung Load (links) bzw. Inject (rechts) des Rotationsventils.	134
Bild 50:	LIMS-System zur Mykotoxindetektion.	134
Bild 51:	Headspace Analyse.	135
Bild 52:	Thermodesorptionseinheit der Serie EDU3.	136
Bild 53:	Portable Elektronische Nase PEN3.	136
Bild 54:	IMS basierter Gefahrstoffdetektor GDA.	137
Bild 55:	Gasflussplan und Detektoren im GDA2.	138
Bild 56:	Manuelle Sortierung der Getreideproben.	139
Bild 57:	Unbelastete Probe „belassen“ (Nr. 1).	140
Bild 58:	Unbelastete Probe „sortiert sauber“ (Nr. 2).	141
Bild 59:	Unbelastete Probe „aussortierter Abfall“ (Nr. 3).	141
Bild 60:	PCA (1. & 2. Hauptachse) der unbelasteten Getreide-Proben.	142
Bild 61:	LDA (1. & 2. Hauptachse) der unbelasteten Getreide-Proben.	143
Bild 62:	PCA (1. & 2. Hauptachse) der Getreide-Proben während der Aufwärmphase.	144
Bild 63:	PCA-Analyse der Roggenproben mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.	145
Bild 64:	PCA-Analyse der Weizenproben mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.	145
Bild 65:	PCA der Roggenproben (nach 6 Tagen) mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.	146
Bild 66:	PCA der Weizenproben (nach 6 Tagen) mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.	146
Bild 67:	PCA der Weizen- und Roggenproben (nach 2 Tagen) mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.	147
Bild 68:	PCA der Weizen- und Roggenproben (nach 6 Tagen) mit einem Wassergehalt von 11 - 25%.	147
Bild 69:	GC-MS Untersuchung des Headspaces einer normalen Getreideprobe. Es konnten außer Spuren von Ethylacetat keine weiteren Verbindungen identifiziert werden.	148
Bild 70:	GC-MS Untersuchung des Headspaces einer Getreideprobe, infiziert mit <i>Fusarium graminearum</i> , 21% Feuchte.	149
Bild 71:	Probe, die mit <i>Fusarium graminearum</i> kontaminiert ist (Probe 1).	150
Bild 72:	PCA (1. & 2. Hauptachse) der Getreide-Proben.	151
Bild 73:	PCA (1. & 2. Hauptachse) der unbelasteten und den kontaminierten Getreide-Proben.	151
Bild 74:	PCA von Weizen-Proben in den Glasfläschchen (4 h) Sterilprobe (rot), <i>Fusarium graminearum</i> 153 (grün), <i>Aspergillus niger</i> 157 (blau), <i>Penicillium verrucosum</i> 492 (grau).	152
Bild 75:	PCA von Roggen-Proben in den Glasfläschchen (4 h) Sterilprobe (rot), <i>Fusarium graminearum</i> 153 (grün), <i>Aspergillus niger</i> 157 (blau), <i>Penicillium verrucosum</i> 492 (grau).	153

Bild 76:	PCA Analyse der Roggenproben nach Inokulation mit unterschiedlichen Schimmelpilzen (Pattern von 8-11 s, normalisiert).....	154
Bild 77:	LDA Analyse der Roggenproben nach Inokulation mit unterschiedlichen Schimmelpilzen (Pattern von 8-11 s, normalisiert).....	155
Bild 78:	PCA Analyse der Weizenproben nach Inokulation mit unterschiedlichen Schimmelpilzen (Pattern von 8-11 s, normalisiert).....	155
Bild 79:	LDA Analyse der Weizenproben nach Inokulation mit unterschiedlichen Schimmelpilzen (Pattern von 8-11 s, normalisiert).....	156
Bild 80:	Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer normalen Getreideprobe oben links: positives IMS Spektrum bei Vermessung sauberer Luft oben rechts: Spektrum bei Anwesenheit von leichtflüchtigen Verbindungen vom Getreide.....	157
Bild 81:	Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer belasteten Getreideprobe: <i>Fusarium graminearum</i> , 11% Feuchte.....	157
Bild 82:	Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer belasteten Getreideprobe: <i>Fusarium culmorum</i> , 11% Feuchte.....	158
Bild 83:	Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer belasteten Getreideprobe: <i>Fusarium graminearum</i> , 21% Feuchte.....	158
Bild 84:	Verlauf der Detektorsignale des GDA2 bei Vermessung einer belasteten Getreideprobe: <i>Fusarium culmorum</i> , 21% Feuchte.....	159
Bild 85:	IMS Spektrum von Weizen (Sterilprobe, Fläschchen) Spektrum links: positive Ionen, Spektrum rechts: negative Ionen * Peaks, die zum Luftspektrum gehören.....	160
Bild 86:	IMS Spektrum von Roggen (Sterilprobe, Fläschchen) Spektrum links: positive Ionen, Spektrum rechts: negative Ionen * Peaks, die zum Luftspektrum gehören Bild 87: IMS Spektrum von Weizen, kontaminiert mit <i>Penicillium verrucosum</i>	160
Bild 87:	IMS Spektrum von Weizen, kontaminiert mit <i>Penicillium verrucosum</i>	161
Bild 88:	PCA (1 & 2. Hauptachse) der Fusarium-Proben (Proben aus Tabelle 12).....	162
Bild 89:	LDA (1 & 2. Hauptachse) der Fusarium-Proben (Proben aus Tabelle 12).....	163
Bild 90:	PCA (1. & 2. Hauptachse) der mit Mykotoxinen belasteten Weizen-Proben.....	164
Bild 91:	PLS der Weizen-Probe "100".....	165
Bild 92:	IMS Spektrum von Deoxynivalenol (60 ng bei T = 200°C desorbiert) Spektrum links: positive Ionen, Spektrum rechts: negative Ionen * Peaks, die zum Luftspektrum gehören.....	166

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Inhaltsstoffe der verwendeten Getreidearten.	72
Tabelle 2:	Mykotoxingehalte natürlich kontaminierter Getreideproben verschiedener Herkünfte.	73
Tabelle 3:	Herkunft der projektbezogenen Schimmelpilzspezies.	75
Tabelle 4:	Schimmelpilzstämme aus dem Bereich der „Feldflora“ für die künstliche Inokulation von Roggen und Weizen.	76
Tabelle 5:	Schimmelpilzstämme aus dem Bereich der „Lagerflora“ für die künstliche Inokulation von Roggen und Weizen.	76
Tabelle 6:	a_w -Werte verschiedener Pilzgattungen für Wachstum und Mykotoxinbil- dung (HOPE <i>et al.</i> 2005, PARDO <i>et al.</i> 2004, 2005).	78
Tabelle 7:	Mykotoxingehalte nach Inokulation von Getreide mit verschiedenen Schimmelpilzen.	79
Tabelle 8:	Absorptionsmaxima ($\lambda_{abs,max}$) und Extinktionskoeffizienten (ε) der Mykoto- xine in verschiedenen Lösungsmitteln (STEINBRÜCK <i>et al.</i> 2008).	94
Tabelle 9:	Probenaufbereitung.	140
Tabelle 10:	Liste der nach Datenbankabgleich identifizierten Verbindungen.	149
Tabelle 11:	Probenparameter.	150
Tabelle 12:	Untersuchte Weizenproben.	162
Tabelle 13:	Mykotoxinkonzentrationen der untersuchten Weizenproben.	163
Tabelle 14:	PLS-Vorhersage für den DON-Gehalt von Weizenproben.	165

Spezifische Verfahrensführung bei der Getreidetrocknung zur Inhibition von Mykotoxinbildnern durch sensortechnische Erfassung von Produktinhomogenitäten

Specific process control for grain dryers to inhibit the formation of mycotoxins using sensor-based measurement of product inhomogeneities

Verbundprojekt

Erschließung von Nachhaltigkeitspotentialen durch Nutzung innovativer Sensortechnologien und ganzheitlicher Bewertungsmodelle in der Produktionskette von pflanzlichen Lebensmitteln

Exploration of sustainability potentials by use of sensor-based technologies and integrated assessment models in the production chain of plant related food

Projektleitung: Jochen Mellmann

Beteiligte Institutionen

Leibniz-Institut für Agrartechnik
Potsdam-Bornim e.V.

Kingsley Lawrence Iroba, Bernd Möller,
László Kocsis, Klaus Gottschalk, Jochen
Mellmann

TEWS Elektronik Hamburg

Udo Schlemm, Hendrik Richter

Petkus Technologie GmbH, Wutha-
Farnroda

Peter Riedel

Spezifische Verfahrensführung bei der Getreidetrocknung zur Inhibition von Mykotoxinbildnern durch sensortechnische Erfassung von Produktinhomogenitäten

Jochen Mellmann, Udo Schlemm, Hendrik Richter, Kingsley Lawrence Iroba, László Kocsis

1 Aufgabenstellung

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung eines zur Prozesskontrolle einsetzbaren Inline-Messverfahrens zur Bestimmung der Getreidefeuchte im Nacherntebereich. Darüber hinaus sollte das Konzept einer darauf basierenden, spezifischen Verfahrensführung für Getreidetrockner technisch umgesetzt und erprobt werden. Schwerpunkt der Arbeiten lag jedoch in der Entwicklung und großtechnischen Erprobung eines innovativen Mikrowellen-Sensors in Kooperation mit einem Messtechnikunternehmen. Ziel der Sensorentwicklung sollte sein, die Gutfeuchte und deren Verteilung in großen Getreide-Massenströmen wie zum Beispiel bei der Trocknung und anderen Nachernteprozessen im gesamten relevanten Feuchtebereich zwischen 10% und 40% messen zu können. Als Basis einer Trocknerregelung können damit die Entstehung von Mykotoxinbildnern durch Untertrocknung vermieden sowie thermische Schädigungen und Verkaufsverluste durch Übertrocknung minimiert werden.

Das Konzept der modellbasierten Verfahrensführung – ein IMC-Regler (Internal Model Control) – wurde im Vorläuferprojekt ProSenso.net1 (PSN1) entwickelt. Dieses sah ursprünglich eine messtechnisch einfach handhabbare und vielfach praktizierte, indirekte Feuchtebestimmung über die Ablufttemperaturen am Trocknereingang und -ausgang vor. Im Verlauf des Vorhabens zeigte sich jedoch, dass in der Getreidetrocknung der Trend in Richtung direkte Getreidefeuchtebestimmung geht und Trocknerhersteller, z.T. auch aus Marketinggründen, zunehmend entsprechende Online- oder Inline-Messverfahren einsetzen. Das neue Konzept basierte daher auf der direkten Messung der Gutfeuchte mittels neuartiger Mikrowellen-Sensoren. Vor Projektbeginn waren keine zuverlässig arbeitenden, dichteunabhängigen Online-Gutfeuchtesensoren verfügbar, die zur kontinuierlichen Messung der Gutfeuchte von erntefrischem Getreide am Trocknereingang geeignet wären.

Grundlage der modellbasierten Verfahrensführung war das in PSN1 entwickelte mathematische Modell für die Wärme- und Stoffübertragung des Trocknungsprozesses, welches für Ruheschicht- und satzweise arbeitende Getreidetrockner gilt. In der Getreidetechnik setzt sich der Trend zu immer leistungsfähigeren Erntemaschinen fort, der wiederum die Entwicklung noch leistungsfähigerer Warmlufttrockner forciert. Daher sollte in PSN2 dieses Modell um ein Teilmodell für den Schüttguttransport ergänzt und weiter entwickelt werden, so dass auch kontinuierlich arbeitende Getreidetrockner mit weit-

aus höheren Durchsatzleistungen berechnet und in das Regelungskonzept einbezogen werden können.

Eine weitere wesentliche Zielstellung des Projektes bestand daher in der Entwicklung eines mathematischen Modells für die Schüttgutbewegung. In diesem Vorhaben sollten daher grundlegende Untersuchungen zur Partikelbewegung und -durchmischung angestellt werden. Zur Validierung dieses Modells sowie des Prozessmodells sollten Versuche zur Partikelbewegung sowie Trocknungsversuche am ATB-Trockner durchgeführt werden. Es war vorgesehen, das Schüttguttransportmodell in das Prozessmodell zu integrieren.

Der neue Mikrowellen-Sensor und die modellbasierte Verfahrensführung sollten im Pilotmaßstab am ATB-Trockner und im großtechnischen Maßstab an einem industriellen Trockner erprobt werden.

2 Voraussetzungen zur Durchführung des Vorhabens

Dieses Projekt wurde am Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB) als Gemeinschaftsvorhaben der Abteilungen Technik der Aufbereitung, Lagerung und Konservierung (AG Trocknung) und Bioverfahrenstechnik (AG Analytik) mit den externen Partnern TEWS Elektronik, Hamburg, und PETKUS Technologie GmbH, Wutha-Farnroda, durchgeführt. Als assoziierte Partner waren der Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik (Prof. Tsotsas) der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg und das Department of Physics and Process Control (Prof. Farkas) der Universität Gödöllő in Ungarn beteiligt.

Die Abteilung Technik der Aufbereitung, Lagerung und Konservierung besitzt langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der landwirtschaftlichen Trocknungstechnik. Es verfügt über ein komplett ausgerüstetes Trocknungslabor und entsprechende Technikumsanlagen (Dächerschachttrockner, Silotrockner, mobiler Flächentrockner mit Wärmepumpe im Technikumsmaßstab). Zu den wichtigsten Arbeitsgebieten zählen die Optimierung bestehender Verfahren und Anlagen, beispielsweise durch Anwendung von Methoden der mathematischen Modellierung und Automatisierung, sowie die Entwicklung neuer energieeffizienter Trocknungsverfahren im Food- und Non-Food-Bereich.

Die Abteilung Bioverfahrenstechnik entwickelt neue Verfahren zur biotechnologischen Konversion nachwachsender Rohstoffe für die Energiegewinnung und Erzeugung von Grundchemikalien. Sie erforscht die verfahrenstechnischen Grundlagen der Biokonversion sowie Grundlagen der Umweltbioverfahrenstechnik und der technischen Mikrobiologie. Die AG Analytik verfügt über eine Prozess begleitende, chemische Analytik mit entsprechend ausgerüsteten Laboren, führt u.a. Analysen von Ernte-, Boden- und Reststoffproben durch und erarbeitet analytische Standardmethoden.

Die Firma TEWS Elektronik, Hamburg, verfügt über langjährige Erfahrungen in der Mikrowellensensortechnik für den Labor- und Industrieinsatz und über Forschungs- und

Entwicklungspotenzial auf den Gebieten der Materialuntersuchung und Sensorentwicklung. Die Firma PETKUS Technologie GmbH, Wutha-Farnroda, ist ein traditionsreiches mittelständisches Unternehmen und zählt zu den führenden Herstellern von Getreidetechnik und -trocknern in Deutschland.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

3.1 Entwicklung des Online-Mikrowellensensors

Die Sensorentwicklung erfolgte in Zusammenarbeit mit der Firma TEWS Elektronik und der Firma PETKUS sowie im Zuge der Vernetzung dieses Vorhabens mit dem Teilprojekt 'Sensor zur online – Getreidefeuchtemessung'. Die Arbeiten wurden entsprechend der Arbeitszeitplanung des Vorhabens realisiert. Grundlage der Entwicklung bildete das Mikrowellen-Resonatorverfahren, auf das die Firma TEWS spezialisiert ist. Zur Auswahl geeigneter Resonatoren wurden zunächst Labortests bei TEWS durchgeführt. Aus der Reihe der Standardsensoren wurden die Streufeldsensoren vom Typ P66/50 und P145/180 ausgewählt. Diese Sensoren wurden im Laufe des Projekts zur Getreidefeuchtemessung eingesetzt und weiterentwickelt. Dazu wurden umfangreiche Kalibrationsmessungen (insgesamt 12 Messreihen) an den Getreidearten Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Triticale und Mais durchgeführt. Diese Messreihen erfolgten in den Laboren und Technika des ATB, das auch die Probenvorbereitungen und die Referenzfeuchtebestimmungen realisierte. Die Kalibrationsmessungen erstreckten sich über nahezu den gesamten Projektzeitraum und wurden im Frühjahr 2009 abgeschlossen. Schwerpunkt der Entwicklung bildete die Hauptgetreideart Weizen, an dem auch die Temperaturkompensation der Sensoren vorgenommen wurde. Die Prototypen der neuen Sensoren wurden in der Versuchskampagne 2007/2008 zunächst im Technikumsmaßstab am Versuchstrockner des ATB erprobt und Langzeittests unterzogen. In der Ernteperiode 2009 erfolgte die abschließende großtechnische Erprobung an einem Industrietrockner der Firma PETKUS unter realen Praxisbedingungen. Die Sensorentwicklung wurde erfolgreich abgeschlossen.

3.2 Prozessmodell – Schüttgutbewegung

Zur Weiterentwicklung des Prozessmodells für den Dächerschachttrockner wurde im Rahmen des vorliegenden Projekts ein mathematisches Modell für die Schüttgutbewegung entwickelt. Grundlage dieses Modells bildet die Diskrete Elemente Methode (DEM), mit der die diskrete Bewegung aller Einzelpartikel eines Haufwerks simuliert werden kann. Hierzu wurden aus Projektmitteln Lizenzen der kommerziellen Software Particle Flow Code (PFC), Firma Itasca, für zwei- und dreidimensionale Simulationen angeschafft. Für die umfangreichen numerischen Berechnungen wurde eine leistungsfähige Workstation gekauft. Im Rahmen der Mastarbeit Iroba wurde ein zweidimensionales Modell entwickelt und erfolgreich experimentell getestet. Auf Basis der Software PFC-3D wurden in 2009 Simulationen zur dreidimensionalen Partikelbewegung durch-

geführt. Wegen des hohen numerischen Rechenaufwandes und der begrenzten Partikelanzahl sind reale Apparategeometrien in 3D bisher nur unter starken Vereinfachungen berechenbar. Da die Schüttgutbewegung im Dächerschachttrockner quasi-zweidimensionalen Charakters ist, wurde das 2D-Modell weiterentwickelt. Die Modellentwicklung wurde erfolgreich abgeschlossen.

Die Kopplung des Schüttguttransportmodells mit dem Prozessmodell konnte im Rahmen dieses Projekts nicht realisiert werden. Die Vernetzung von DEM-Modellen zur diskreten Simulation der Partikelbewegung mit Kontinuumsmodellen für fluide Strömungs-, Wärme- und Stoffübertragungsvorgänge befindet sich noch im Entwicklungsstadium. Hieran wird gegenwärtig weltweit geforscht. Andererseits fand innerhalb der Projektlaufzeit ein Mitarbeiterwechsel statt, der zu Verzögerungen bei der Prozessmodellierung geführt hat.

3.3 Verfahrensführung des Dächerschachttrockners

Die Kenntnis des statischen und dynamischen Verhaltens einer Regelstrecke, z.B. eines Trockners, ist von außerordentlicher Bedeutung für die Auslegung des Regelkreises. Um Erkenntnisse zur Verfahrensführung von Dächerschachttrocknern zu gewinnen, wurden im Rahmen des Vorhabens Trocknungsversuche an der Technikumsanlage des ATB zur Ermittlung des statischen und dynamischen Trocknerverhaltens durchgeführt. Die Aufnahme statischer Kennlinien und des dynamischen Verhaltens anhand von Übergangsfunktionen (z.B. Sprungantwortfunktionen) erfordert eine Vielzahl von Experimenten und die Einhaltung konstanter Versuchsbedingungen und ist daher unter Produktionsbedingungen an einer Industrieanlage kaum realisierbar. Diese Untersuchungen konnten an der gut ausgerüsteten Technikumsanlage des ATB erfolgreich durchgeführt werden.

Mit der erfolgreich abgeschlossenen Entwicklung eines innovativen Online-Gutfeuchtesensors auf Basis des Mikrowellen-Resonatorverfahrens wurde eine Grundvoraussetzung für das Konzept der Trocknerregelung auf Basis der direkten Feuchtemessung geschaffen. Durch den Mitarbeiterwechsel konnten die Arbeiten zur Prozessmodellierung nicht im geplanten Umfang realisiert werden. Aus diesem Grunde konnte auch die modellbasierte Verfahrensführung nicht in die Praxis umgesetzt werden.

Ein ausschlaggebendes Kriterium für die Güte des Trocknungsverfahrens und der Verfahrensführung ist die Gleichmäßigkeit der Trocknung, die unmittelbaren Einfluss auf die Produktqualität hat. Deshalb wurden die umfangreichen Trocknungsversuche gleichzeitig dazu genutzt, um Produktinhomogenitäten sensortechnisch zu erfassen. Dazu wurden im Einzelnen Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen sowie Schüttgutmassenstrom-, Partikelgeschwindigkeits- und Verweilzeitverteilungen im Dächerschachttrockner gemessen. Diese Untersuchungen waren sehr erfolgreich: die am Trockneraustrag erstmals sehr detailliert gemessenen Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen wiesen erhebliche Schwankungen auf, die auch im industriellen Maßstab

nachgewiesen werden konnten. Die festgestellten Produktinhomogenitäten sind nicht auf regelungstechnische sondern apparativ-verfahrenstechnische Mängel dieses Trocknertyps zurückzuführen. Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die verfahrenstechnische Optimierung des Trocknerapparates ein erhebliches Potenzial zur Energieeffizienzsteigerung aufweist. Der Fokus weiterer Forschungen liegt daher auf diesem Gebiet.

4 Stand von Wissenschaft und Technik

4.1 Gutfeuchtesensoren zur Trocknerregelung

Aus der Vielzahl der Messverfahren zur Bestimmung der Materialfeuchte von Schüttgütern (KUPFER 1997) werden zur kontinuierlichen Online- oder Inline-Messung in verfahrenstechnischen Prozessen überwiegend das NIR-Messverfahren, das kapazitive und das Mikrowellen-Messverfahren eingesetzt (FREUDENBERGER 1989, THEISEN 1995, HEINDL & HEINDL 1998). Die Nah-Infrarot-Spektroskopie hat sich zur Online-Messung und Steuerung der Gutfeuchte beispielsweise in der Grünfütterttrocknung bewährt (GASTEIGER 1992). Da mit diesem Messverfahren nur die Oberflächenfeuchte erfasst wird, ist es für die kontinuierliche Getreide-Feuchtemessung jedoch ungeeignet.

Die Fa. Riela nutzt zur Inline-Messung und Regelung der Getreidefeuchte in ihren Dächerschachttrocknern ein kapazitives Messverfahren (BÖCKELMANN 2003, GRAMATTE & HÄUSER 2004, RIELA GMBH 2005), bei dem ein dachähnlicher Einbau als Anode ausgeführt ist und die Trocknersäule selbst als Kathode dient. Das Trocknungsgut bildet das Dielektrikum. Vorteile dieses Messverfahrens sind das große Messvolumen, welches sich über den gesamten Trocknerquerschnitt erstreckt und über das die Gutfeuchte gemittelt wird, sowie breite Feuchte- und Temperatur-Einsatzbereiche. Dadurch kann diese Messtechnik an beliebigen Positionen im Trockner eingesetzt werden. Nachteilig ist der große Aufwand für die Kalibrierung, die nur im eingebauten Zustand im Trockner für die verschiedenen Trocknungsgüter vorgenommen werden kann. Produktinhomogenitäten können nicht erfasst werden. Auch die Reproduzierbarkeit, Überprüfung und Wartung der Messtechnik sind als problematisch einzuschätzen.

Fa. Laxhuber verwendet in ihren Getreidetrocknern die Trocknersteuerung vom Typ stela FRA 450 auf Basis des Mikrowellen-Inline-Messsystems TRIME-GW von der Fa. IMKO Micromodultechnik (LAXHUBER 2001, LATEIN *et al.* 2003 STELA LAXHUBER GMBH 2010). Dieser Getreidefeuchtesensor beruht auf einem dielektrischen Messverfahren, bei dem die Laufzeiten von elektromagnetischen Impulsen zur Messung der Dielektizitätskonstanten und damit des Wassergehaltes bestimmt werden (IMKO GmbH 2010). Der Vorteil dieser Messtechnik liegt in den weiten Einsatzbereichen für Gutfeuchtigkeit (5 bis 45%) und Umgebungstemperatur (0 bis 127°C). Dadurch kann der Sensor an beliebigen Messstellen im Trockner eingesetzt werden. Einschränkend ist zu bemerken, dass zuverlässige Messwerte nur unter gleich bleibenden Bedingungen wie Betriebszustand, Gutart und insbesondere Guttemperatur gewonnen werden können (GRAMATTE &

NIETHAMMER 2000). Während der Trocknung sind jedoch Schwankungen in der Gutfeuchte und Guttemperatur an ein und derselben Messstelle stets zu erwarten, wie beispielsweise am Trocknereintrag. Daher erscheint dieses Messgerät für den Einsatz in der Trocknerregelung nur beschränkt geeignet. Weitere Nachteile sind der vorhandene Schüttdichteinfluss, der durch das Ein-Parameter-Messverfahren bedingt ist, und die notwendige Kalibrierung im eingebauten Zustand. Durch den Einsatz der Trocknersteuerung FRA 450 werden zwar Einsparungen durch Reduzierung der Untertrocknung erzielt (LATEIN *et al.* 2003), die Schwankungen der Austrags-Gutfeuchte betragen nach Herstellerangaben jedoch immer noch bis zu $\pm 0,8\%$, was für den Zweck der Getreidetrocknung zu groß ist.

Dagegen bietet die Mikrowellen-Feuchtemesstechnik der Fa. TEWS Elektronik günstige Voraussetzungen für den Einsatz in Getreide-Trocknungsanlagen und in der Trocknerregelung. Das physikalische Messprinzip basiert auf dem patentierten Mikrowellen-Resonanz-Verfahren, mit dem Feuchte und Dichte (Schüttdichte) des Gutes unabhängig voneinander gemessen werden (HERRMANN & SIKORA 1997, TEWS 2010). Dies wird ermöglicht durch ein Zwei-Parameter-Messverfahren, bei dem sowohl Real- als auch Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten erfasst werden. Der Gutwassergehalt wird dabei über die Verstimmung und Dämpfung der Resonanzfrequenz des Resonators ermittelt. Vorteile dieses Messverfahrens sind:

- sehr schnelle Messung (< 1 sec),
- sehr genau durch hohe Wasserselektivität,
- unabhängig von Dichte und Gewicht (der Probe),
- zerstörungsfreie Messung bei sehr geringer Mikrowellenleistung (< 10 mW),
- unabhängig von Farbe, Struktur und Oberflächeneffekten des Gutes,
- kein Einfluss von ionischen Bestandteilen und Salzen,
- langzeitstabile und weitgehend sortenunabhängige Kalibration,
- automatische Temperaturkompensation.

Aufgrund der geringen Mikrowellenleistung kommt es nicht zu einer Erwärmung oder chemischen Veränderung des Gutes. Mikrowellen durchdringen Stoffe bei den verwendeten Frequenzen vollständig, so dass das gesamte physikalisch gebundene Wasser erfasst wird, sowohl das Oberflächenwasser als auch das durch Kapillar-Kondensation gebundene Wasser. Die hohe Wasserselektivität wird erreicht, da größere Molekülgruppen oder Ionen den Feldänderungen nicht folgen und somit die Messung nicht stören. Die automatische Temperaturkompensation des Sensors erlaubt es, bei Temperaturen von etwa 0°C – 110°C (Umgebungstemperatur des Sensors) Messungen mit hoher Genauigkeit durchzuführen. Der Sensor ist für den industriellen Einsatz als Planarsensor ausgeführt und lässt sich dadurch beispielsweise gut in Apparatewände (z.B. Schüttguttrinnen, Bunkerwände) integrieren. Dieses Mikrowellen-Resonanz-Verfahren

wird bereits erfolgreich zur Steuerung verfahrenstechnischer Prozesse wie Mischen, Pressen, Befeuchten und Trocknen von Schüttgütern sowie in der Qualitätskontrolle eingesetzt, wie z.B. bei Tabak oder Kaffee. Das Messverfahren wird auch im Laborbereich und als Schnellmessmethode verwendet (RIOU & HERRMANN 1998).

Über weitere Online-Gutfeuchtemessverfahren berichten unter anderen SPITZLEI (2002), DANTEC (2005), AMOODEH *et al.* (2006), VOGELI & BAUMANN (2007), POPPE (2007) sowie STÄRK *et al.* (2009). Auf die Entwicklung eines dichte-unabhängigen Online-Feuchte-sensors zielen auch die Arbeiten von BERBERT *et al.* (2006). Das dielektrische Messverfahren dient der Feuchtebestimmung an Bohnen-Saatgut.

4.2 Modellierung Trocknungsprozess und Schüttgutbewegung

Trocknungsprozess

Die wissenschaftlichen Grundlagen zur Trocknungstechnik sind in Fachbüchern wie KRISCHER & KAST (1978), GNIELINSKI *et al.* (1993) und TSOTSAS & MUJUMDAR (2007) dargestellt. Grundlegende Prinzipien der mathematischen Modellierung von Getreidetrocknungsprozessen werden unter anderen von MALTRY (1975), MALTRY *et al.* (1975), BROOKER *et al.* (1992), JAYAS *et al.* (1995), PABIS *et al.* (1998) und MÜHLBAUER (2009) beschrieben.

Erste experimentelle und theoretische Untersuchungen an Dächerschachttrocknern für Getreide gehen auf Arbeiten von MALTRY (1966) und NELLIST (1974) zurück. KLINGER (1977) untersuchte den Einfluss unterschiedlicher Luftkanalformen („Dachformen“) auf die Luft- und Gutströmung. BRUCE (1984) sowie MILLER & WHITFIELD (1984) simulieren den Trocknungsprozess unter der Annahme, dass einzelne Getreideschichten von der Trocknungsluft abwechselnd im Gleich- und im Gegenstrom durchströmt werden. Der Kreuzstromanteil wurde vernachlässigt. KLEMMER (1989) entwickelte ein mathematisches Modell für den Wärme- und Stoffübergang in einem Dächerschachttrockner, das auf experimentell ermittelten Trocknungsgeschwindigkeiten beruht. Die Übereinstimmung berechneter Ergebnisse mit Messdaten ist allerdings nur befriedigend. CENKOWSKI *et al.* (1990) untersuchten die Strömungsverteilung der Trocknungsluft im Dächerschachttrockner. Diese wird mit Hilfe eines mathematischen Modells unter der Annahme einer ruhenden Schüttung berechnet. LIU & BAKKER-ARKEMA (1997) und BAKKER-ARKEMA & LIU (1997) leiten stochastische Modelle zur Berechnung der Einzelkorn-Feuchteverteilung in der Getreideschüttung eines Gleichstromtrockners (eindimensionales Modell) und eines Kreuzstromtrockners (zweidimensionales Modell) her. Wie die experimentelle Überprüfung ergab (LIU *et al.* 1997), stimmen die Versuchsergebnisse mit berechneten Feuchteverteilungen gut überein. Ein zweidimensionales Modell für den stationär betriebenen Dächerschachttrockner wird von GINER *et al.* (1998a,b) vorgeschlagen. Zur Berechnung der Gut- und Luftströmungen wird der Zwischenraum zwischen den Zuluft- und Abluftkanälen in einzelne Abschnitte für Gleich-, Gegen- und Kreuzstrom unterteilt. Durch Einbeziehung von Kreuzstromelementen konnte die Be-

rechnung des intensiven Wärme- und Stoffüberganges in der Nähe der Luftkanäle verbessert werden. Verschiedene Modellansätze zur Simulation der Festbettrocknung von Getreide wurden in (FARKAS *et al.* 2000, SITOMPUL *et al.* 2003, ABU-HAMDEH & OTHMAN 2004, STAKIC & TSOTSAS 2005) veröffentlicht.

CAO *et al.* (2007) entwickelten ein Computer-Simulationsprogramm für den Dächerschachttrockner, mit dem die Wirkung verschiedener Design- und Betriebsparameter auf die Trocknungsleistung und den spezifischen Energieverbrauch untersucht wurde. Simuliert wurde ein Trockner im Pilotmaßstab mit einem Durchsatz von 4,5 t/h. Neben den bekannten Effekten wurde unter anderem festgestellt, dass kleine Luftkanäle effektiver sind als große. Diese Simulationen ergaben weiterhin, dass sich höhere Korntemperaturen am Trocknereintrag günstig auf die Energieeffizienz und die Trocknungsleistung auswirken. Ein Vergleich mit Messergebnissen wurde jedoch nicht durchgeführt. Als Basis für eine modellbasierte Trocknerregelung entwickelten MELLMANN *et al.* (2007) ein mathematisches Modell für den Dächerschachttrockner. Dieser Ansatz beruht auf einem Schüttungsmodell, das mit einem Dünnschichtmodell (Schalenmodell) für das Einzelkorn gekoppelt wurde. Die Schüttgutbewegung wurde jedoch vereinfacht als Pfropfenstrom (plug-flow) betrachtet.

Durch Anwendung innovativer Mess- und Analysetechnik sowie moderner experimenteller Methoden werden gegenwärtig verstärkt Grundlagenuntersuchungen zur Getreidetrocknung durchgeführt. GHOSH *et al.* (2007) ermittelten die Trocknungskinetik einzelner Bestandteile des Weizenkorns wie Fruchtschale, Mehlkörper (Endosperm) und Keimling experimentell mit Hilfe der Kernspin-Resonanztomografie (MRI). Ziel dieser Untersuchungen ist die Weiterentwicklung bestehender mathematischer Modelle für die Dünnschichtrocknung. Zur Analyse der Luftdurchströmung von Getreideschüttungen und Messung von Luftwiderstandsdifferenzen in horizontaler bzw. vertikaler Strömungsrichtung wurde die Röntgen-Computer-Tomographie angewendet (NEETHIRAJAN *et al.* 2006). Diese Versuche ergaben bei Weizen um bis zu 100% größere Strömungsquerschnitte und -weglängen in horizontaler Richtung als in vertikaler Richtung. Auch das Nachernteverhalten und die Qualitätseigenschaften von Getreide werden weiter erforscht mit dem Ziel, deren Beeinflussung durch Konservierungsverfahren wie die Trocknung besser zu verstehen (MÜNZING 2008a,b). Zur Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur Körnermaistrocknung mit Mikrowellenapplikation wurden von BÖCKELMANN *et al.* (2007a,b) Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt. Die Produktqualität wurde mittels Computer-Tomographie analysiert.

Schüttgutbewegung

Die Schüttgutbewegung wurde in der Prozessmodellierung von Dächerschachttrocknern bisher vernachlässigt. Es liegen weder Modellansätze zur Partikelbewegung vor noch sind detaillierte experimentelle Untersuchungen hierzu bekannt geworden. Erste Experimente zur qualitativen Analyse des Bewegungsverhaltens in kleinen Trock-

nermodellen wurden von MALTRY (1966) und KLINGER (1977) vorgenommen. Hierzu wurden unterschiedlich gefärbte Getreidekörner verwendet und deren Bewegungsmuster fotografisch festgehalten. Die Autoren führten jedoch keine Messungen, z.B. der Partikelgeschwindigkeiten, durch. KOCSIS *et al.* (2007, 2008b) untersuchten auf Grundlage der Arbeiten von TEODOROV (2006) den Einfluss der Luftkanäle und der Seitenwände auf die Schüttgutbewegung. Es wurden Geschwindigkeitsverteilungen über dem Trocknerquerschnitt und Massenstromverteilung über dem Austragsquerschnitt analysiert. Die Wirkung dieser Designelemente auf die Verweilzeitverteilung wurde nicht ermittelt.

Die experimentelle Verweilzeitanalyse ist eine geeignete und in der Verfahrenstechnik weit verbreitete Methode zur Untersuchung des Strömungsverhaltens von Fluiden in Apparaten, die auf unterschiedlichen Tracertechniken basiert. Deren Grundlagen wurden u.a. bereits von DANCKWERTS (1953) und LEVENSPIEL & SMITH (1957) erarbeitet. Die Verweilzeitanalyse wird auch häufig und erfolgreich eingesetzt, um das Bewegungsverhalten der Schüttungen in Trocknungsverfahren und anderen verfahrenstechnischen Prozessen zu analysieren, siehe zum Beispiel (MELLMANN 1989, XU & PANG 2008, RENSTRÖM 2008). Im vorliegenden Projekt wurde diese Methode erstmals auf die Schüttgutbewegung in Dächerschachttrocknern angewandt. Durch Analyse gemessener Verweilzeitverteilungen konnten Ungleichmäßigkeiten in der Partikelbewegung und die sie verursachenden Strömungshindernisse identifiziert werden (siehe Kapitel 6.2.4).

Zur Berechnung der Schüttgutbewegung in verfahrenstechnischen Prozessen wird zunehmend die Diskrete Elemente Methode (DEM) eingesetzt (GRÖGER 2005). Die DEM wurde ursprünglich von CUNDALL (1971) zur Analyse der Bewegung von Gebirgsformationen entwickelt und später von CUNDALL & STRACK (1979) auf Böden und Lockergestein angewendet. DEM-Simulationen basieren auf Kräftebilanzen mit einfachen Modellen für die interpartikulären Kräfte auf der Grundlage der Newton'schen Gesetze (ITASCA 2004). Bei dieser Berechnungsmethode zur Lösung der Erhaltungsgleichungen für Masse und Impuls wird die Bewegung jeder einzelnen Partikel im Haufwerk simuliert. Gegenüber den kontinuumsmechanischen Modellen, die z.B. mit der Finite-Elemente-Methode berechnet werden können, hat diese Methode einige wesentliche Vorteile. So sind keine kontinuumsmechanischen Eigenschaften der Schüttgüter zu definieren. Bekanntlich sind diese keine reinen Materialeigenschaften, sondern vom jeweiligen Bewegungszustand abhängige Größen. Schnell fließende Schüttgüter verhalten sich zum Beispiel flüssigkeitsähnlich, wohingegen langsam fließende Güter eher festkörperähnliche Eigenschaften aufweisen.

Die DEM wurde bisher in zahlreichen Applikationen erfolgreich eingesetzt, z.B.: Wellenausbreitung in Haufwerken (SADD *et al.* 2000), Partikelbewegung in Mischern (STEWART *et al.* 2001), Bewegung und Durchmischung von Schüttgütern (BERTRAND *et al.* 2005). Diese Methode wurde beispielsweise auch zur Berechnung der Durchmischung und Wärmeübertragung in Kontakttrocknern genutzt (KWAPINSKA *et al.* 2006, TSOTSAS *et al.* 2007). Sie wurde bislang noch nicht auf den Dächerschachttrockner appliziert. Der

Trockneraufbau und die Homogenität des Bettmaterials Getreide legen deren Einsatz jedoch nahe, wie in Kapitel 6.2.3 gezeigt werden konnte.

4.3 Regelung von Dächerschachttrocknern

Grundlagen zur Regelung von Getreidetrocknern wurden unter anderen von OLESEN (1982), BROOKER *et al.* (1992) und NELLIST & BRUCE (1995) publiziert. Dächerschachttrockner sind durch extrem lange Totzeiten gekennzeichnet, deren Beherrschung mit herkömmlichen Mitteln der Regelungstechnik schwierig ist (WHITFIELD 1988a,b). Bislang werden zur Automatisierung des Getreide-Trocknungsprozesses überwiegend SPS-Steuerungen eingesetzt. Dabei wird meist die Ablufttemperatur als Regelgröße zur Steuerung der Gutfeuchte am Trockneraustrag verwendet (PABIS *et al.* 1998). Als Stellgröße dient üblicherweise die Durchlaufgeschwindigkeit des Gutes, das heißt der Gutmassenstrom, der durch Ansteuerung der Austragsvorrichtung eingestellt wird. Diese Art der Trocknerregelung ist Stand der Technik und wird auch heute noch von einigen Trocknerherstellern favorisiert (POPPE 2010). Auf dem Trocknermarkt setzen sich dennoch zunehmend Regelungssysteme auf Basis der direkten Gutfeuchtemessung mit geeigneten Online-Feuchtesensoren durch.

Für Feedforward- und Feedforward-Feedback Steuerungssysteme werden bevorzugt einfache Modelle verwendet, die den Zusammenhang zwischen Input und Output des Trockners unter stationären Bedingungen beschreiben (MCFARLANE & BRUCE 1991, BRUCE & MCFARLANE 1992). Dagegen erfordert die modellbasierte Regelung komplexere mathematische Modelle, mit denen die Dynamik des Trocknungsprozesses berechenbar ist [(NELLIST & BRUCE 1995), (LIU & BAKKER-ARKEMA 2001), (COURTOIS *et al.* 2001)]. Dabei kommen meist adaptive Regelungssysteme zur Anwendung. Diese verwenden Messdaten des Trockners und Rechenergebnisse des mathematischen Modells zur Bestimmung von Modellparametern. Auf diese Weise wird das Modell dem Trockner ständig angepasst. Basierend auf einem statistischen Modell nach der Prinzipiellen Komponenten-Analyse (PCA) entwickelten LIU *et al.* (2006) eine Prozesssteuerung für die Trocknung von Mais in einem Dächerschachttrockner.

Die bisher entwickelten Systeme wurden jedoch meist erst im Labor- oder Technikummaßstab erprobt und konnten u.a. aufgrund fehlender zuverlässiger Messtechnik (insbesondere für die Getreidefeuchte) nicht in die Praxis überführt werden. In der großtechnischen Praxis betriebene modellbasierte Regelungssysteme für Getreidetrockner sind bisher nicht bekannt.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Das Vorhaben wurde durch das Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB) koordiniert. Die Bearbeitung der umfangreichen Projektaufgaben erforderte eine interdisziplinäre Zusammenarbeit zwischen Forschung und Industrie. Die Entwicklung

des Mikrowellensensors zur Online-Getreidefeuchtemessung und dessen Erprobung unter praxisnahen Bedingungen im Technikumsmaßstab und im großtechnischen Maßstab an einem Industrietrockner wurde in Zusammenarbeit der Projektpartner ATB Potsdam, TEWS Elektronik Hamburg und PETKUS Wutha-Farnroda realisiert. Zur Weiterentwicklung des Prozessmodells und des Konzepts zur Verfahrensführung von Dächerschachttrocknern fand darüber hinaus eine enge Kooperation mit assoziierten Partnern (Universität Gödöllő, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg) statt.

Die Firma TEWS Elektronik führte Grundlagenuntersuchungen und numerische Simulationen zum Mikrowellen-Resonatorverfahren durch. Nach Auswahl eines geeigneten Standard-Planarsensors erfolgte dessen Weiterentwicklung zu einem neuartigen Streufeldsensor mit deutlich erweitertem Messbereich für die Gutfeuchte. Wesentlicher Teil der Entwicklung waren die zahlreichen Kalibrations- und Testmessungen an fünf verschiedenen Getreidearten, die in enger Zusammenarbeit mit dem ATB in den Laboren und Technika in Potsdam durchgeführt wurden. Hierzu zählt auch die Sensorerprobung im Technikumsmaßstab, die in 2007/2008 am ATB-Dächerschachttrockner realisiert wurde.

Mit der Firma PETKUS wurden Fragestellungen zum Trocknungsprozess und zur Verfahrensführung erörtert. Hierzu fanden mehrere Beratungen zwischen den Projektpartnern statt. Firma PETKUS übernahm die Auswahl eines geeigneten großtechnischen Dächerschachttrockners bei einem Kunden und bereitete in Zusammenarbeit mit Firma TEWS den Einbau der Sensoren vor. Die großtechnische Sensorerprobung erfolgte in der Ernteperiode 2009 in einem Agrarbetrieb in Mecklenburg-Vorpommern, der PROHAD GmbH Ivenacker Eichen.

Zur mathematischen Modellierung von Trocknern und zur DEM-Simulation der Schüttgutbewegung kooperierte das ATB sehr eng mit dem Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik (Prof. Tsotsas, Jun.-Prof. Metzger) der Universität Magdeburg. Prof. Tsotsas übernahm auch die Betreuung des Doktoranden, Herrn Iroba. Auf dem Gebiet der modellbasierten Trocknerregelung fand ein fachlicher und personeller Austausch mit der Universität Gödöllő (Prof. Farkas, Prof. Mészáros) statt. Innerhalb des ATB erfolgte eine intensive Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Klimatisierung, Strömungstechnik (Prof. Gottschalk).

6 Erzielte Ergebnisse

6.1 Innovativer Mikrowellensensor zur Online-Getreidefeuchtemessung

In der Phase der Projektanbahnung wurde ursprünglich die Idee eines Inline-Messverfahrens für die Getreidefeuchte entwickelt und zur späteren Anwendung in der Trocknerregelung favorisiert. Konstruiert als „Einstechfühler“, sollte dieser im Hauptstrom des Getreideflusses im Trockner zum Einsatz kommen. Die Schüttgutbewegung wird bekanntlich zu den Wänden hin abgebremst, so dass an diesem Messort nicht die aktuelle mittlere Gutfeuchte gemessen werden kann. Aufgrund der komplizierten Kon-

struktion und der Notwendigkeit eines intermittierenden Nullabgleichs der Sensoren, der einen beweglichen Sensor und damit einen Stellantrieb erfordert hätte, wurde jedoch von dieser Idee Abstand genommen. Die Neuentwicklung wurde daher auf den für Plannsensoren typischen Wandeinbau fokussiert. Bei der Montage dieser Online-Sensoren ist allerdings auf reibungslosen Schüttgutfluss zu achten. In Betracht kommen sollten dafür möglichst senkrechte oder ausreichend geneigte Apparatewände.

Die Entwicklung der neuartigen Online-Mikrowellensensoren erfolgte in Zusammenarbeit des ATB Potsdam mit der Fa. TEWS Elektronik Hamburg (Teilprojekt 'Sensor zur online – Getreidefeuchtemessung') und dem Trocknerhersteller PETKUS Wutha-Farnroda.

6.1.1 Grundlagen des Mikrowellen-Resonatorverfahrens

Als Messmethode zur Online-Getreidefeuchtemessung wurde das Mikrowellen-Resonatorverfahren gewählt, auf das die Firma TEWS Elektronik spezialisiert ist (TEWS 1991, 1998). Das Mikrowellen-Resonatorverfahren ist ein hochfrequentes Messverfahren, das für Labor- oder Prozessanwendungen geeignet ist. Als Sensoren kommen entweder Hohlraum- oder Streufeldresonatoren zum Einsatz. Mit dem Mikrowellen-Resonatorverfahren ist einerseits eine Feuchtemessung möglich, die unabhängig von der Dichte bzw. der Masse des Messgutes ist. Andererseits kann eine Dichte- oder Massebestimmung unabhängig von der Feuchte des Messgutes durchgeführt werden. Im Folgenden werden die Grundlagen dieser Messtechnik beschrieben, siehe dazu auch (HERRMANN & SIKORA 1997, HAUSCHILD 2005).

Die jeweils zur Messung benutzte Resonanz wird durch zwei Parameter charakterisiert (**Bild 1**): die Resonanzfrequenz f_0 und die Halbwertsbreite w_0 der Resonanzkurve.

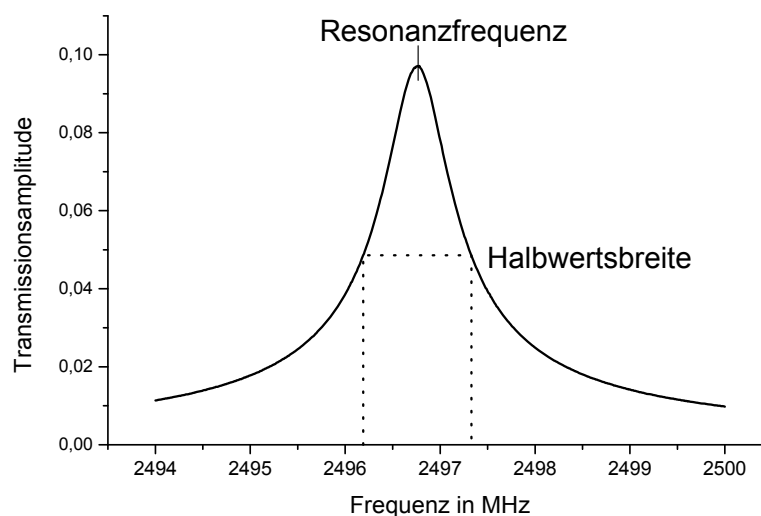


Bild 1: Resonanzkurve.

Wird ein Messgut in den Resonator eingebracht bzw. bei Streufeldresonatoren mit dem Resonator in Kontakt gebracht, sinkt die Resonanzfrequenz, und gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite der Resonanzkurve zu, wie **Bild 2** veranschaulicht. Bei jeder Messung wird die Veränderung dieser beiden Resonanzparameter bei Belastung des Resonators mit Messgut gemessen. Die Veränderung beider gemessener Parameter ist in gleicher Weise abhängig von der Masse bzw. der Dichte des Messgutes, jedoch in unterschiedlicher Weise von seiner Feuchte. Der Quotient der beiden Messgrößen ist deshalb nur abhängig von der Messgutfeuchte. Dieser Quotient ist also ein geeigneter Wert zur dichte- und masseunabhängigen Feuchtemessung. Im Folgenden wird die Kalibration der Feuchtemessung beschrieben.

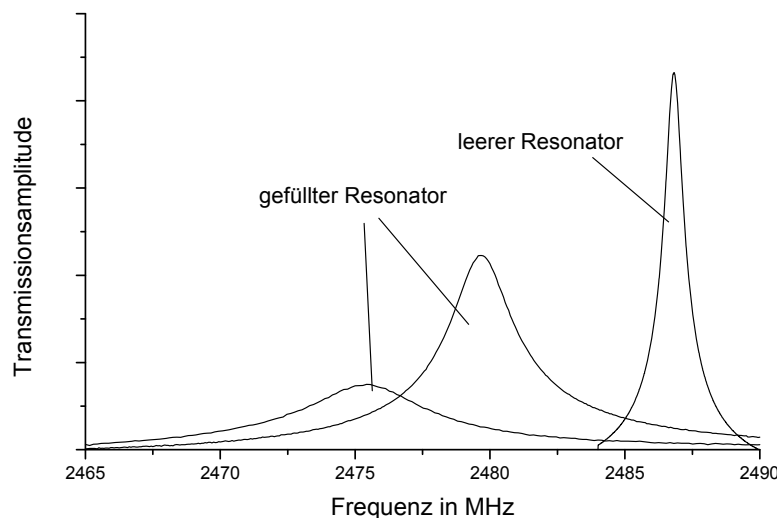


Bild 2: Resonanzkurven des leeren und des gefüllten Resonators.

Die erste Messgröße ist die Resonanzfrequenzverschiebung A in Hz:

$$A = f_0 - f_m \quad (\text{Gl. 1})$$

mit f_0 der Resonanzfrequenz des leeren Resonators in Hz und f_m der Resonanzfrequenz des gefüllten Resonators in Hz. Die zweite Messgröße ist die Vergrößerung der Halbwertsbreite der Resonanz B in Hz:

$$B = w_m - w_0 \quad (\text{Gl. 2})$$

wobei w_0 der Halbwertsbreite der Resonanz des leeren Resonators in Hz und w_m der Halbwertsbreite der Resonanz des gefüllten Resonators in Hz entspricht. Aus diesen beiden Messwerten erfolgt die Berechnung eines dichte- bzw. masseunabhängigen Mikrowellen-Feuchte-Wertes Φ zu

$$\Phi = \frac{B}{A} \quad \text{bzw.} \quad \Phi = \arctan \frac{B}{A} \quad (\text{Gl. 3})$$

Da die beiden Messwerte A und B in gleicher Weise von der Dichte bzw. der Masse des Messgutes abhängen, ist der Quotient B/A dichte- bzw. masseunabhängig. Er hängt nur von dem Feuchtegehalt des Messgutes ab. Die Bildung des Arkustangens dieses Quotienten kann erfolgen, um den Wertebereich des dimensionslosen Mikrowellen-Feuchte-Wertes Φ auf $\Phi \in [0, 1]$ zu reduzieren.

Der Mikrowellen-Feuchte-Wert Φ ist also die geeignete Größe zu Kalibration einer dichte- bzw. masseunabhängigen Feuchtemessung. In den meisten Fällen kann ein linearer Zusammenhang zwischen Φ und der Materialfeuchte F angenommen werden

$$F = a_1 \cdot \Phi + a_2 \quad (\text{Gl. 4})$$

mit den Kalibrationskoeffizienten a_1 und a_2 . Die Materialfeuchte wird in % w.b. (wet basis) berechnet. In Bereichen sehr hoher oder niedriger Feuchten oder bei der Messung spezieller Messgüter kann ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen F und Φ vorliegen. In diesem Fall muss eine andere Kalibrationsfunktion verwendet werden.

Da die Messung der Veränderung der beiden Resonanzparameter (Resonanzfrequenz f und Halbwertsbreite w) masse- bzw. dichteabhängig ist, kann eine zusätzliche Dichte- bzw. Massemessung erfolgen. Diese Dichte- bzw. Massemessung kann unabhängig von der Materialfeuchte erfolgen.

Kalibration der Getreidemessung

Wie sich im Verlauf des Projektes zeigte, ist im Falle der Feuchtemessungen in Getreide eine polynomische Beziehung zweiter Ordnung zwischen Materialfeuchte und dem Mikrowellen-Feuchtwert Φ am geeignetsten (SCHLEMM *et al.* 2008). Gleichung (5) zeigt eine Kalibrationsbeziehung, die die Produkttemperatur nicht berücksichtigt:

$$F = a_1 \cdot \Phi^2 + a_2 \cdot \Phi + a_3 \quad (\text{Gl. 5})$$

In Gleichung (5) sind a_i wiederum die Kalibrationskoeffizienten. Eine Feuchtekalkulation kann außerdem über die Verschiebung der Resonanzfrequenz A oder die Vergrößerung der Halbwertsbreite B erfolgen. Eine solche Feuchtemessung ist allerdings nicht unabhängig von der Masse bzw. der Dichte des jeweiligen Messgutes.

Gleichung (6) zeigt eine Kalibrationsbeziehung zur Feuchtemessung über die Verschiebung der Resonanzfrequenz A zu

$$F = b_1 \cdot A + b_2 \quad (\text{Gl. 6})$$

mit den Kalibrationskoeffizienten b_i und der Verschiebung der Resonanzfrequenz A in MHz. Bei stark schwankenden Produkttemperaturen, die bei einem Trocknungsverfahren vorkommen können, muss die Produkttemperatur gemessen und bei der Kalibration berücksichtigt werden. So wird aus Gleichung (5) die folgende Beziehung

$$F = a_1 \cdot \Phi^2 + a_2 \cdot \Phi + a_3 \cdot \Phi \cdot T + a_4 \cdot T + a_5 \quad (\text{Gl. 7})$$

Hierin bedeuten a_i die Kalibrationskoeffizienten und T die Produkttemperatur in °C. Beziehung (8) ist die der Gleichung (6) entsprechende temperaturabhängige Kalibrationsbeziehung

$$F = b_1 \cdot A + b_2 \cdot T + b_3 \quad (\text{Gl. 8})$$

mit den Kalibrationskoeffizienten b_i und der Verschiebung der Resonanzfrequenz A in MHz.

6.1.2 Test verschiedener Resonatoren

Für die Anwendung der Getreidemessung im Trockner wurden zunächst Standardresonatoren der Fa. TEWS Elektronik erprobt. Für den Einbau in einen Getreidetrockner kommen als Streufeldsensoren nur planare Sensoren in Frage, da Koaxialsensoren ein zu kleines Messfeld aufweisen und der Einsatz von Hohlraumresonatoren für diese Messstelle ausgeschlossen ist. Verschiedene planare Sensoren der Fa. TEWS Elektronik sind in **Bild 3** zu sehen. Diese Sensoren unterscheiden sich hinsichtlich des Durchmessers des Messfeldes, ihrer Empfindlichkeit und ihres Abstrahlverhaltens (Abstrahlung muss bei dem Mikrowellen-Resonatorverfahren vermieden werden). Es erfolgten also Testmessungen mit verschiedensten Sensoren an Weizen in einem weiten Feuchtebereich. Als geeignetste Sensoren wurden die beiden folgenden ausgewählt:

1. Sensor P66/50: Planarer Resonator mit geringerem Felddurchmesser, der sehr abstrahlresistent und deshalb zur Messung auch von sehr feuchtem Messgut geeignet ist
2. Sensor P145/180: Planarer Resonator mit größerem Felddurchmesser, der sehr empfindlich ist (großes Messsignal) und trotzdem eine gute Abstrahlresistenz aufweist.



Bild 3: Planare Sensoren der Fa. TEWS Elektronik.

6.1.3 Kalibrationsmessungen an unterschiedlichen Getreidearten

Die Sensorkalibration wurde an den Messgütern Weizen, Mais, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale durchgeführt. Weizen ist in Mitteleuropa die wichtigste Getreideart. Deshalb wurde der Focus der Untersuchungen auf dieses Material gelegt, an dem die meisten Messreihen durchgeführt wurden. Die umfangreichen Kalibrationsmessungen zur Kompensation der Guttemperatur erfolgten daher ebenfalls schwerpunktmäßig am Beispiel Weizen.

Probenvorbereitung

Vor den jeweiligen Kalibrationsmessungen wurden vom ATB Materialproben beschafft, wobei ausschließlich erntefeuchtes Getreide als Ausgangsmaterial zum Einsatz kam. Es wurden Proben von ca. 2 kg Masse entnommen, die anschließend durch Trocknung bzw. Befeuchtung jeweils in einem weiten Feuchtebereich präpariert wurden (Kocsis & VASHISHTHA 2007, Kocsis *et al.* 2008a).

Die präparierten Proben wurden in luftdicht verschließbaren 5l-Behältern gelagert. Bei den rund 2 kg Probenmasse, die für die Kalibrationsmessungen benötigt wurden, waren die Behälter etwa zur Hälfte mit Material gefüllt. Dies hatte insbesondere bei der Befeuchtung den Vorteil, dass die Proben von Hand ausreichend geschüttelt und dadurch durchmischt werden konnten. Diese Durchmischung, die etwa alle 3-6 Stunden wiederholt wurde, war notwendig, um eine homogene Feuchteverteilung in der Probe zu erhalten. Die Befeuchtungsdauer betrug 48 Stunden. Die zu trocknenden Proben wurden einzeln im Trockenschrank behandelt. Dazu wurde die jeweilige Probe in flachen Petrischalen zu dünnen Schichten ausgebreitet und getrocknet. Die Gewichts Differenz wurde mehrfach überprüft.

Die Wassermenge, die einer einzelnen Probe durch Befeuchtung zuzuführen bzw. durch Trocknung aus der Probe abzuführen war, lässt sich nach folgender Gleichung ermitteln

$$\Delta M_{H_2O} = M_{G,0} \cdot \frac{F_1 - F_0}{1 - F_1} \tag{Gl. 9}$$

Tabelle 1: Ergebnisse der Probenvorbereitung am Beispiel Mais.

Mais					
Anfangs- masse	$M_{G,0}$ [kg]	2,2			
Anfangs- feuchte	F_0 [% w.b.]	16,23			
<i>Probe Nr.</i>	<i>Zielfeuchte</i>	<i>Zielfeuchte</i>	<i>Wassermasse</i>	<i>Behandlung</i>	<i>Gutfeuchte</i>
	F_1 [% w.b.]	F_1 [kgH ₂ O/kg]	ΔM_{H_2O} [kg]		F_1 [% w.b.]
1	7	0,07	-0,21834409	Trocknung	8,875
2	10	0,10	-0,15228889	Trocknung	8,743
3	13	0,13	-0,08167816	Trocknung	10,223
4	16,23	0,1623	0	keine	15,979
5	20	0,20	0,103675	Befeuchtung	19,297
6	24	0,24	0,22492105	Befeuchtung	23,743
7	28	0,28	0,35963889	Befeuchtung	28,040
8	32	0,32	0,51020588	Befeuchtung	31,612
9	36	0,36	0,67959375	Befeuchtung	34,742
10	40	0,40	0,87156667	Befeuchtung	-

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Probenvorbereitung am Beispiel von Mais. Als Ausgangsmaterial wurde naturtrockener Mais, der durch Lufttrocknung am Maiskolben getrocknet und gedroschen wurde, verwendet. Die Anfangsfeuchte lag bei $F_0 = 16,23\%$ w.b. (Probe Nr. 4). Nach der Probenvorbereitung wurde eine Gutfeuchteverteilung zwischen 8,9% w.b. und 34,7% w.b. erzielt. Probe Nr. 10 wurde verworfen, da das Wasser (ca. 872 g) von dieser Probe nicht vollständig aufgenommen wurde. Die Werte in der rechten Spalte der Tabelle kennzeichnen die nach der Probenvorbereitung bzw. zu Beginn der Kalibrationsversuche vorliegenden Gutfeuchten. Wie **Tabelle 1** verdeutlicht, wurden bei der Befeuchtung bessere Ergebnisse erzielt als bei der Trocknung. Das heißt, die Abweichungen zwischen Zielfeuchte und tatsächlich erreichter Gutfeuchte sind wesentlich geringer. Während sich die Wassermasse zur Befeuchtung gemäß Gleichung (9) genau bestimmen lässt, ist die Kontrolle des Wasserentzuges bei der Trocknung schwierig und erfordert viel Routine vom Experimentator.

Durchführung der Kalibrationsmessungen

Vor den Kalibrationsmessungen wurde das Material auf die planaren Sensoren geschüttet. Es wurde jeweils die Verschiebung der Resonanzfrequenz A und der Mikrowellen-Feuchtwert Φ gemessen. Jede Materialprobe wurde dreimal vermessen, wobei die Lage des Getreides auf dem Sensor durch Schütteln variiert wurde. Von jeder Materialprobe wurde eine Rückstellprobe (ca. 200 g) für die Referenzfeuchtebestimmung gezogen. Die Mikrowellenmessungen wurden mit den Ergebnissen der Referenzmessungen verglichen.

Referenzmessungen nach der Trockenschrankmethode

Die Referenzfeuchten wurden im Labor des ATB jeweils nach DIN 10350 bzw. ISO 712 (ISO 1998) für Getreide und ISO 6540 (ISO 1980) für Mais ermittelt. Entsprechend den Standards wurde jede Referenzmessung als Doppelbestimmung ausgeführt. Das Mahlen der Proben erfolgte nach Empfehlungen der DLG-Prüfstelle und der Firma Pfeuffer mit einer Labormühle vom Typ Perten Laboratory Mill 3303, mit der die geforderten Mahlfineinheiten erreicht werden konnten. Bei Gutfeuchten oberhalb von 17% w.b. bei Getreide sowie oberhalb von 15% w.b. bei Mais wurden die Proben vorbehandelt und auf Feuchten unterhalb dieser Werte vorgetrocknet. Erst danach erfolgte das Feinmahlen dieser Proben. Die gemahlene Proben wurden anschließend im Trockenschrank nach den Vorgaben der Standards getrocknet, siehe **Tabelle 2**. Die Trockenschrankmessungen wurden von der AG Analytik der Abteilung Bioverfahrenstechnik übernommen.

Tabelle 2: Feuchtebestimmung im Trockenschrank bei Getreide und Mais nach ISO-Standards.

Standard	Gutart	Probenmasse *(Mahlgut)	Trocknungs-temperatur	Trocknungs-dauer	Vorbe-handlung **
ISO 712	Getreide	2 x ca. 5 g	130-133°C	2 h	> 17% w.b.
ISO 6540	Mais	2 x ca. 8 g	130-133°C	4 h	> 15% w.b.

* Doppelbestimmung; Nachbestimmungen wenn $\Delta F > \pm 0,1\%$ w.b.

** Vortrocknung unter die genannten Werte

Ergebnisse der Kalibrationsmessungen

Insgesamt wurden an den Getreidearten Weizen, Mais, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale 12 Messreihen über einen jeweils breiten Gutfeuchtebereich durchgeführt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Kalibrationsmessungen beispielhaft für das Messgut Weizen dargestellt.

- Weizen ohne Berücksichtigung der Temperatur

Für diese Kalibrationsmessungen wurde ein planarer Sensor des Typs TEWS P145/180 verwendet. Als Versuchsgut dienten Proben von naturfeuchtem Weizen, die zwei Getreidechargen unterschiedlicher Feuchte von ca. 15% w.b. bzw. 18% w.b. entnommen wurden. Durch Trocknung und Befeuchtung einzelner Proben ist der Feuchtebereich auf 7% w.b. bis 29% w.b. erweitert worden. Die Kalibration wurde durch wiederholte Messungen an ruhendem Produkt durchgeführt. Es wurden jeweils die Verschiebung der Resonanzfrequenz A und der Mikrowellen-Feuchtwert Φ gemessen. **Bilder 4** und **5** zeigen die Mittelwerte der gemessenen Mikrowellen-Feuchtwerte Φ und der Verschiebungen der Resonanzfrequenz A aller Messungen in Abhängigkeit von der Feuchte des Messgutes.

Bild 4 zeigt die Mittelwerte der Mikrowellen-Feuchtwerte Φ in Abhängigkeit von der Feuchte des Messgutes. Da diese Werte ein Maximum bei einer Feuchte von ca. 21% w.b. aufweisen, ist eine Feuchtemessung über den Mikrowellen-Feuchtwert Φ nur bis zu einer Feuchte von ca. 19% w.b. möglich. Das Maximum resultiert aus den dielektrischen Eigenschaften des feuchten Weizens, ist also durch Materialeigenschaften des Messgutes bedingt. Nach einem Durchlauf des Getreides durch den Trockner wird der Feuchtegehalt des Messgutes einen Wert von 19% w.b. nicht übersteigen. Am Austrag des Trockners ist deshalb die dichte- bzw. masseunabhängige Feuchtemessung über den Mikrowellen-Feuchtwert Φ einsetzbar. Höhere Feuchtegehalte treten dagegen am Guteintrag des Trockners auf. Hier ist eine alleinige Feuchtemessung über den Mikrowellen-Feuchtwert Φ nicht möglich.

Im **Bild 5** sind die Mittelwerte der Verschiebungen der Resonanzfrequenz A in Abhängigkeit von der Feuchte des Messgutes dargestellt. Eine Feuchtemessung über die Verschiebungen der Resonanzfrequenz A ist im gesamten betrachteten Feuchtebereich von 7 - 29% w.b. möglich. Diese Feuchtemessung ist allerdings masse- bzw. dichteabhängig.

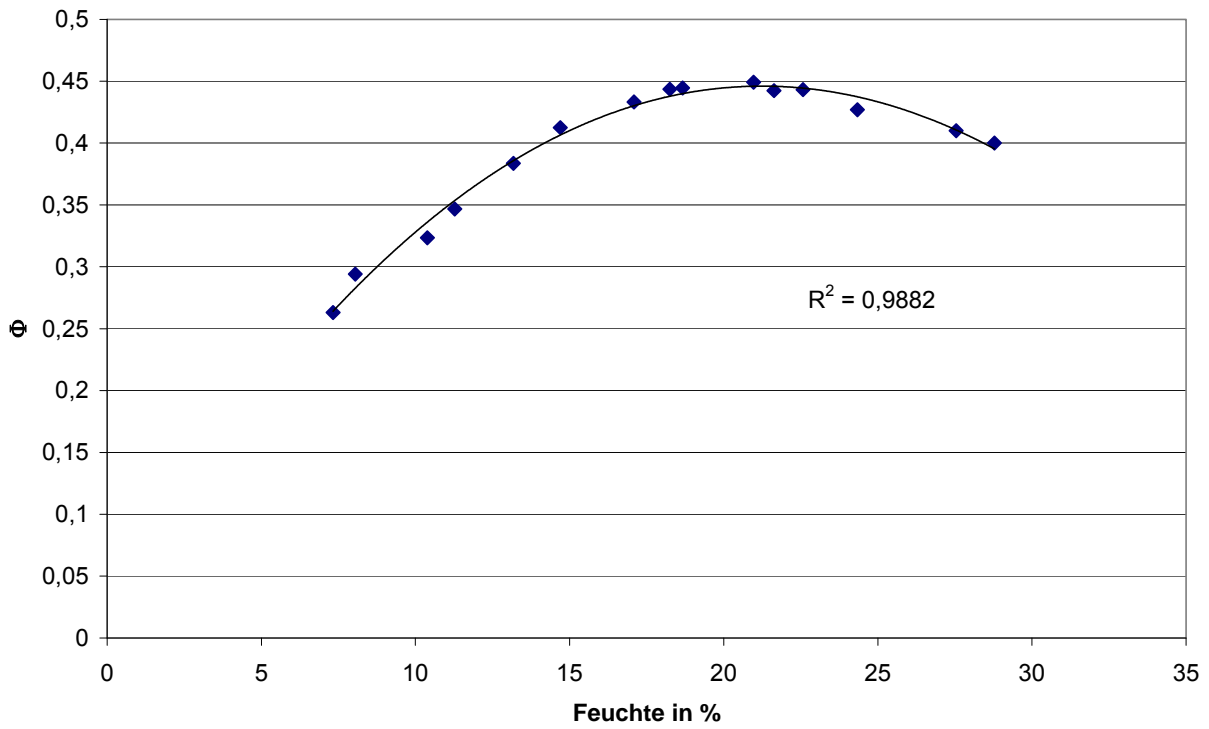


Bild 4: Kalibrationsmessungen: Mikrowellen-Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte.

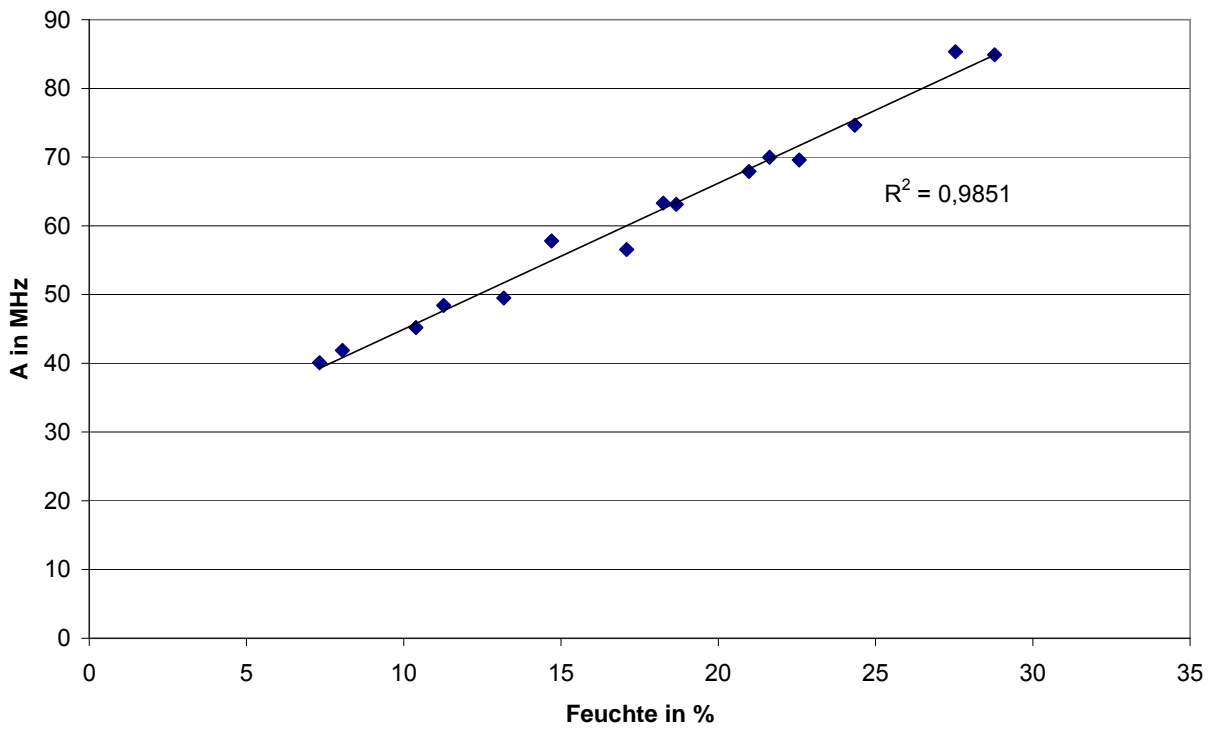


Bild 5: Kalibrationsmessungen: Verschiebung der Resonanzfrequenz A als Funktion der Feuchte.

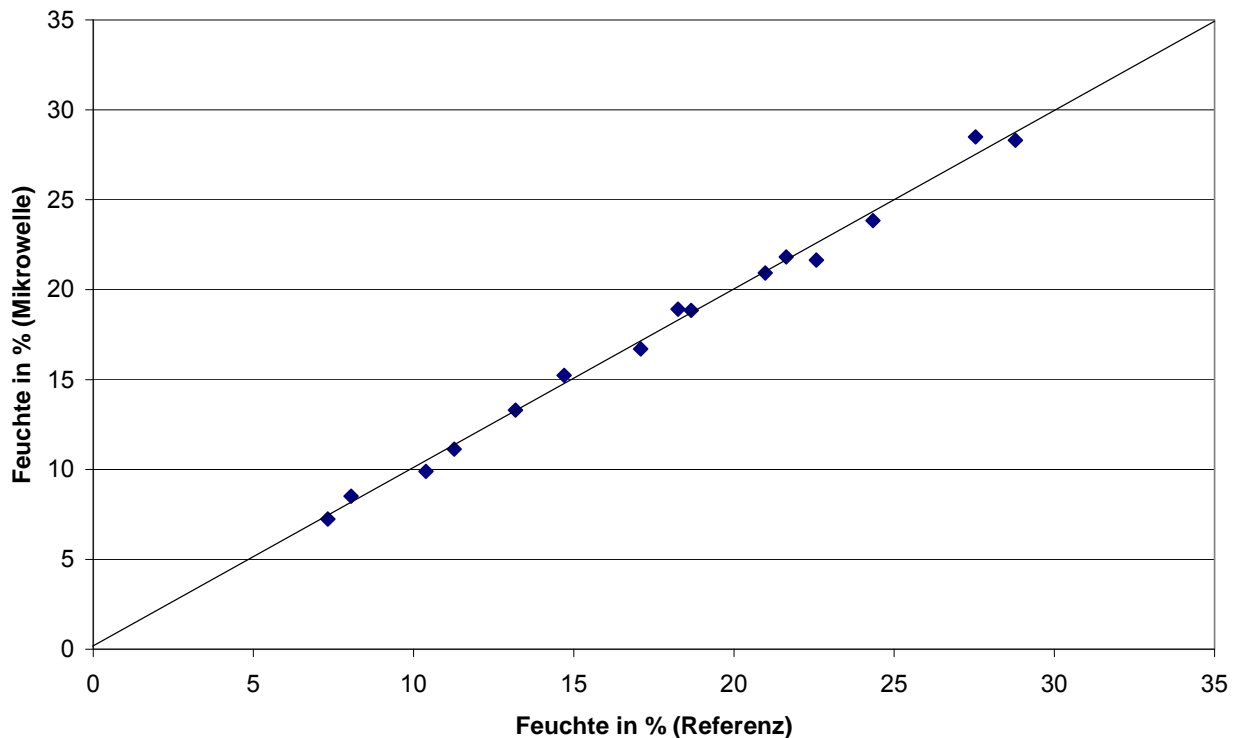


Bild 6: Kalibrationsmessungen: Ergebnis der Feuchtemessung, SD = 0,51%.

Für die Messung am Eintrag eines Getreidetrockners sind die beiden Möglichkeiten der Feuchtemessung kombinierbar. Für Verschiebungen der Resonanzfrequenz A bis zu 60 MHz (entspricht ca. 18% Feuchte, siehe **Bilder 4** und **5**) kommt Beziehung (5) zur Anwendung, für Verschiebungen der Resonanzfrequenz A über 60 MHz hinaus Beziehung (6). **Bild 6** zeigt das Ergebnis dieser Kombination. Die Standardabweichung SD zwischen den Feuchte-Referenzwerten und den durch Mikrowellenmessung bestimmten Feuchtwerten beträgt SD = 0,51% für den gesamten Feuchtebereich (7 - 29%). Die Standardabweichung SD für die dichteunabhängige Feuchtemessung (Beziehung (5)) bis zu einem Feuchtegehalt von 18% beträgt SD = 0,39%, für die dichteabhängige Feuchtemessung (Beziehung (6)) oberhalb von 17% Feuchte SD = 0,63%. Diese Ergebnisse wurden trotz Variation der Getreidedichte auf dem Sensor erreicht.

- Weizen mit Berücksichtigung der Temperatur

Die temperaturabhängigen Feuchtemessungen wurden für die favorisierten planaren Mikrowellenresonatoren P145/180 und P66/50 kalibriert. Es erfolgten Versuche an Weizen mit Feuchten von 12% w.b. bis 25% w.b. und Temperaturen von 11°C bis 55°C. Zur Messung der Temperatur des Messgutes wurde ein Infrarot-Temperatursensor verwendet. Wie bereits gezeigt, sind für die beiden Sensoren P145/180 und P66/50 zwei Kalibrationsbeziehungen für verschiedene Feuchtebereiche notwendig.

Für den planaren Sensor P145/180 wurden die folgenden Ergebnisse erzielt. Für Feuchtegehalte F von 12 - 18% w.b. gilt die folgende Beziehung (10):

$$F = -7,0356 \cdot \Phi^2 + 15,4980 \cdot \Phi + 1,9038 \cdot \Phi \cdot T - 0,7396 \cdot T + 10,6693 \quad (\text{Gl. 10})$$

Korrelationskoeffizient: $R^2 = 0,960$, Standardabweichung $SD = 0,65\%$ w.b.

Für Feuchtegehalte u von 18% bis 25% gilt die folgende Beziehung (11):

$$F = 0,1250 \cdot A - 0,0513 \cdot T + 8,8976 \quad (\text{Gl. 11})$$

Korrelationskoeffizient: $R^2 = 0,645$, Standardabweichung $SD = 0,53\%$ w.b.

Die Kalibrationsbeziehungen gelten für Weizen mit Temperaturen von 11°C bis 55°C. Die Standardabweichung über den gesamten Feuchtebereich beträgt $SD = 0,62\%$ w.b.

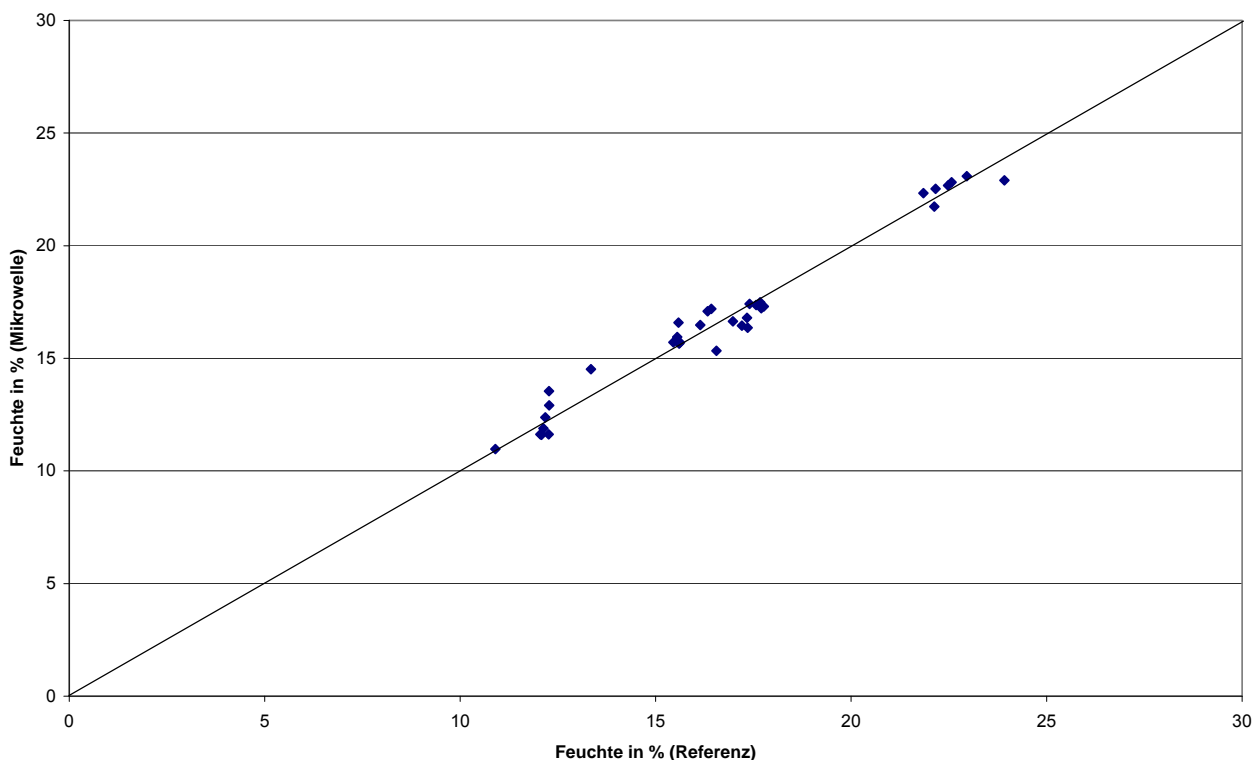


Bild 7: Feuchtemessung mit Kompensation der Produkttemperatur, Sensor P145/180.

Für den planaren Sensor P66/50 wurden die folgenden Ergebnisse erzielt. Für Feuchtegehalte u von 12% bis 18% gilt die folgende Beziehung (12):

$$F = -9,7818 \cdot \Phi^2 + 40,4469 \cdot \Phi + 1,3195 \cdot \Phi \cdot T - 0,5006 \cdot T + 2,3156 \quad (\text{Gl. 12})$$

Korrelationskoeffizient: $R^2 = 0,992$, Standardabweichung $SD = 0,31\%$ w.b.

Für Feuchtegehalte u von 18% bis 25% gilt die folgende Beziehung (13):

$$F = 2,1732 \cdot A - 0,1381 \cdot T + 10,0023 \quad (\text{Gl. 13})$$

Korrelationskoeffizient: $R^2 = 0,991$, Standardabweichung $SD = 0,19\%$ w.b.

Die Kalibrationsbeziehungen gelten für Weizen mit Temperaturen von 11°C bis 55°C . Die Standardabweichung über den gesamten Feuchtebereich beträgt $SD = 0,27\%$ w.b.

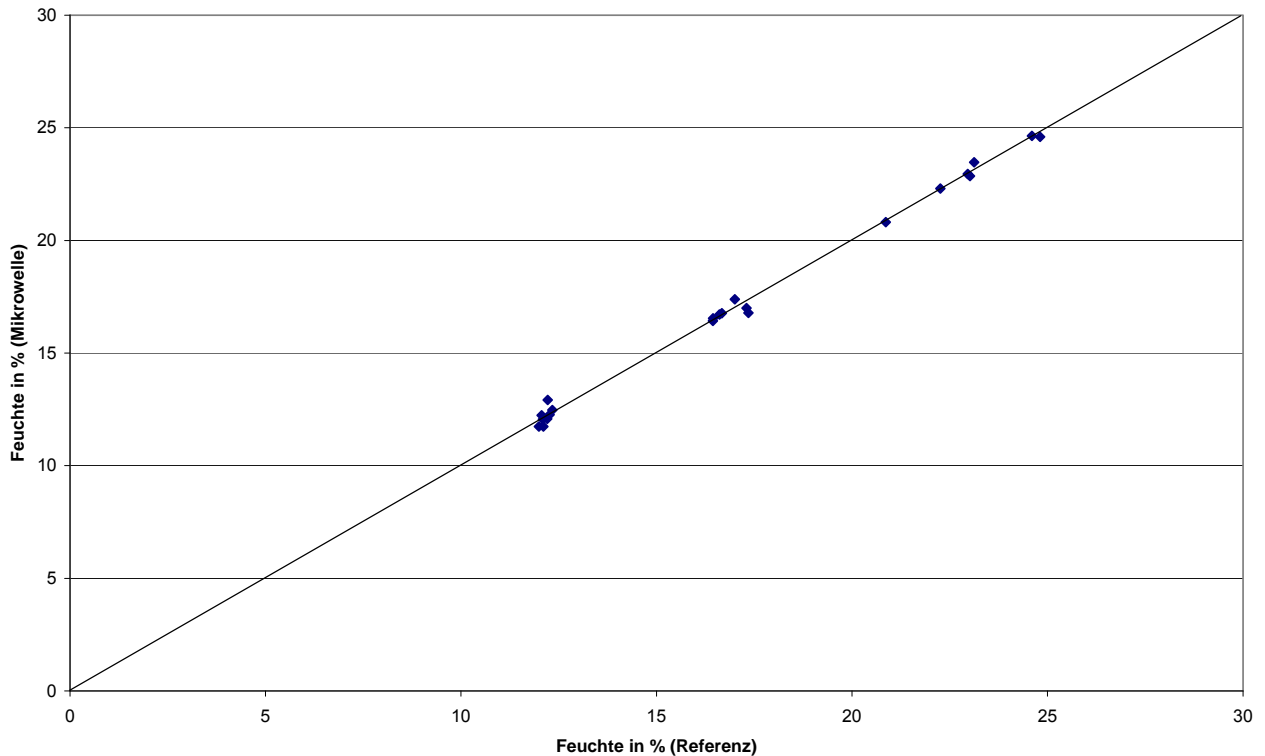


Bild 8: Feuchtemessung mit Kompensation der Produkttemperatur, Sensor P66/50.

Zu den Ergebnissen der Kalibrationsmessungen für die Getreidearten Mais, Gerste, Roggen, Hafer und Triticale siehe (TEWS *et al.* 2009).

6.1.4 Entwicklung neuer Sensoren - Erweiterung des Messbereichs

Ziel der Entwicklung neuer Streufeldsensoren für den Einsatz im Getreidetrockner war eine deutliche Erweiterung des messbaren Feuchtebereichs für Getreide. Diese Entwicklung muss unter Berücksichtigung der dielektrischen Eigenschaften feuchten Getreides erfolgen. Wichtiges Instrument zur Neuentwicklung von Sensoren ist die numerische Simulation der elektrischen Felder. Hierzu kam das Finite-Elemente-Programm HFSS (Fa. Ansoft) zum Einsatz. **Bild 9** zeigt die simulierte Verteilung des elektrischen Feldes auf der Oberfläche eines planaren Sensors. Maxima und Minima des elektri-

schen Feldes sind auf einem Kreisring angeordnet. Diese Anordnung führt zur Vermeidung von Abstrahlung, da sich die einzelnen Feldanteile im Fernfeld auslöschen.

Unter Berücksichtigung der dielektrischen Eigenschaften feuchten Getreides ist es möglich, Feldanordnungen zu schaffen, unter deren Verwendung zur Feuchtemessung das auftretende Maximum zu höheren Feuchten verschoben werden kann. Somit ist es möglich, den messbaren Bereich für die dichteunabhängige Feuchtebestimmung auszuweiten. Im Falle der Getreidemessung ist dieses sehr effektiv, da die in der Praxis vorliegende maximale Feuchte des Getreides in den meisten Fällen im Bereich des bei den Standardsensoren auftretenden Maximums liegt.

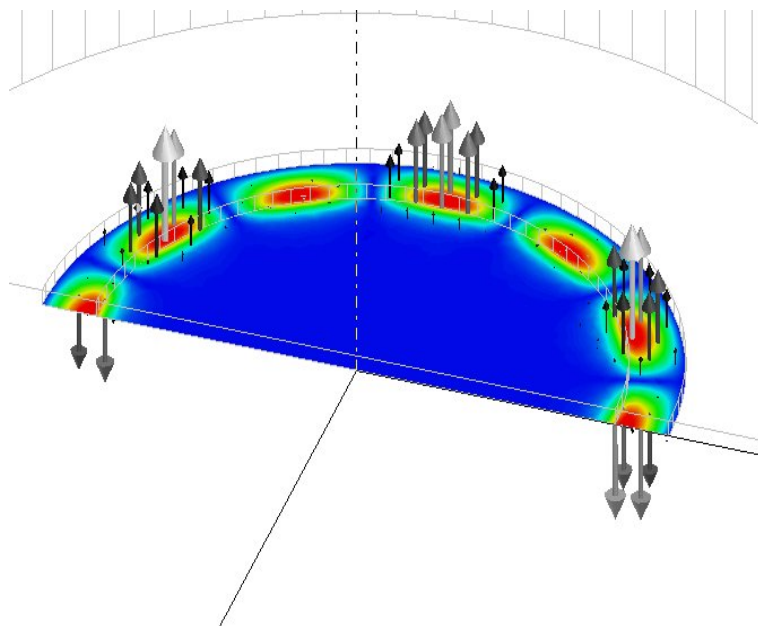


Bild 9: Simulierte Verteilung des elektrischen Feldes auf der Oberfläche eines Planarsensors.

Im Verlauf des Projektes wurden zahlreiche Simulationen durchgeführt und verschiedene Sensoren konstruiert, gebaut und erprobt. **Bild 10** zeigt den Prototypen des Sensors P66/50/4, der die besten Messeigenschaften aufwies. Die im Folgenden präsentierten Feuchtemessungen im erweiterten Messbereich sind mit diesem Sensor aufgenommen worden.



Bild 10: Prototyp des Sensors P66/50/4 für den erweiterten Feuchtemessbereich.

Messungen an Weizen

Bild 11 zeigt den mit dem Sensor P66/50/4 gemessenen Mikrowellen-Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte bei der Messung an Weizen. Es wurde ein Polynom 3. Grades angepasst. Aus den Fit-Parametern ergibt sich die Position des Maximums im Feuchtespektrum. Das Maximum liegt bei Verwendung des neuen Sensors P66/50/4 erst bei einer Feuchte von etwa 28% w.b.

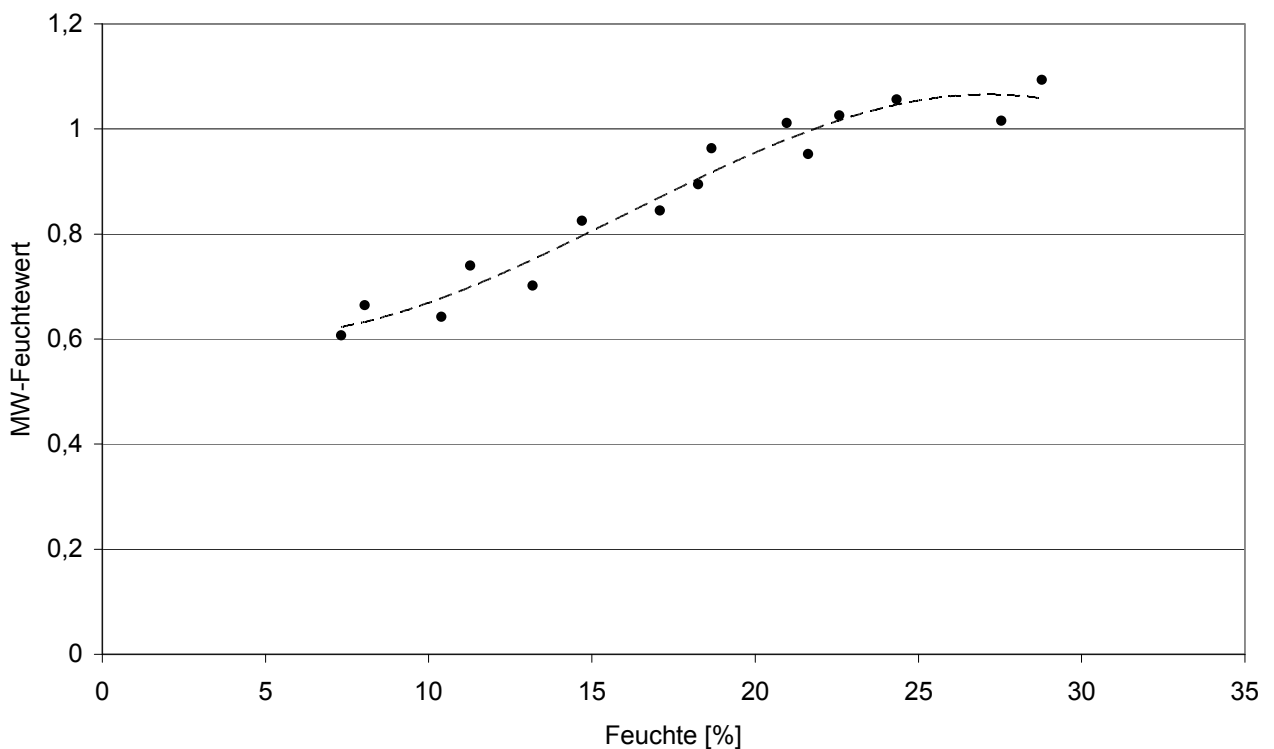


Bild 11: Weizen: Mikrowellen-Feuchtwert Φ als Funktion der Feuchte, Sensor P66/50/4.

Die dichteunabhängige Feuchtemessung ist mit den klassischen Sensoren bis zu Feuchten von ca. 19% w.b. möglich. Mit dem neuen Sensor P66/50/4 kann dagegen die Feuchte dichteunabhängig bis ca. 24,5% w.b. gemessen werden.

Die Lage des Maximums, die den möglichen dichteunabhängigen Messbereich begrenzt, ist von der Temperatur der Probe abhängig. Es wurden deshalb temperaturabhängige Messungen an Weizen mit Feuchten von 12 - 25% w.b. und Temperaturen von 11 - 55°C durchgeführt, wie auch mit den herkömmlichen Sensoren (siehe oben).

Wie **Bild 12** zeigt, schränkt eine Erhöhung der Produkttemperatur den messbaren Feuchtebereich ein. Die Sättigungfeuchte sinkt bei Erhöhung der Guttemperatur bei den niedrigen Frequenzen um ca. 1,5% w.b. / 10°C und bei der hohen Frequenz um ca. 2% w.b. / 10°C. Für den neuen Sensor P66/50/4 wurde die Lage des Maximums bei 30°C zu 22% w.b. und bei 45°C zu 19 – 20% w.b. ermittelt.

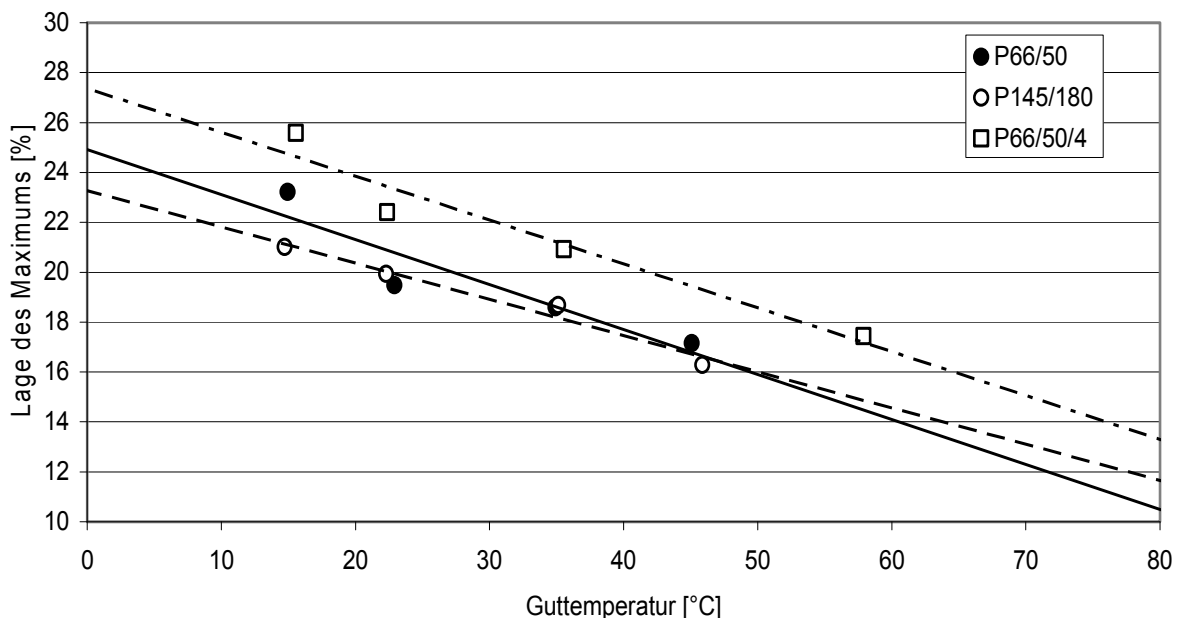


Bild 12: Lage des Maximums über der Guttemperatur für die drei verwendeten Sensoren.

Dennoch kann die Feuchtemesstechnik in jedem Bereich eines handelsüblichen Getreidetrockners eingesetzt werden. **Bild 13** zeigt einen Dächerschachttrockner ‚Durchlauf-trockner Typ WS‘ der Firma PETKUS als Beispiel einer Installationsumgebung der Feuchtesensorik. Über der Höhe ist auch die typische Guttemperatur aufgetragen. Am Ende der Trocknungszone wird eine Maximaltemperatur von ca. 45°C erreicht.

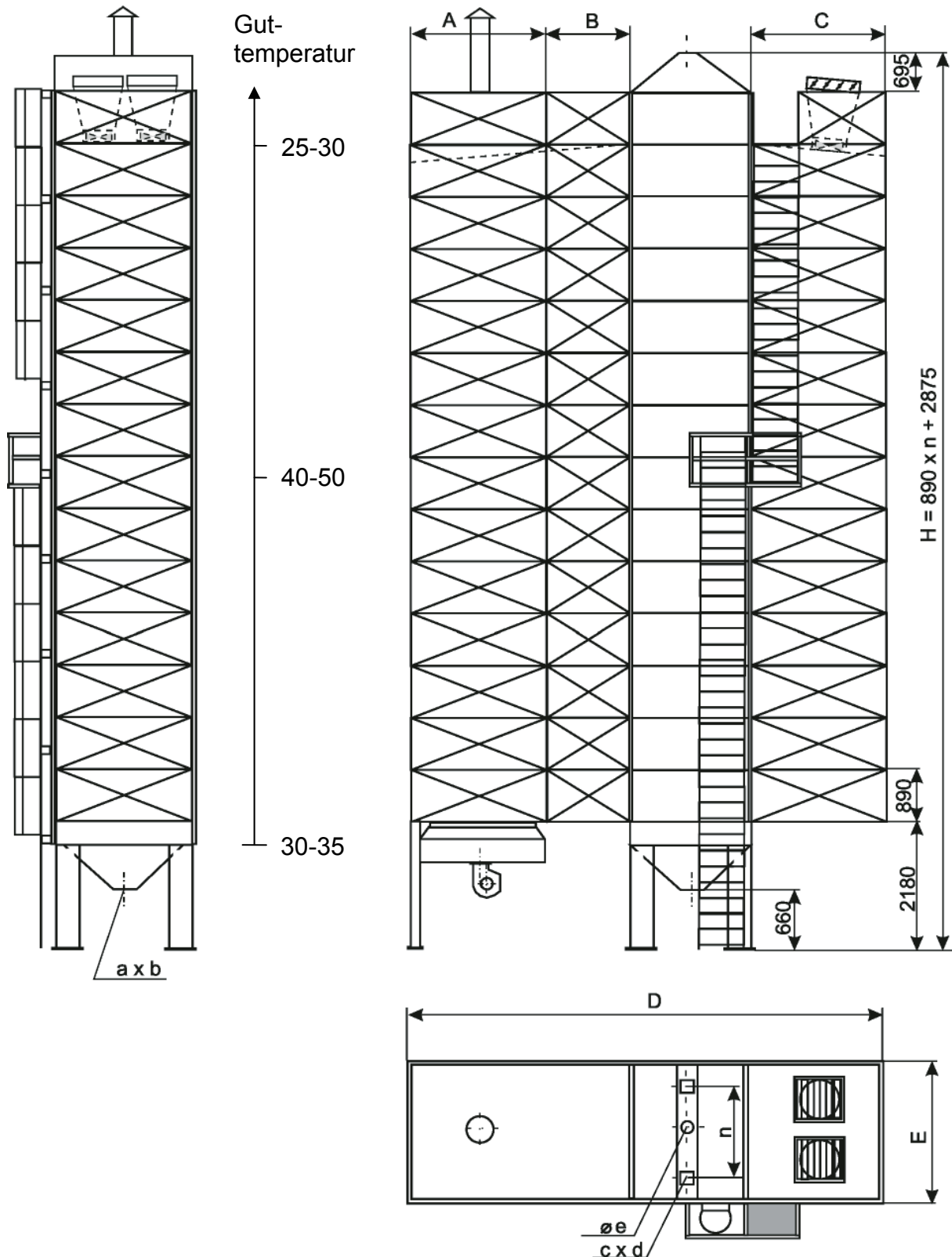


Bild 13: Dächerschachttrockner ‚Durchlauftrockner Typ WS‘ der Firma PETKUS als Beispiel einer Installationsumgebung der Gutfeuchte- und Guttemperatur-Messtechnik über der Höhe.

In **Bild 14** sind die Lagen des Maximums für diese drei Trocknerzonen noch einmal zusammengestellt. Am Ende der Trocknungszone und am Auslass liegen maximale Gut-

feuchten vor, die mit den herkömmlichen Sensoren der Fa. TEWS Elektronik sehr gut erfasst werden können. Am Eingang kann mit den neuen Sensoren gearbeitet werden. Die Mikrowellen-Feuchtemesstechnik lässt sich also im gesamten Feuchte- und Temperaturspektrum eines Getreidetrockners einsetzen.

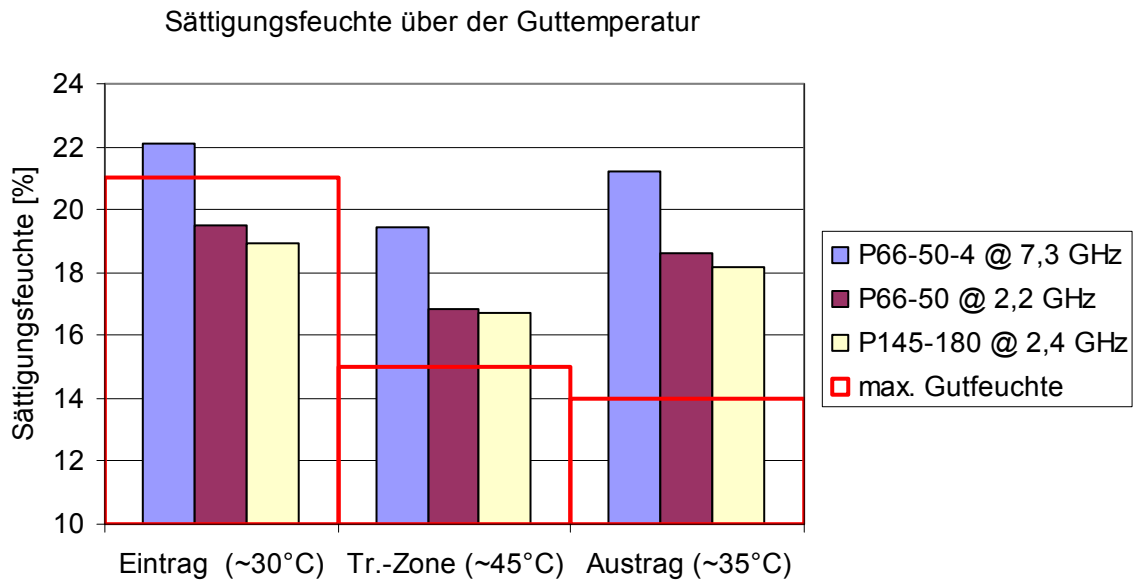


Bild 14: Lage der Maxima in den verschiedenen Einbausituationen am Trocknereintrag, dem Ende der Trocknungszone und am Trockneraustrag.

Messungen an Roggen, Gerste und Triticale

Die **Bilder 15 - 17** zeigen die gemessenen Mikrowellen - Feuchtwerte Φ für Roggen, Triticale und Gerste für den neuen Sensor P66/50/4. Die durchgezogenen Kurven sind Polynome 3. Ordnung. Bei Verwendung der neuen Sensoren ergibt sich wiederum eine deutliche Verschiebung des Maximums hin zu höheren Feuchten, wenngleich der Effekt nicht so ausgeprägt ist wie bei Weizen, wie **Bild 18** zeigt.

Auch bei Gerste, Roggen und Triticale kann also der Feuchtemessbereich durch die Verwendung neuer Sensoren vergrößert werden.

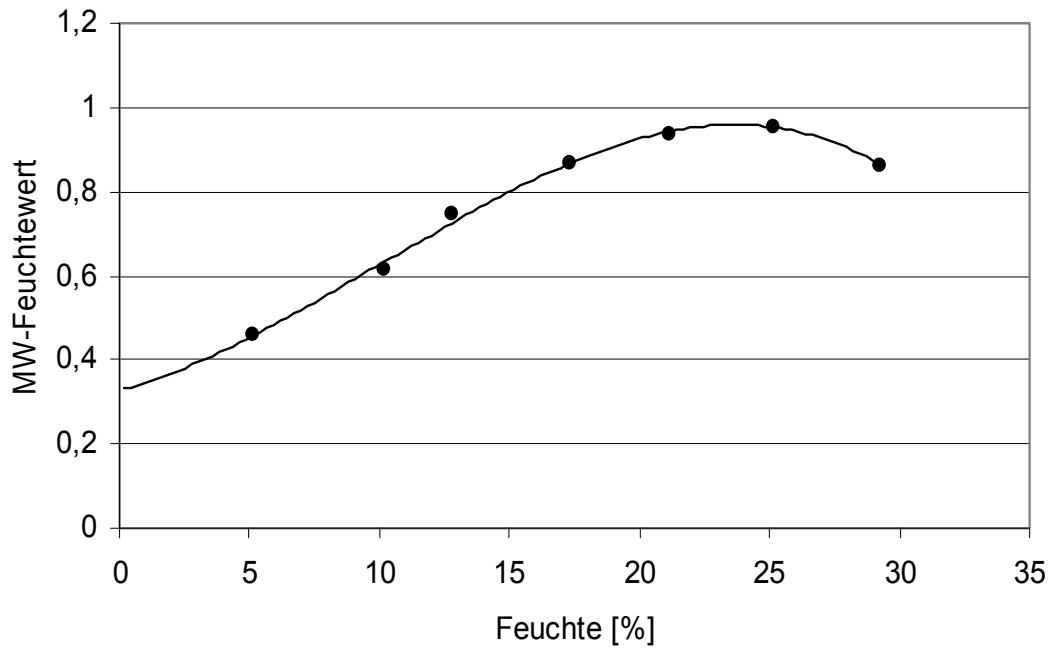


Bild 15: Roggen: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.

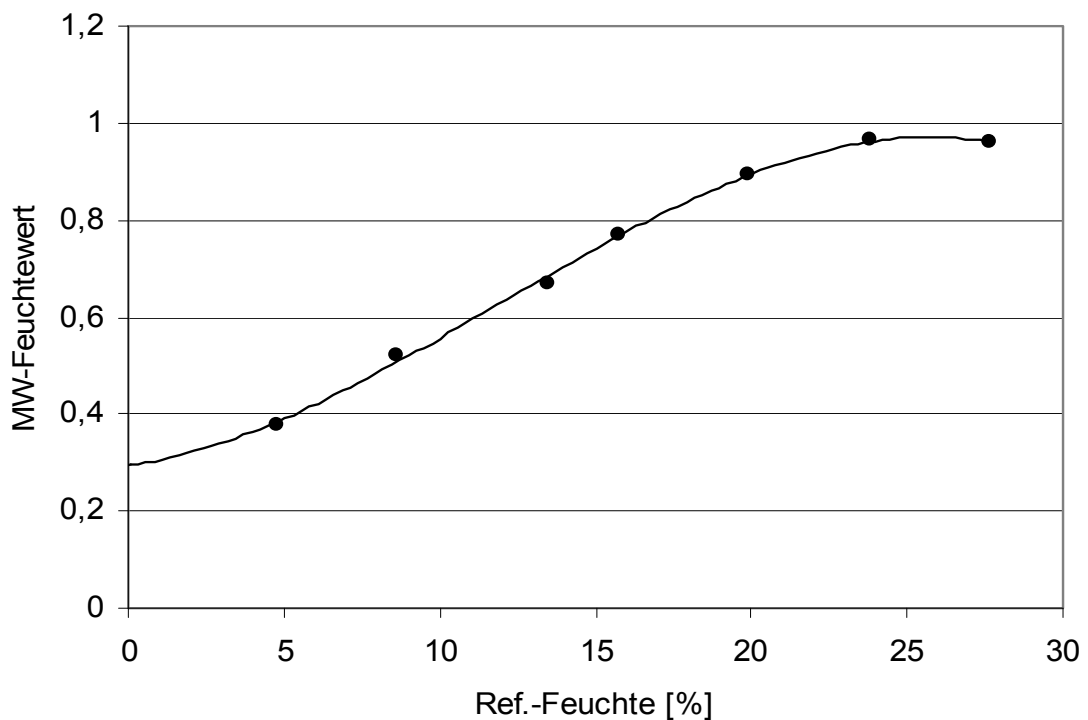


Bild 16: Gerste: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.

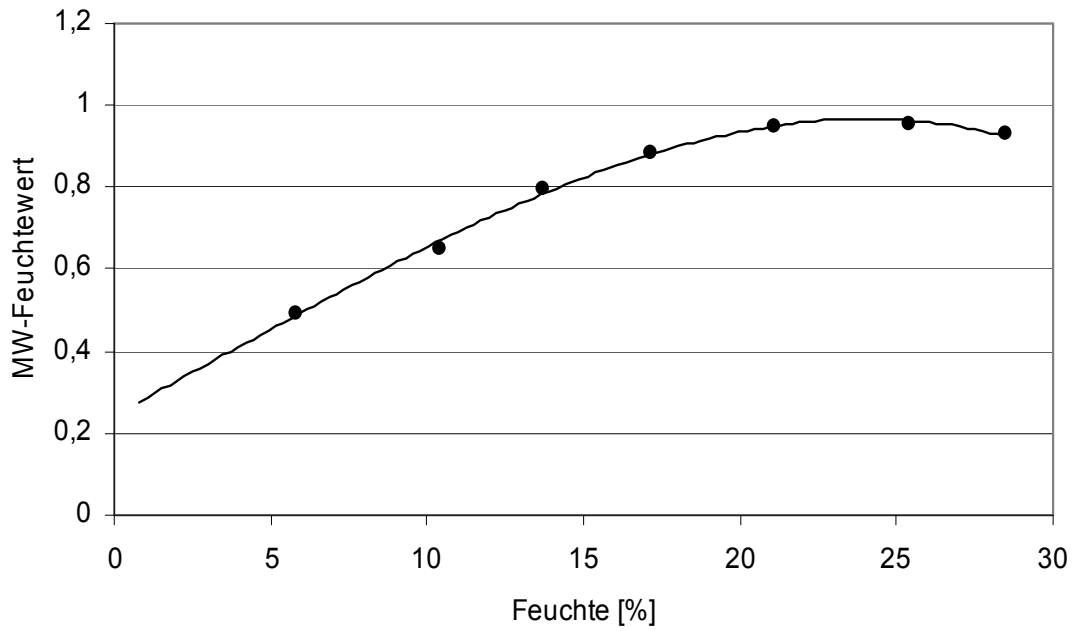


Bild 17: Triticale: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.

Feuchtemessbereich bei Weizen, Gerste, Roggen und Triticale

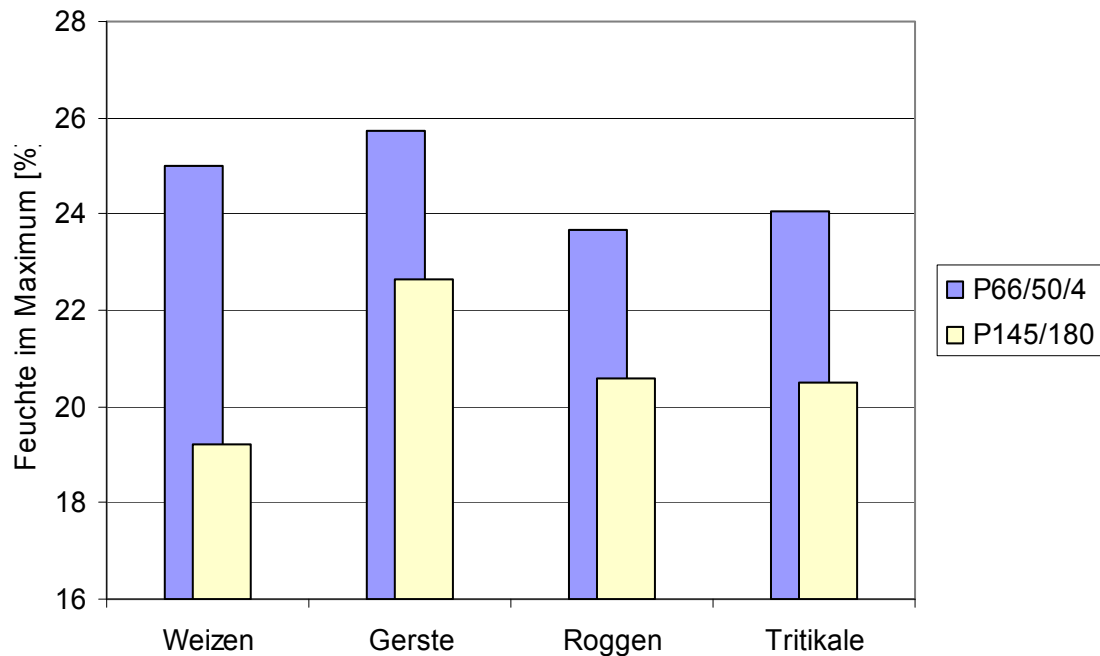


Bild 18: Feuchtemessbereich für Weizen, Gerste, Roggen und Triticale bei Verwendung unterschiedlicher Sensoren.

Messungen an Hafer und Mais

Die **Bilder 19 - 20** zeigen die gemessenen Mikrowellen - Feuchtwerte Φ für Hafer und Mais für den neuen Sensor P66/50/4. Die durchgezogenen Kurven sind Polynome 3. Ordnung. Bei Verwendung der neuen Sensoren ergibt sich wiederum eine deutliche Verschiebung des Maximums hin zu höheren Feuchten, wie **Bild 21** zeigt.

Auch bei Hafer und Mais kann der Feuchtemessbereich durch die Verwendung der neuen Sensoren vergrößert werden. Für Mais, der oft höhere Feuchten als die anderen Getreidesorten aufweist, ist im hohen Frequenzbereich die Verwendung eines unempfindlicheren Sensors nötig, als bei den Versuchen eingesetzt wurde.

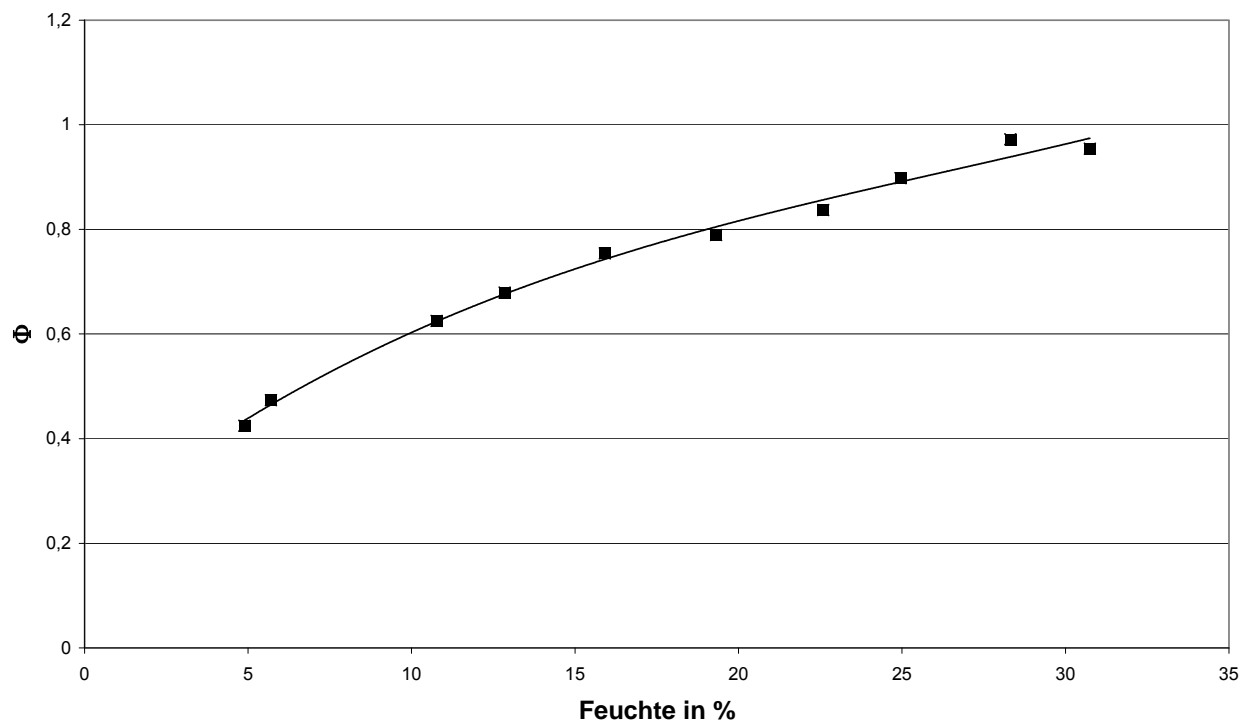


Bild 19: Hafer: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.

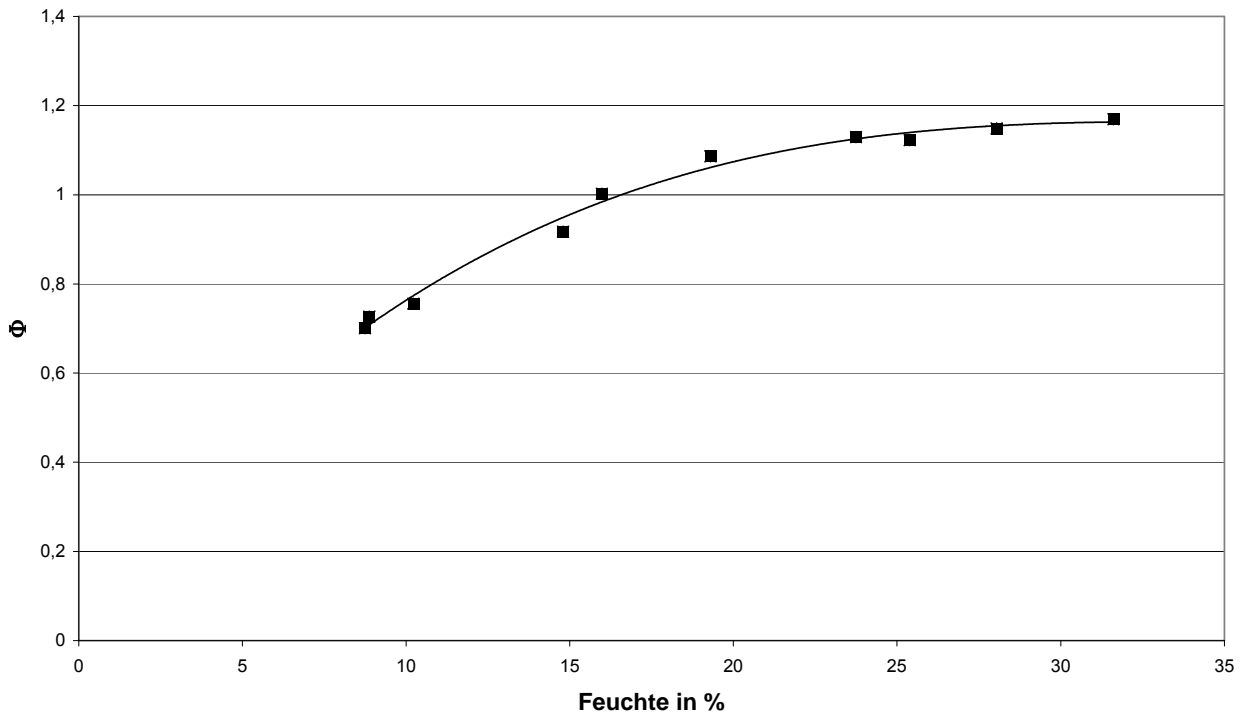


Bild 20: Mais: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.

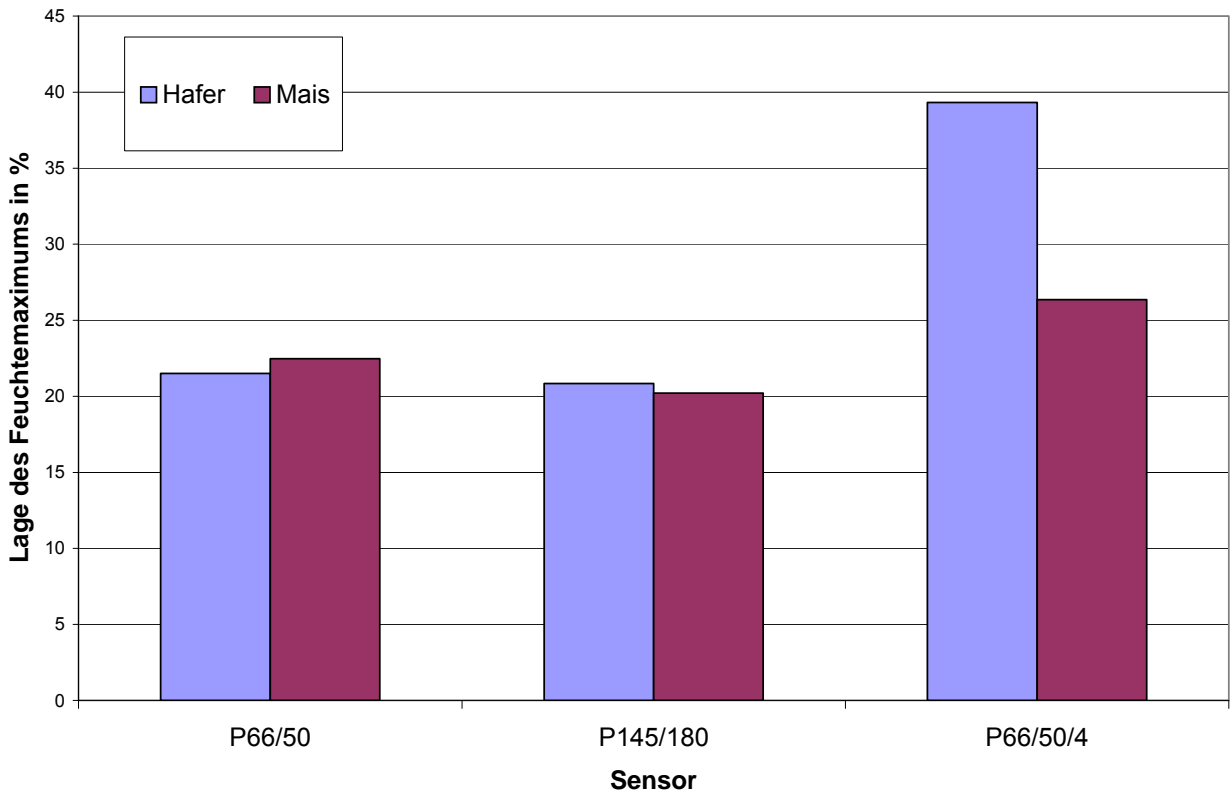


Bild 21: Feuchtemessbereich für Hafer und Mais bei Verwendung unterschiedlicher Sensoren.

6.1.5 Sensortestung am ATB-Dächerschachttrockner

Nach der Kalibration erfolgte ein Praxistest der Feuchtemessung am halbtechnischen Dächerschachttrockner des ATB (**Bild 28**) bei der Trocknung von Weizen (SCHLEMM *et al.* 2008). Es wurde ein ca. neunständiger Dauerbetrieb des Trockners messtechnisch begleitet, wobei das in den Trockner eingetragene Material aus zwei verschiedenen Getreidechargen stammte, die unterschiedliche Feuchten von ca. 15% w.b. bzw. 18% w.b. aufwiesen. Die Materialfeuchte wurde mit Mikrowellenresonatoren am Trockner-eintrag und -austrag gemessen und stichprobenartig durch Ofentrocknung überprüft. Am Trocknereintrag lagen die gemessenen Feuchten im Bereich 10 - 18% w.b., am Trockneraustrag bei 10 - 16% w.b. Die niedrigen Feuchtwerte sind auf den Anfahrprozess des Trockners mit bereits getrocknetem Getreide vom Vorversuch und das Nachfüllen von trockenem Getreide gegen Ende des Versuches zurückzuführen.

Am Eingangsbereich des Trockners wurde einerseits mit dem Mikrowellensensor P145/180 gemessen und andererseits mit dem neuen Sensor P66/50/4. Am Ausgang des Trockners wurde mit dem Standardsensor P66/50 gemessen, da hier nur niedrige Materialfeuchten erwartet wurden.

Es konnten sehr gute Eigenschaften der Mikrowellenmessung im Technikumsmaßstab am ATB-Getreidetrockner für die Standardsensoren und die neuen Sensoren gezeigt werden. Im **Bild 22** und **23** sind die Messergebnisse am Trocknereintrag als Vergleich der Referenzmessungen zu den Mikrowellenmessungen für die Messungen mit dem Standardsensor P145/180 dargestellt. **Bilder 24** und **25** zeigen die entsprechenden Ergebnisse mit dem neuen Sensor P66/50/4. Die ermittelten Standardabweichungen zwischen Referenz- und Mikrowellenmessungen sind gleich groß und betragen $SD = 0,22\%$ w.b. Es lag allerdings kein sehr feuchtes Getreide vor, das die Messung mit einem Sensor neuen Typs nötig gemacht hätte.

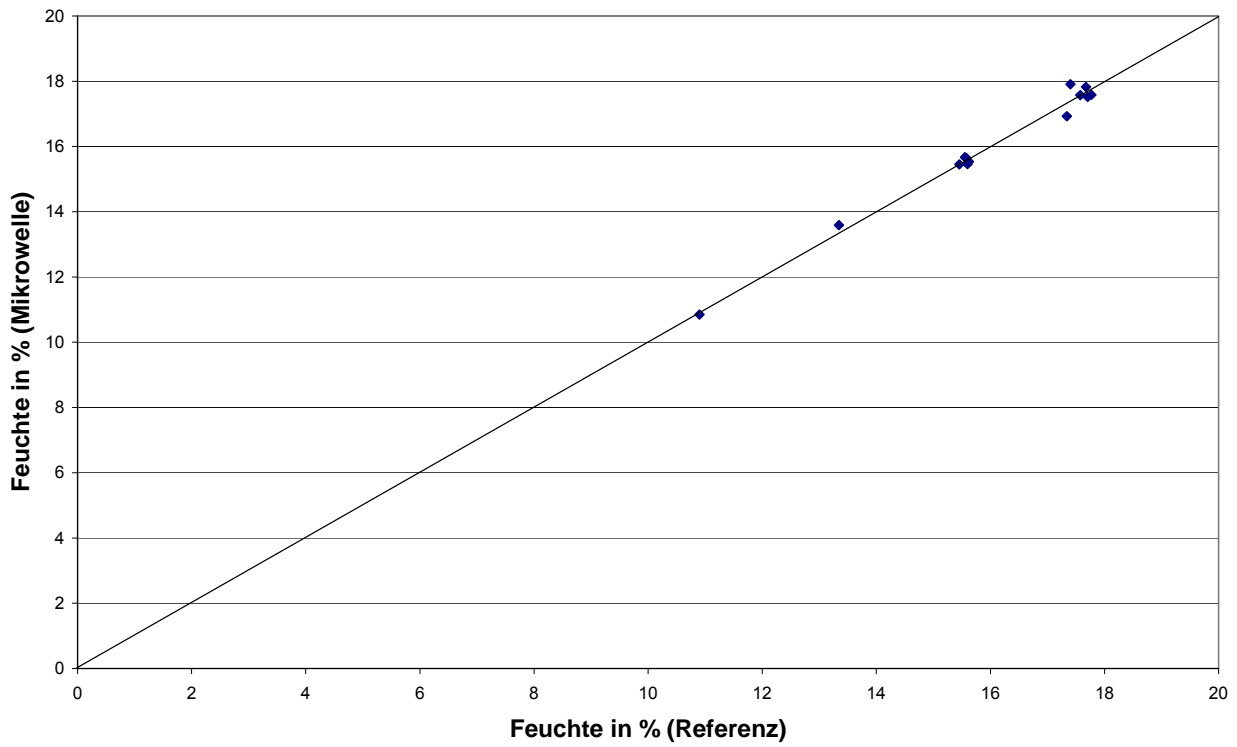


Bild 22: Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P145/180, SD = 0,22% w.b.

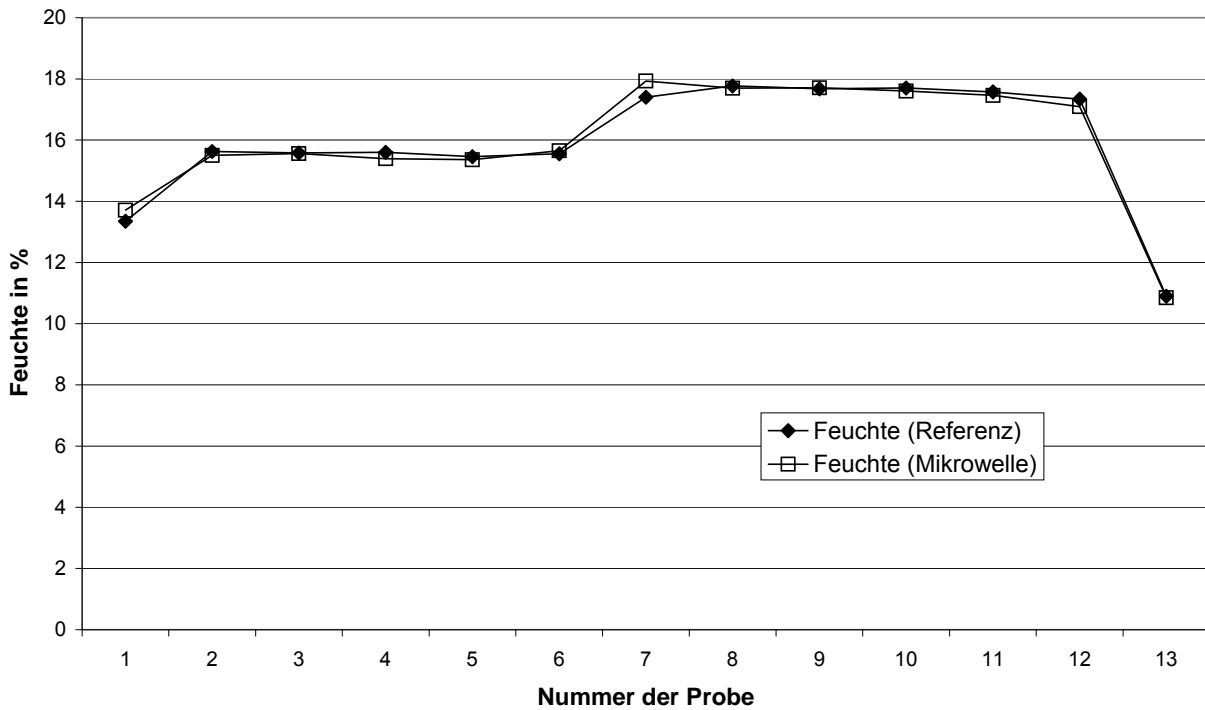


Bild 23: Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P145/180, SD = 0,22% w.b.

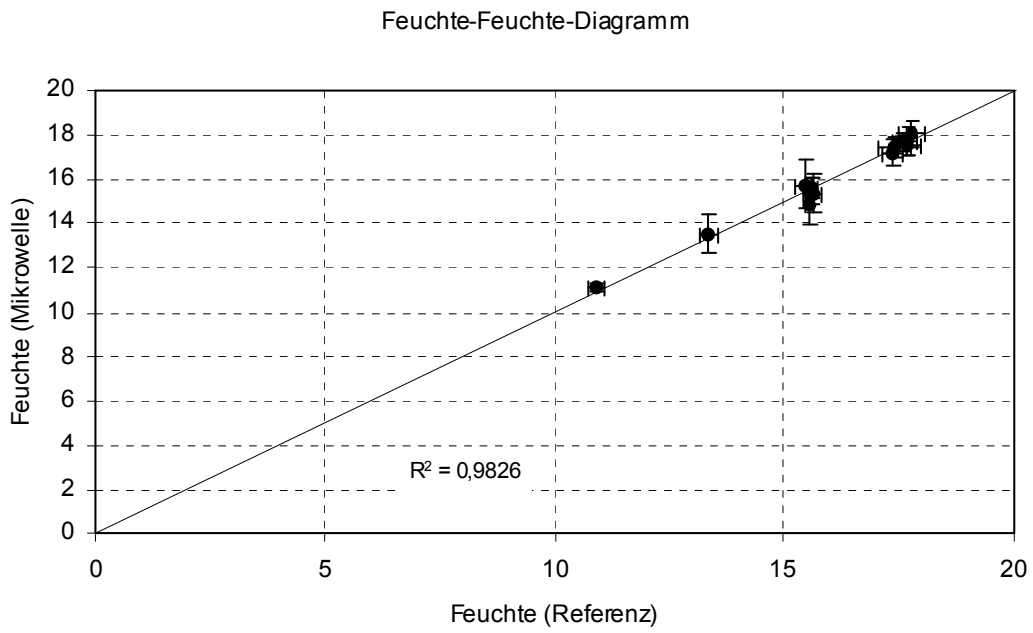


Bild 24: Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P66/50/4, SD = 0,22% w.b.

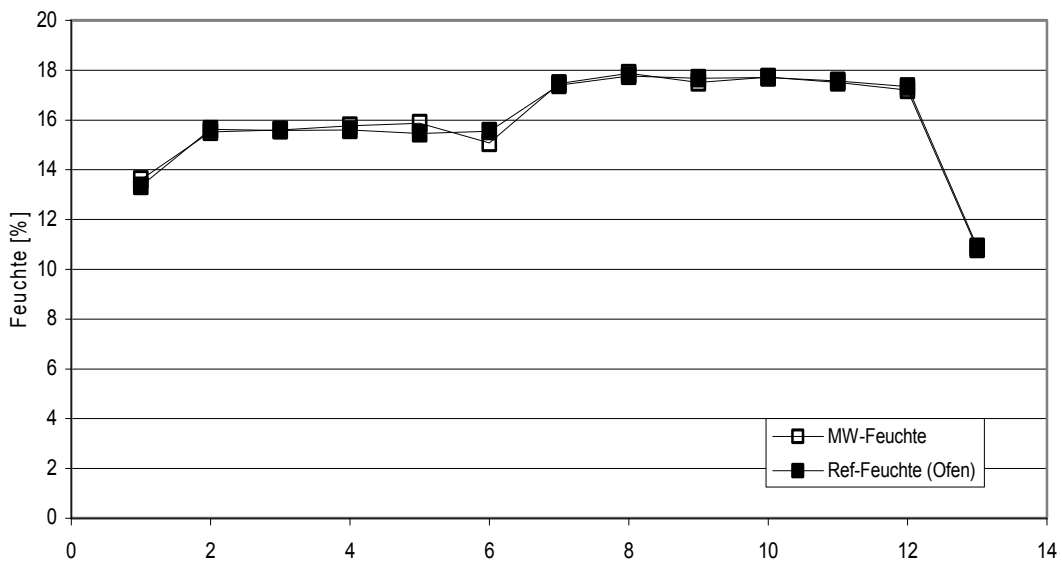


Bild 25: Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P66/50/4, SD = 0,22% w.b.

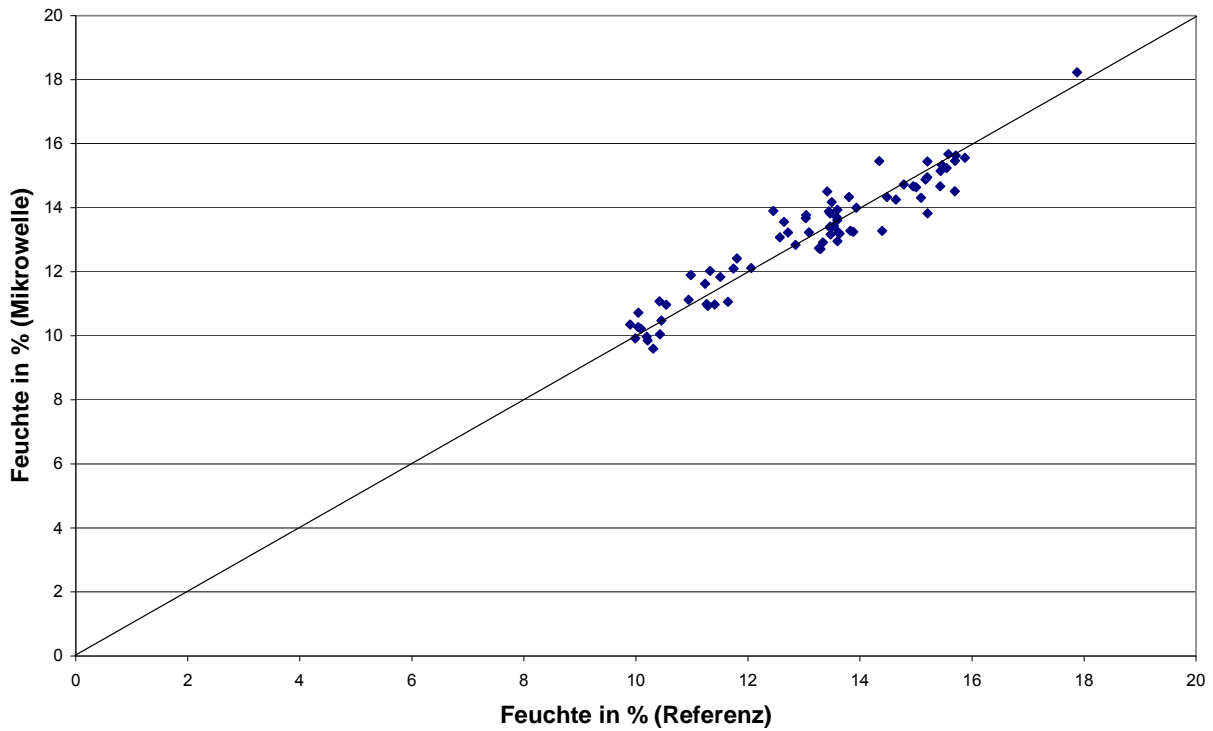


Bild 26: Messungen am Trockneraustrag mit dem Sensor P66/50, SD = 0,55% w.b.

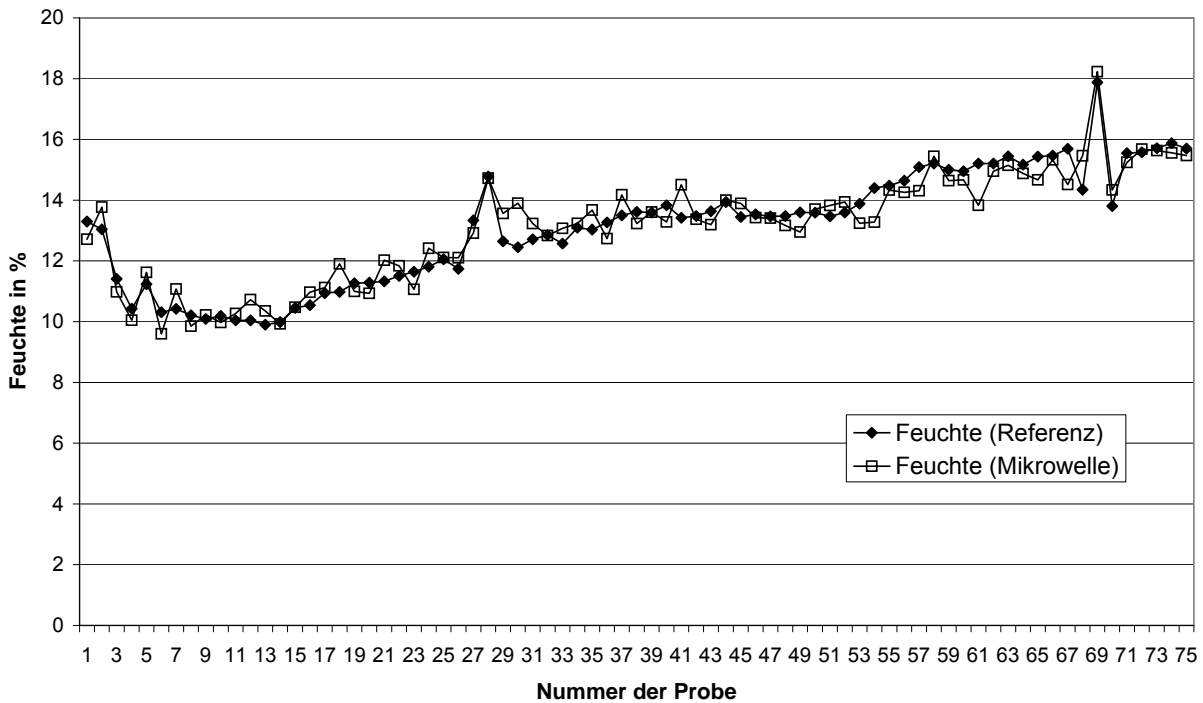


Bild 27: Messungen am Trockneraustrag mit dem Sensor P66/50, SD = 0,55% w.b.

Bilder 26 und 27 zeigen die Ergebnisse am Trockneraustrag, die mit dem Standard-sensor P66/50 erzielt wurden. Bei den Versuchen wurde eine starke Inhomogenität der

Getreidefeuchte über den Querschnitt des Auslasses des Trockners festgestellt. Da das durch den Mikrowellenresonator erfasste Messgut im allgemeinen nicht dasselbe war, wie das, welches für die Referenzmessung verwendet wurde (u.a. bedingt durch die Probenahme), ergab sich eine größere Abweichung zwischen Mikrowellenmessungen und Referenzmessungen am Trockneraustrag als am Trocknereintrag. Die Standardabweichung beträgt deshalb am Trockneraustrag $SD = 0,55\%$ w.b.

6.1.6 Zusammenfassung

Für die Anwendung der Getreidefeuchtesensoren im Trockner wurden zunächst planare Standardresonatoren der Fa. TEWS Elektronik erprobt. Diese Sensoren unterscheiden sich hinsichtlich des Durchmessers des Messfeldes, ihrer Empfindlichkeit und ihres Abstrahlverhaltens. Es wurden zwei verschiedene Sensoren ausgewählt. Aufgrund des Auftretens eines Maximums bei den Mikrowellen-Feuchtemesswerten sind diese Sensoren nur am Austrag eines Trockners einsetzbar, aufgrund des hier vorliegenden reduzierten Feuchtebereiches.

Es musste deshalb eine Neuentwicklung von Streufeldsensoren für den Einsatz im Getreidetrockner erfolgen, mit dem Ziel der Eliminierung oder zumindest Entschärfung des Maximum-Effektes der Mikrowellenmessung. Diese Entwicklung wurde erfolgreich durchgeführt. Die Verwendung dieser Sensoren führt zu einer signifikanten Erweiterung des messbaren Feuchtebereiches hin zu höheren Getreidefeuchten. Diese Sensoren können deshalb auch am Eintrag eines Getreidetrockners eingesetzt werden. Die Erweiterung des messbaren Feuchtebereiches konnte für Weizen, Roggen, Gerste, Triticale, Hafer und Mais gezeigt werden. Die Produkttemperatur muss bei dem Einsatz der Sensoren berücksichtigt werden. Die Mikrowellen-Feuchtemesstechnik lässt sich im gesamten Feuchte- und Temperaturspektrum eines Getreidetrockners einsetzen.

Es erfolgten anschließend umfangreiche Sensortests zur Online-Feuchtemessung in Getreidetrocknern. Diese wurden zunächst an einem Trockner im Technikumsmaßstab des ATB an Weizen durchgeführt. In der Ernteperiode 2009 erfolgte außerdem die großtechnische Erprobung an Gerste in einem Getreidetrockner bei einem Kunden der Fa. PETKUS (siehe Kapitel 6.4). Die Sensorentwicklung wurde erfolgreich abgeschlossen.

6.2 Modellierung der Schüttgutbewegung im Dächerschachttrockner

Die theoretischen Grundlagen des Prozessmodells zum Dächerschachttrockner wurden bereits im Vorprojekt PSN1 erarbeitet, siehe dazu (MELLMANN *et al.* 2005, 2007). Dieses Modell basierte auf der stark vereinfachenden Annahme der Pfropfenströmung (plug-flow) des Schüttgutes und konnte daher nur auf Satztrockner angewendet werden. Mit dem Ziel der Erweiterung des Modells auf leistungsfähige Durchlauftrockner mit hohem

Getreidemassenstrom sollte im vorliegenden Vorhaben ein Ansatz für die Partikelbewegung entwickelt werden, das mit dem Prozessmodell verknüpft werden kann.

Nachfolgend wird das Schüttguttransportmodell erläutert. Kern dieses Modells bildet die Diskrete Elemente Methode (DEM). Zur Simulation der Partikelbewegung mittels DEM wurde die kommerzielle Software Particle Flow Code (PFC-2D, PFC-3D) der Firma Itasca in zwei- und dreidimensionaler Ausführung angewendet, die aus Mitteln des Projekts finanziert wurde. Zur Modellvalidierung wurden Experimente an der halbtechnischen Versuchsanlage des ATB zur Partikelbewegung und Verweilzeitanalyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind unter anderem in (IROBA *et al.* 2010) publiziert worden.

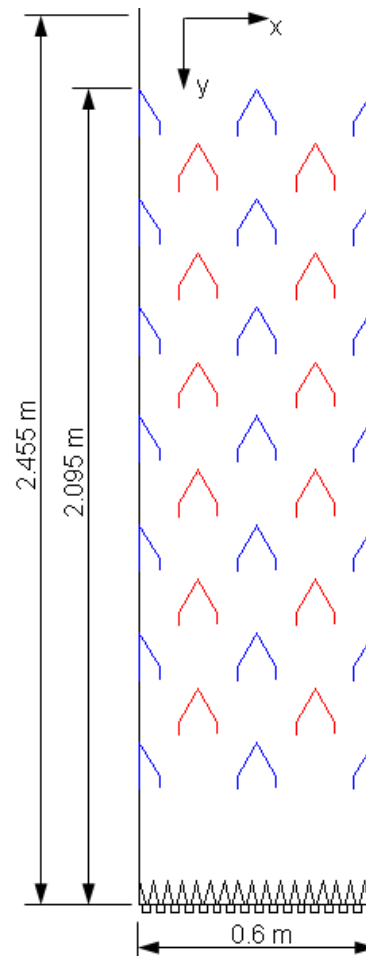
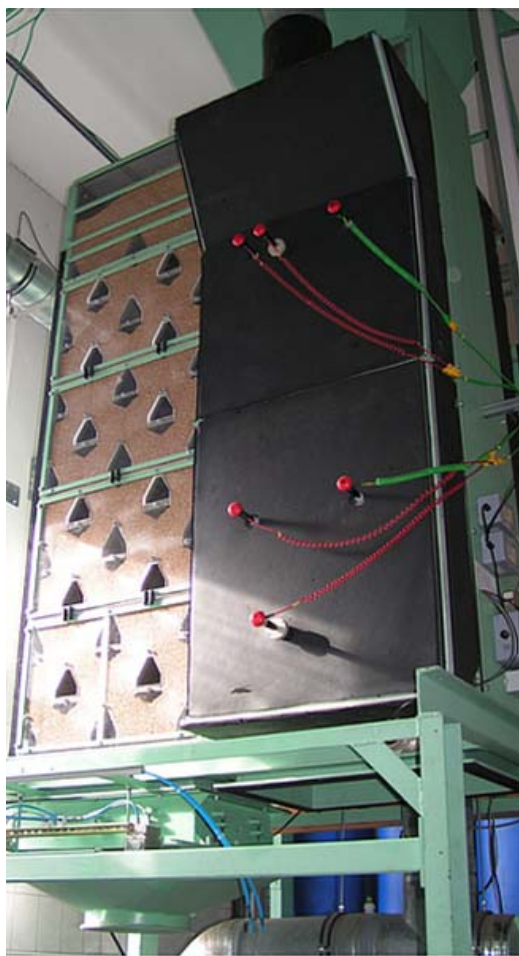
6.2.1 Steuerung des Schüttgutmassenstroms im Trocknungsbetrieb

Betriebsarten des Schüttgutflusses

Industrielle Dächerschachttrockner arbeiten quasi-kontinuierlich in der sogenannten unterbrochenen Betriebsweise (*interrupted flow mode*), in der das Getreide in einzelnen Schüben satzweise durch den Trockner geleitet wird. In der überwiegenden Trocknungszeit befindet sich das Getreide in Ruheschichttrocknung, während es in nur kurzen Zeitabschnitten vertikal durch den Trockner bewegt wird, wenn die Austragsvorrichtung am Boden des Trocknerschachtes geöffnet ist. Obwohl dies die in der Praxis vorherrschende Betriebsart ist, lässt sich die Schüttgutbewegung bevorzugt im kontinuierlichen Betrieb des Schüttgutflusses (*continuous flow mode*) untersuchen. Bei dieser theoretischen Betriebsart, die vergleichbar ist mit dem Ausfluss aus einem Silo, ist die Austragsvorrichtung vollständig geöffnet. Das Getreide kann frei und ungehindert ausströmen. Bei dieser Betriebsart wird der maximal mögliche Massenstrom erreicht. Folglich können zwei grundsätzliche Betriebsarten unterschieden werden:

- *interrupted flow* – unterbrochener, quasi-kontinuierlicher Betrieb
- *continuous flow* – kontinuierlicher Betrieb.

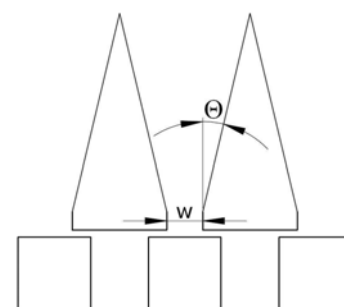
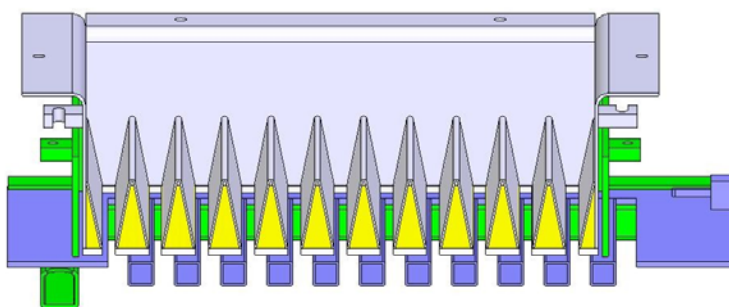
In Dächerschachttrocknern existieren drei verschiedene Bewegungsrichtungen des Getreides in Relation zur Luftströmung: Gleich-, Gegen- und Kreuzstrom. Im englischsprachigen Raum wird dieser Trockner daher auch als *mixed-flow dryer* bezeichnet (BROOKER *et al.* 1992, NELLIST & BRUCE 1995, MÜHLBAUER 2009).



a)

b)

Bild 28: Foto (a) und Schema (b) der halbtechnischen ATB-Versuchsanlage.



a)

b)

Bild 29: Schnittdarstellung (a) und konstruktives Detail (b) des Schlitzbodenaustrags.

Funktionsweise der Austragsvorrichtung

Dächerschachttrockner bestehen aus einem vertikalen Trocknerschacht mit überwiegend horizontal angeordneten Luftkanälen für Zuluft und Abluft, siehe **Bild 28**. Das feuchte Getreide wird mit Hilfe einer Fördereinrichtung in den Vorratsbehälter am obe-

ren Ende des Trockners transportiert, von wo aus es der Schwerkraft folgend vertikal durch den Trockner geführt wird. Am Fuß des Trocknerschachtes befindet sich die Austragsvorrichtung, mit deren Hilfe der Getreidemassenstrom variabel einstellbar ist. Der Luftstrom wird über die Zuluft- und Abluftkanäle durch den Trockner geleitet und mit Hilfe eines abluftseitig installierten Saugzuggebläses abgeführt.

Zur satzweisen Austragung des getrockneten Getreides und Steuerung des Massenstroms kommen verschiedene Arten von Austragsvorrichtungen zum Einsatz, wie zum Beispiel der Schlitzbodenaustrag, Pendelaustrag, Klappenaustrag oder der Kippmuldenaustrag (TEODOROV 2006). Von den deutschen Trocknerherstellern werden überwiegend pneumatisch betriebene Schieber- bzw. Schlitzboden-Austragssysteme verwendet. Einige Hersteller kombinieren den Schlitzbodenaustrag mit einer zusätzlichen Fördereinrichtung (Kipptrög oder Zellenradschleuse), die unterhalb des Austrags angeordnet ist. Im Folgenden wird der frei auslaufende Schlitzbodenaustrag betrachtet.

Im **Bild 29** sind die Schnittdarstellung und ein konstruktives Element des pneumatischen Schlitzbodenaustrags dargestellt, der am ATB-Dächerschachttrockner installiert ist. Die oberen, feststehenden Elemente sind etwa dreieckig im Querschnitt und bilden schmale, längliche Trichter, zwischen denen Schlitze angeordnet sind. Die untere bewegliche Platte besteht aus Quadratrohren und ist in beiden Richtungen (links – rechts) verschiebbar. Durch Vor- und Rückbewegung dieser Platte werden die Schlitze freigegeben bzw. geschlossen. Die Schlitzboden-Austragssysteme industrieller Trockner sind prinzipiell ähnlich aufgebaut. Der Neigungswinkel der Auslaufrichter Θ ist jedoch größer ($\Theta < 45^\circ$) und die Schlitzbreite w höher mit bis zu 0,1 m. Im Unterschied zum Versuchstrockner arbeiten industrielle Schlitzboden-Austragssysteme mit doppelt wirkenden pneumatischen Zylindern, die die Schlitze abwechselnd zu beiden Seiten hin öffnen.

In Dächerschachttrocknern wird der Interrupted flow durch eine zeitliche Abfolge von Öffnungs- und Schließzyklen des Austrags realisiert, siehe **Bilder 30** und **31**. Zur Regelung der Gutfeuchte am Trockneraustrag wird üblicherweise der Getreidemassenstrom als Stellgröße verwendet und über die Standzeit t_s gesteuert. Die Standzeit ist der Zeitabschnitt zwischen zwei Austrägen und reagiert im Bereich zwischen einer halben Minute bis zu wenigen Minuten. Hierzu wird der Schlitzboden gewöhnlich einmal pro Austragung geöffnet wobei die Austragszeit konstant bleibt. Die Austragszeit t_D ist definiert als die Zeitspanne für einen Austragszyklus (**Bild 30**). Während dieser Zeit fließt Schüttgut aus. Die Austragszeit variiert im Bereich zwischen Zehntelsekunden und wenigen Sekunden.

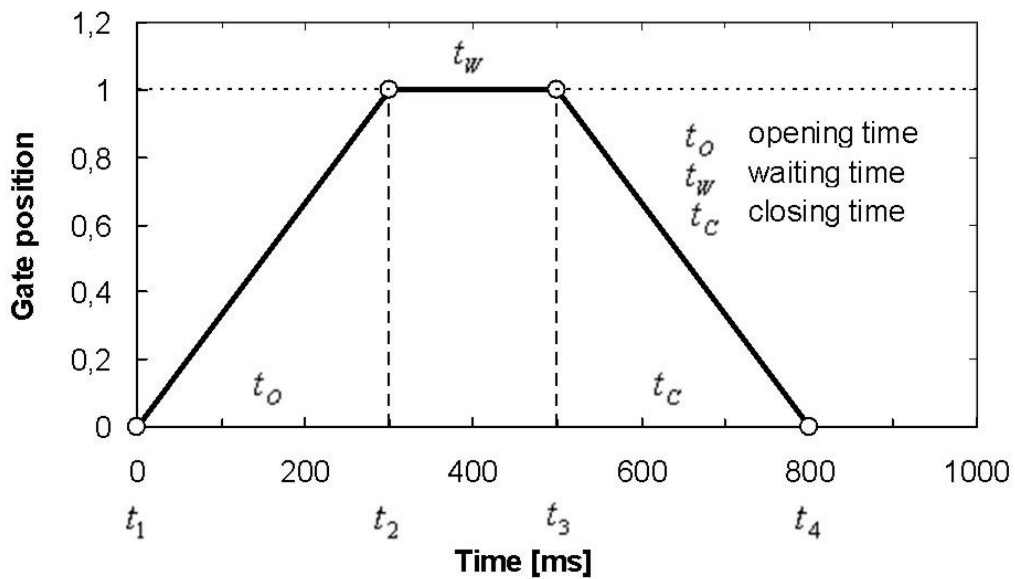


Bild 30: Arbeitsschritte eines Öffnungs- und Schließzyklus' des Schlitzbodenaustrags.

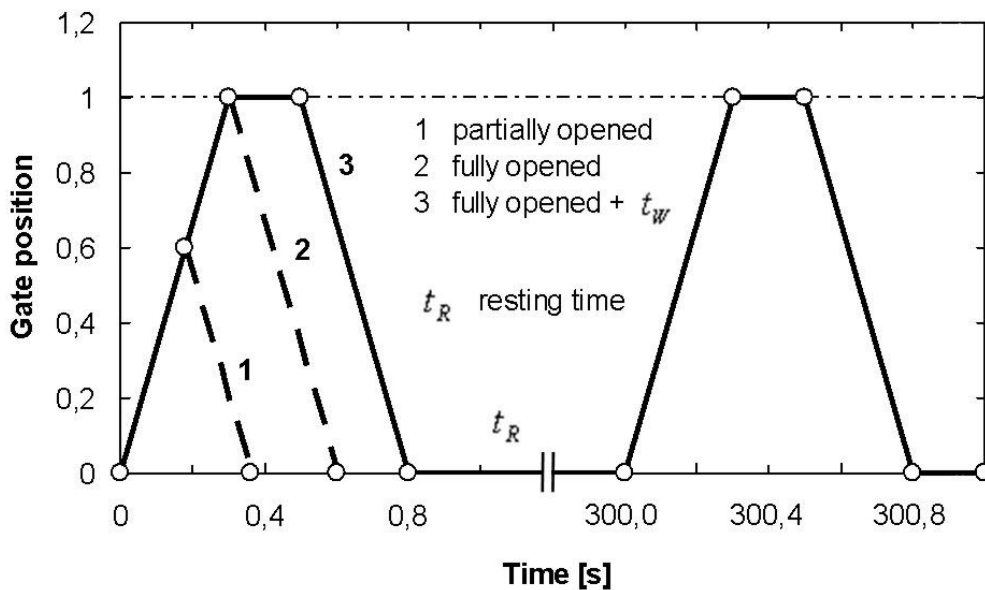


Bild 31: Zeitliche Abfolge von Bewegungszyklen des Schlitzbodenaustrags.

Die einzelnen Arbeitsschritte und Zeitintervalle eines Öffnungs- und Schließzyklus' werden im **Bild 30** veranschaulicht. Zum Zeitpunkt t_1 sendet der Steuercomputer das Signal zum Öffnen des Schiebers, der sich an der Startposition 0 befindet. Unter der Voraussetzung, dass die Pneumatikzylinder synchron arbeiten und der Schieber mit konstanter Geschwindigkeit bewegt wird, öffnet der Austrag mit linearer Charakteristik. Zum Zeitpunkt t_2 erreicht der Schieber seine Endposition 1 (vollständig geöffnet), nachdem die Öffnungszeit

$$t_o = t_2 - t_1 \quad (\text{Gl. 14})$$

vergangen ist. In Abhängigkeit vom eingestellten Massenstrom vergeht eine bestimmte Wartezeit

$$t_w = t_3 - t_2 \quad (\text{Gl. 15})$$

bis der Zeitpunkt t_3 erreicht ist, an dem der Computer das Signal zum Schließen des Schlitzbodens sendet. Unter der Voraussetzung, dass auch der Schließvorgang einer linearen Charakteristik folgt, ist der Schieber zum Zeitpunkt t_4 vollständig geschlossen, wenn er seine Ausgangsposition 0 wieder erreicht hat. Die Schließzeit berechnet sich zu

$$t_c = t_4 - t_3 \quad (\text{Gl. 16})$$

Unter der Annahme, dass die Pneumatikzylinder in beiden Arbeitsrichtungen die gleiche Charakteristik aufweisen, sind die Öffnungs- und Schließzeiten gleich groß mit

$$t_o = t_c \quad (\text{Gl. 17})$$

Folglich berechnet sich die Austragszeit zu

$$t_D = t_o + t_w + t_c = 2 \cdot t_o + t_w \quad , \quad (\text{Gl. 18})$$

die der Dauer eines vollständigen Öffnungs- und Schließzyklus' entspricht. Nach Gleichung (18) lässt sich exakt der Zeitabschnitt ermitteln, in dem tatsächlich Partikel durch die Austragsschlitze fallen. Nur während der Wartezeit t_w können die Körner frei und ungehindert ausfließen. Dagegen durchlaufen sie während der Öffnungs- und Schließzeiten beschleunigte bzw. abgebremste Bewegungsphasen, in denen ein verminderter Ausfluss stattfindet.

In der Praxis sind die Werte der Öffnungs- und Schließzeiten t_o und t_c jedoch unbekannt. Sie können nur mit hohem experimentellen Aufwand gemessen werden. Lediglich die Zeitpunkte t_1 und t_3 sind gegeben, in denen der Computer die Signale zum Öffnen bzw. Schließen des Schiebers an die Pneumatik-Steuereinheit sendet. Entsprechend kann die Austragszeit t_D abgeschätzt werden durch das Zeitintervall

$$t_D = t_3 - t_1 = t_o + t_w \quad (\text{Gl. 19})$$

Dieser Wert kann über die Computersoftware zur Trocknerregelung eingegeben werden; gewöhnlich wird er jedoch durch den Hersteller fest eingestellt und verschlüsselt.

In Gleichung (19) wird nur ein relativ kurzer Zeitabschnitt - die Schließzeit t_c - vernachlässigt, wie ein Vergleich zwischen den Beziehungen (18) und (19) zeigt. Für die Praxis ist diese Beziehung jedoch hinreichend genau, da die pro Austragszyklus' ausgetragene Schüttgutmasse mit zunehmender Wartezeit $t_w \geq 0$ direkt proportional zur Austragszeit t_D gemäß Gleichung (19) ansteigt. Dies konnte durch Messung der Austragscharakteristiken verschiedener Getreidepartien am ATB-Versuchstrockner sehr gut nachgewiesen werden, siehe **Bild 33**.

Die Standzeit t_S umfasst die Ruhezeit t_R - die effektive Standzeit - und die Austragszeit t_D , folglich berechnet sie sich zu

$$t_S = t_R + t_D \quad (\text{Gl. 20})$$

Dieser Wert entspricht exakt der Zeitdifferenz zwischen zwei Öffnungssignalen des Steuercomputers. Die Standzeit wird zur Steuerung des Getreidemassenstroms verwendet und kann am Computer eingegeben bzw. variiert werden. Im Zahlenbeispiel von **Bild 31** beträgt die Standzeit 300 s, die am Versuchstrockner eingestellt war. Dagegen ist die Ruhezeit t_R nur eine rein rechnerische Größe, die der tatsächlichen Zeitdifferenz zwischen zwei Austragszyklen entspricht.

In dieser unterbrochenen Betriebsweise, dem Interrupted flow mode, wird das Getreide satzweise durch den Trockner gefördert. Die aktuelle Zeit dieser quasi-kontinuierlichen Partikelbewegung und, folglich, des Trocknungsprozesses ergibt sich damit zu

$$t = N_D \cdot t_S \quad (\text{Gl. 21})$$

Hierin kennzeichnet N_D die Anzahl der Austragungen.

Austragscharakteristik und Schüttgutmassenstrom

Partikelbewegung und Massenstrom im Dächerschachttrockner werden maßgeblich beeinflusst durch die Dimensionen (Länge, Breite und Anzahl der Schlitze) und die Betriebsparameter der Austragsvorrichtung. Als Voraussetzung zur Einstellung des Massenstroms und damit der Trocknerleistung muss die Austragscharakteristik bekannt sein.

Steuerung des Massenstroms in der industriellen Praxis

In der industriellen Praxis wird der Trocknerdurchsatz über die Standzeit t_S variiert. Hierzu genügt es, die Schüttgutmasse pro Austragung $M_{S,D}$ für eine bestimmte, vorgegebene Austragszeit zu ermitteln. Obwohl dem Trocknerhersteller die Austragscharak-

teristik seines Austragssystems bekannt ist, wird dieser Wert üblicherweise vor der Inbetriebnahme jeder Trocknungsanlage gemessen.

Um die Nennleistung des Trockners $\dot{M}_{S,n}$ zu erreichen, muss die Anzahl der Austragungen (in der Praxis auch Abspeisungen genannt) pro Stunde der aktuellen Prozesszeit kontrolliert werden, die sich berechnet zu

$$N_{D,n} = \frac{\dot{M}_{S,n}}{M_{S,D}} \quad (\text{Gl. 22})$$

Nach Umstellen von Gleichung (21) ergibt sich damit die nominelle Standzeit aus

$$t_{S,n} = \frac{3600s}{N_{D,n}} \quad (\text{Gl. 23})$$

Bei gegebener Schüttgutmasse pro Austrag $M_{S,D}$ und variabler Standzeit t_S lässt sich der Massenstrom und damit die Trocknerleistung berechnen zu

$$\dot{M}_S = \frac{M_{S,D}}{t_S} \quad (\text{Gl. 24})$$

Gleichung (24) wird üblicherweise zur Steuerung des Getreidemassenstroms verwendet. Am Beispiel eines Industrietrockners mit einer Nennleistung von $\dot{M}_{S,n} = 30$ t/h für Weizen wurde der Schüttgutmassenstrom nach Gleichung (24) berechnet. Die Schüttgutmasse pro Austrag betrug $M_{S,D} = 500$ kg (Weizen, 14% w.b.). Die Ergebnisse sind in **Bild 32** dargestellt.

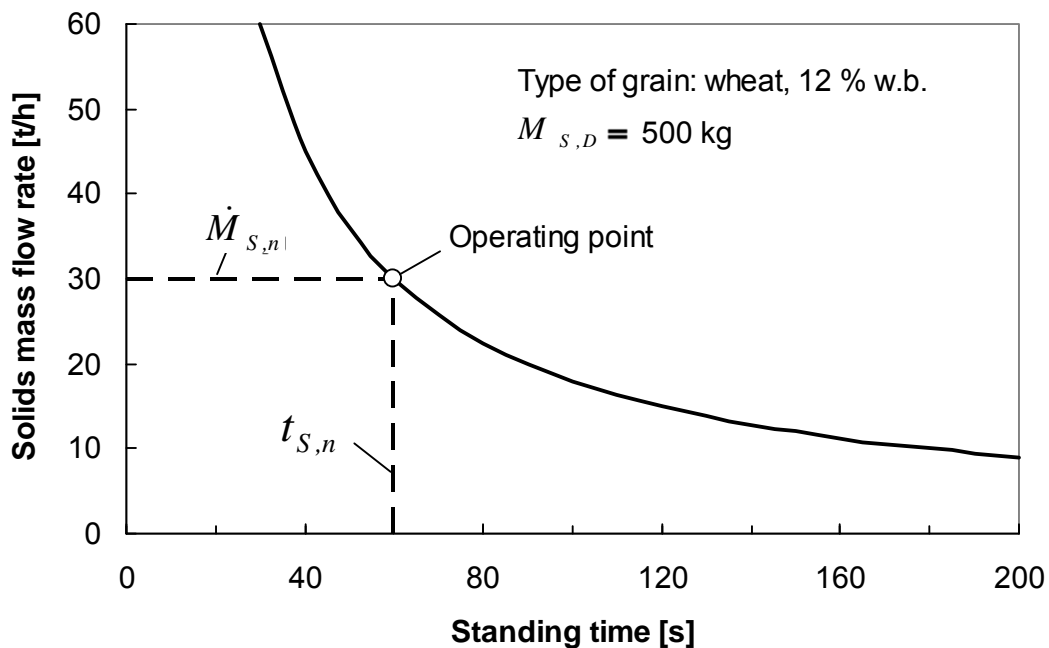


Bild 32: Schüttgutmassenstrom in Abhängigkeit von der Standzeit am Beispiel eines Industrietrockners für Weizen (14% w.b.).

Wie Gleichung (24) und **Bild 32** verdeutlichen, besteht ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Schüttgutmassenstrom und Standzeit, der für die Trocknerregelung nachteilig ist. Wenn der Trockner jedoch in einem schmalen Arbeitsbereich betrieben wird, kann der Kurvenverlauf um den Arbeitspunkt durch eine lineare Funktion approximiert werden.

Steuerung des Massenstroms am Versuchstrockner

Für die Versuche zur Getreidetrocknung und Partikelbewegung am ATB Dächer-schachtrockner wurde eine andere Strategie verfolgt. Unter Versuchsbedingungen war es nützlich, den Trockner bei relativ langen und konstanten Standzeiten zu fahren. Diese Vorgehensweise war notwendig, um zwischen zwei Austragungen bestimmte Messungen durchführen oder Proben entnehmen zu können, Sensoren zu wechseln etc. In diesem Falle wurde der Schüttgutmassenstrom über die Austragszeit gesteuert. Voraussetzung dazu war eine detaillierte Messung der Austragscharakteristik.

Bild 33 zeigt beispielhaft die gemessenen Austragscharakteristiken des ATB-Versuchstrockners für zwei unterschiedliche Weizenpartien mit 12,0% w.b. und 18,2% w.b. Gutfeuchte. Die zweite Charge war erntefrisches Getreide. Die Grafik verdeutlicht, dass beide Messreihen einen linearen Zusammenhang zwischen Schüttgutmasse und Austragszeit offenbaren. Bei dem trockenen Weizen (12% w.b.) wurden etwas höhere Austragsraten erzielt. Die Ursache liegt in der geringeren Reibung der trockenen Körner an den Trocknerwänden im Vergleich zum feuchteren Getreide.

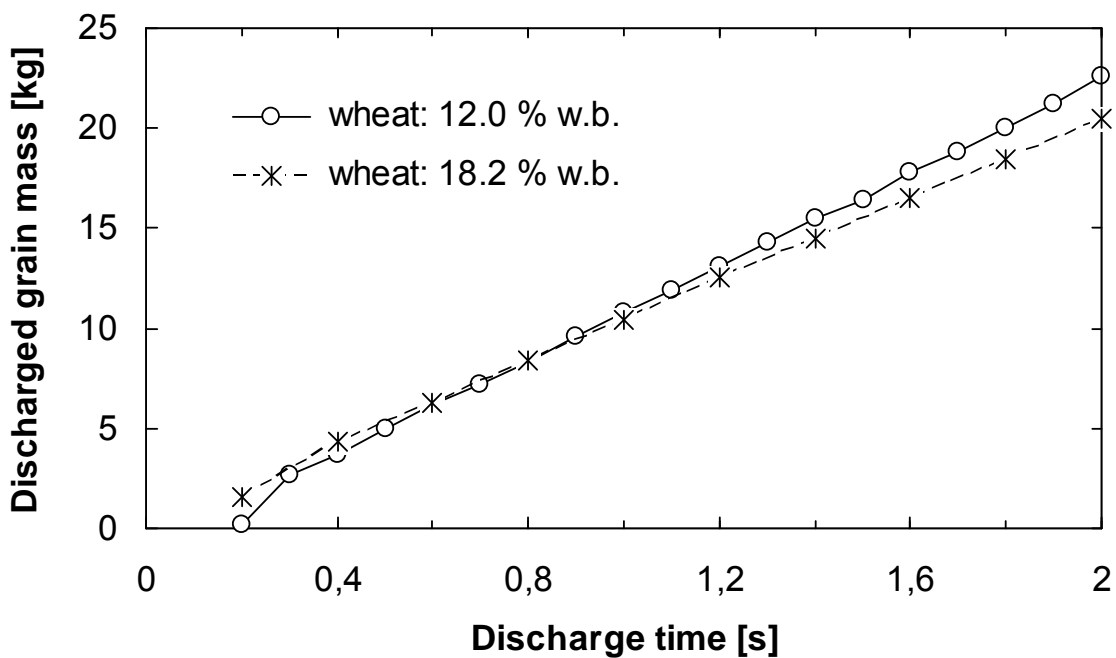


Bild 33: Austragscharakteristik des Versuchstrockners: Schüttgutmasse als Funktion der Austragszeit für zwei unterschiedliche Weizenpartien.

Anhand detaillierter Messungen der Austragscharakteristik im unteren Bereich der Austragszeit $0 < t_D < 400$ ms wurde abgeschätzt, dass der Schlitzbodenaustrag des Versuchstrockners bei etwa $t_D = 300$ ms erstmals vollständig geöffnet ist mit $t_w = 0$ entsprechend Fall 2 im **Bild 31**. Oberhalb dieses Wertes verlaufen die gemessenen Austragscharakteristiken streng linear, wie **Bild 33** zeigt.

Auf Basis der gemessenen Austragscharakteristik $M_s(t_D)$ lässt sich durch Anwendung der Gleichung (24) der Schüttgutmassenstrom berechnen zu

$$\dot{M}_s = \frac{M_s(t_D)}{t_s} \quad (\text{Gl. 25})$$

Am Beispiel des trockenen Weizens mit einer Gutfeuchte von 12% w.b. wurde folgende Beziehung für die Austragscharakteristik

$$M_s = 11.70 \cdot t_D - 0.9693 \quad (\text{Gl. 26})$$

durch lineare Regression der Messwerte im Bereich $700 \text{ ms} \leq t_D \leq 2.000 \text{ ms}$ ($R^2 = 0,9998$) ermittelt. Nach Einsetzen von Gleichung (26) in (25) folgt

$$\dot{M}_S = 11.70 \cdot \frac{t_D}{t_S} - \frac{0.9693}{t_S} \quad (\text{Gl. 27})$$

Gleichung (27) wurde zur Vorausberechnung des Schüttgutmassenstroms für Weizen (12% w.b.) angewendet. Bei konstanter Standzeit $t_S = \textit{konst.}$ liefert auch diese Beziehung einen linearen Zusammenhang.

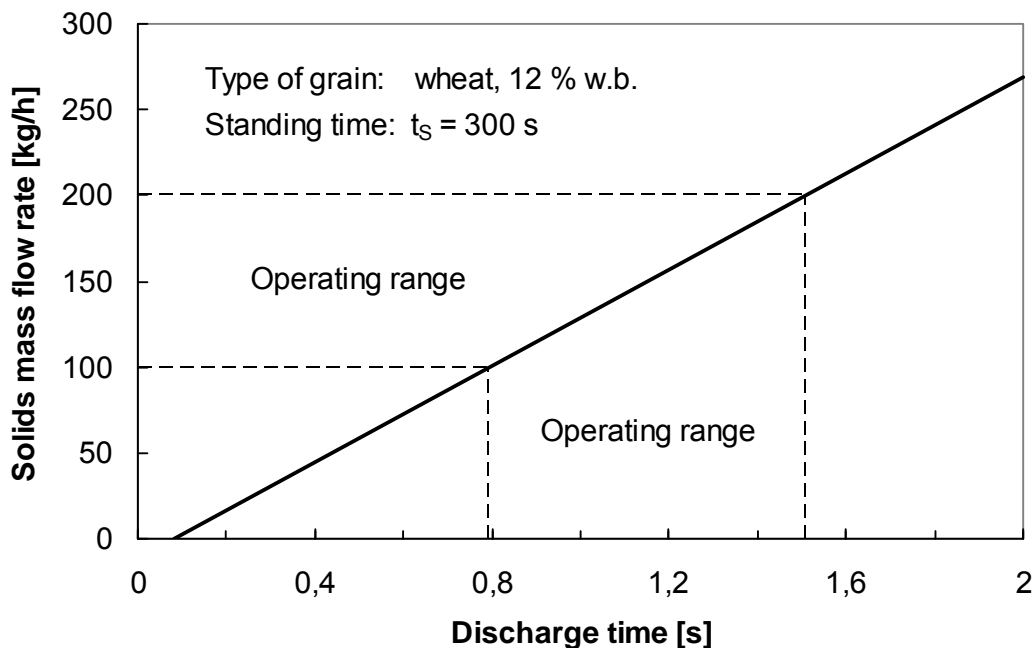


Bild 34: Schüttgutmassenstrom des Versuchstrockners in Abhängigkeit von der Austragszeit für Weizen (12% w.b.) bei einer Standzeit von 300 s.

Bild 34 veranschaulicht das Ergebnis. Bei einer fest eingestellten Standzeit von 300 s variierte der Betriebsbereich des Versuchstrockners zwischen 100-200 kg/h. Die Verwendung einer linearen Charakteristik in Abhängigkeit von der Austragszeit, wie im **Bild 34** gezeigt, wäre auch in der industriellen Praxis möglich und hätte entscheidende Vorteile für die Trocknerregelung im Gegensatz zur gängigen Praxis gemäß Gleichung (24), siehe **Bild 32**.

6.2.2 Grundlegende Gleichungen zur Partikelbewegung

Die Partikelbewegung in Dächerschachttrocknern wird beeinflusst durch die Apparategeometrie, Betriebsparameter und die physikalischen Eigenschaften der Schüttung. Die Apparategeometrie umfasst die Dimensionen des Trocknerschachtes, die Geometrie, Anordnung und Zuordnung der Luftkanäle sowie die Abmessungen der Austragsvorrichtung. Zu den Betriebsparametern zählen die Austragszeit und die Standzeit. Unter realen Bedingungen der Trocknung zählen dazu weitere Einflussgrößen wie die Trocknungstemperatur, der Luftvolumenstrom und die relative Zuluftfeuchte. Da hier der „kal-

te“ Partikelstrom betrachtet und untersucht wird, werden diese im Folgenden vernachlässigt.

Die relevanten Schüttguteigenschaften umfassen die Partikelform, Partikelgröße, Schüttdichte, physikalische Dichte, Reibungskoeffizienten Partikel-Partikel und Partikel-Wand sowie das Elastizitätsmodul. Eine wichtige Schüttguteigenschaft ist die Gutfeuchte, die sich im Verlauf der Trocknung ändert und ihrerseits die anderen Partikeleigenschaften beeinflusst. Nachfolgend werden Partikel konstanter Feuchte betrachtet.

Interrupted flow

Die Funktionsweise des Schlitzbodenaustrags und die Möglichkeiten zur Steuerung des Schüttgutmassenstroms für die praxisrelevante unterbrochene Betriebsweise (interrupted flow) wurden oben bereits beschrieben. Gemäß Gleichungen (20) und (21) berechnet sich die aktuelle Prozesszeit der Trocknung und damit der quasikontinuierlichen Schüttgutbewegung zu

$$t = N_D \cdot (t_R + t_D) \quad (\text{Gl. 28})$$

Der Schwerkraft folgend, bewegen sich die Getreidekörner überwiegend in vertikaler Richtung durch den Trocknerschacht. Die vertikale Geschwindigkeit eines Partikels an einer bestimmten Position ergibt sich zu

$$v_P = \frac{y}{t} \quad (\text{Gl. 29})$$

wobei y die zurückgelegte vertikale Distanz (**Bild 28b**) und t die dabei verstrichene Zeitspanne charakterisieren. Aus der Geschwindigkeitsverteilung über dem Apparatequerschnitt A_D lässt sich der Schüttgutmassenstrom berechnen zu

$$\dot{M}_S = \rho_b \cdot \int_A v_P \cdot dA \quad (\text{Gl. 30})$$

Für den Schüttgutmassenstrom im interrupted flow wurde folgende, für den Schlitzbodenaustrag gültige Beziehung hergeleitet (MELLMANN & TEODOROV 2010)

$$\dot{M}_{S,\text{int}} = \dot{M}_{S,\text{cont}} \cdot \frac{t_D}{t_S} + \frac{b}{t_S} \quad (\text{Gl. 31})$$

Der Term b in Gleichung (31) kennzeichnet einen Korrekturfaktor, der das Öffnen und Schließen der Austragsvorrichtung berücksichtigt, wodurch der Massenstrom geringfügig-

gig reduziert wird ($b < 0$). Gleichung (31) verdeutlicht, dass der Schüttgutmassenstrom im interrupted flow $\dot{M}_{S,int}$ einen Bruchteil des maximalen Massenstroms im continuous flow $\dot{M}_{S,cont}$ ausmacht. Deren Verhältnis $\dot{M}_{S,int} / \dot{M}_{S,cont}$ entspricht etwa dem der aktuellen Prozesszeiten nach Gleichung (37). In Abhängigkeit von der Art der Ansteuerung des Austragssystems kann der Schüttgutmassenstrom alternativ auch auf Basis experimenteller Befunde gemäß Gleichungen (24) oder (25) ermittelt werden.

Eine erprobte und vielfach angewendete Methode zur Untersuchung von Strömungsvorgängen in verfahrenstechnischen Apparaten ist die Verweilzeitanalyse, bei der unterschiedliche Tracertechniken zum Einsatz kommen. Aus der gemessenen Verweilzeitverteilung (Residence time distribution = RTD) lässt sich die mittlere Verweilzeit berechnen. Aus der Analyse der Verweilzeitverteilungen, die mit geeigneter Tracertechnik an unterschiedlichen Positionen im Apparat ermittelt werden können, lassen sich z.B. Rückschlüsse auf Strömungshindernisse ziehen.

Bezogen auf den Schüttgutfluss im Dächerschachttrockner ist die Verweilzeitverteilung und damit die mittlere Verweilzeit am Trockneraustrag T_m von besonderer Bedeutung, da diese unter optimalen Trocknungsbedingungen gleich der erforderlichen Trocknungsdauer sein sollte. Alternativ kann auch die mittlere hydrodynamische Verweilzeit

$$T_m = \frac{M_H}{\dot{M}_S} \quad (\text{Gl. 32})$$

gemessen werden, die das Verhältnis aus Schüttgutmasse im Apparat (hold-up) zum Massenstrom unter stationären Bedingungen kennzeichnet.

Aus der mittleren Verweilzeit lässt sich die mittlere hydrodynamische Partikelgeschwindigkeit bestimmen zu

$$\bar{v}_P = \frac{l_{PF}}{T_m} \quad (\text{Gl. 33})$$

In Gleichung (33) kennzeichnet l_{PF} die mittlere vertikale Weglänge, die die Partikel im Trockner zurücklegen. Im Verweilzeitexperiment am Dächerschachttrockner entspricht diese der Trocknerhöhe $l_{PF} = H$, wenn die Tracerpartikel am Trocknereintrag aufgegeben werden. Schließlich ist auch die Massenstromdichte

$$\dot{m}_S = \frac{\dot{M}_S}{A_{D,h}} \quad (\text{Gl. 34})$$

ein wichtiges Kriterium zur Validierung von Strömungsmodellen, worin $A_{D,h}$ die vom Schüttgut durchströmte Trocknerquerschnittsfläche charakterisiert.

Continuous flow

Der kontinuierliche Schüttgutfluss ist ein Sonderfall des unterbrochenen Betriebs, bei dem die Austragszeit unendlich ist, das heißt die Austragsvorrichtung ist ständig geöffnet und das Schüttgut kann ungehindert und kontinuierlich ausfließen. In diesem Modus lässt sich die Partikelbewegung bevorzugt untersuchen, da sie nur noch von der Apparategeometrie und den Partikeleigenschaften abhängt. In diesem Fall gilt

$$N_D = 1 \quad \text{und} \quad t_R = 0 \quad (\text{Gl. 35})$$

Gemäß Gleichung (28) ist die aktuelle Prozesszeit definiert als

$$t = t_D \quad (\text{Gl. 36})$$

Dies bedeutet, dass die aktuelle Zeit der Partikelbewegung im continuous flow nur ein Bruchteil der aktuellen Zeit im interrupted flow ist

$$\frac{t_{cont}}{t_{int}} = \frac{t_D}{t_R + t_D} = \frac{t_D}{t_S} \quad (\text{Gl. 37})$$

Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die Partikelgeschwindigkeit im continuous flow das Mehrfache des Wertes für den interrupted flow beträgt, der nach Gleichung (29) berechnet wird.

Basierend auf diesen Erkenntnissen wird angenommen, dass die mittleren Verweilzeiten der Partikel in beiden Betriebsarten im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die aktuellen Zeiten nach Gleichung (37) zu

$$T_{m,cont} = T_{m,int} \cdot \frac{t_D}{t_S} \quad (\text{Gl. 38})$$

Wie in (MELLMANN & TEODOROV 2010) gezeigt werden konnte, lässt sich der Schüttgutmassenstrom am Trockneraustrag für den continuous flow in Analogie zum Siloausfluss überschlägig ermitteln zu

$$\dot{M}_{S,cont} = 1.03 \cdot \rho_b \cdot \sqrt{g} \cdot N_{DS} \cdot (L - k \cdot \delta) \cdot (w - k \cdot \delta)^{1.5} \cdot (\tan \Theta)^{-0.35} \quad (\text{Gl. 39})$$

Gleichung (39) wurde verwendet, um den (maximalen) Schüttgutmassenstrom am ATB-Dächerschachttrockner zu berechnen. Für Weizen mit 18,2% w.b. Feuchte (Schüttdichte 783 kg/m³) wurde ein Wert von $\dot{M}_{S,cont} = 11,69$ kg/s ermittelt, der gemessene Wert liegt im Vergleich dazu bei 11,97 kg/s.

6.2.3 DEM-Simulation der Partikelbewegung

Die Diskrete Elemente Methode (DEM) wurde ursprünglich von CUNDALL (1971) zur Analyse der Bewegung von Gebirgsformationen entwickelt und später von CUNDALL & STRACK (1979) auf Böden und Lockergestein angewendet. DEM-Simulationen basieren auf Kräftebilanzen mit einfachen Modellen für die interpartikulären Kräfte. Die diskrete Modellierung der Partikelbewegung erfolgt auf der Grundlage der Newton'schen Gesetze (ITASCA 2004).

Tabelle 3: Dimensionen der Trockner und Tracerpartikelschicht in Simulation und Experiment.

parameter	symbol	unit	simulated dryer	test dryer	ratiosim./exp.
total height	H	m	0.865	2.455	
width	W_D	m	0.3	0.6	0.5
depth	D	m	0.0042 (d_P)	0.4	0.0105
number of air ducts	N_A	-	3	26	
length of flow path	l_{PF}	m	0.505	2.10	0.24
cross-sectional area (vertical)	$A_{D,v}$	m ²	0.1195	0.9713	0.123
hold-up volume	V_H	m ³	$5.02 \cdot 10^{-4}$	0.39	
number of tracer particles	N_{TP}	-	400	2400	
tracer layer height	h_{Tr}	m	0.02	0.02	
tracer layer depth	d_{Tr}	m	0.0042 (d_P)	0.01	

Tabelle 4: Partikeleigenschaften von Weizen und verwendete Modellparameter.

Characteristic / parameter	symbol	unit	value	reference
mean particle diameter particle shape: spherical	d_p	m	0.0042	
particle density	ρ_p	kg·m ⁻³	1300	SOKHANSANJ & LANG (1996)
gravitational acceleration	g	m·s ⁻²	9.81	
Particle friction coefficient	μ_p		0.433	MOHSENIN (1970)
wall friction coefficient	μ_w		0.364	KUNIBERT (1983)
modulus of elasticity	E	N·m ⁻²	$3.31 \cdot 10^9$	MOHSENIN (1970)
normal stiffness	k_n	N·m ⁻¹	$1.83 \cdot 10^5$	
shear stiffness	k_s	N·m ⁻¹	$1.83 \cdot 10^5$	
time step	Δt_{st}	s	$4.508 \cdot 10^{-6}$	
local damping coefficient	l_d		0.0	
viscous damping coefficient, normal	v_n		0.9	
viscous damping coefficient, shear	v_s		0.9	
number of particles generated	N_p		39,000	

Zweidimensionales DEM-Modell

Zur Berechnung der Schüttgutbewegung im Dächerschachttrockner wurde im Rahmen des vorliegenden Projektes ein zweidimensionales DEM-Simulationsmodell entwickelt (IROBA 2008). Als Simulationswerkzeug wurde dazu die kommerzielle Software PFC-2D (ITASCA 2004) verwendet. Die DEM ist ein numerisches Berechnungsverfahren für die Partikelbewegung mit einem expliziten Zeitschritt-Integrationsverfahren, das geeignete Anfangs- und Randbedingungen erfordert, siehe **Tabellen 3** und **4**. Die Berechnung in PFC-2D erfolgt durch wiederholte Anwendung des Bewegungsgesetzes auf jede Partikel, dem Kraft-Weg-Gesetz auf jeden Kontakt und einem ständigen Update der Positionen. Im Verlauf der Simulation werden Kontakte, die zwischen zwei Partikeln oder zwischen Partikel und Wand existieren, automatisch generiert bzw. unterbrochen. Die vorherrschenden Gesetze sind daher das zweite Newton'sche Gesetz der Bewegung und das Kraft-Weg-Gesetz. Die angewendeten Bewegungsgleichungen ergeben ein System von Differentialgleichungen, die detailliert in (IROBA *et al.* 2010) beschrieben werden.

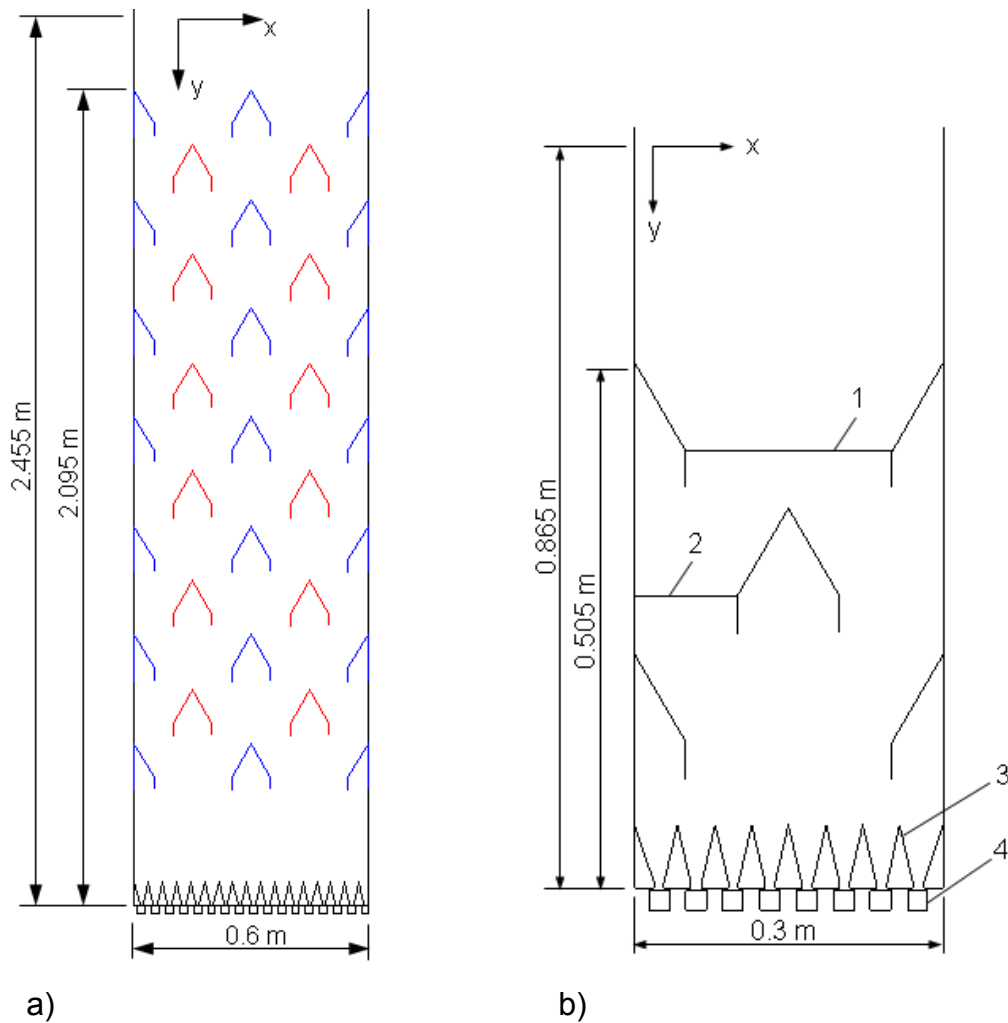


Bild 35: Schemata des ATB-Versuchstrockners (a) und des simulierten Trockners (b). 1, 2: Schichten in denen die Partikelgeschwindigkeit ermittelt wurde. 3, 4: Feststehende und bewegte Teile des Schlitzbodenaustrags.

Der simulierte Trockner und der ATB-Versuchstrockner sind schematisch in den **Bildern 35a** und **b** dargestellt, deren Abmessungen wurden in **Tabelle 3** zusammengefasst. Die Partikeleigenschaften des verwendeten Versuchsgutes Weizen sind in **Tabelle 4** aufgeführt. Der Partikeldurchmesser und die Schüttdichte wurden durch eigene Messungen bestimmt, die anderen Eigenschaften wurden Literaturangaben entnommen (SOKHANSANJ & LANG 1996, MOHSEIN 1970, KUNIBERT 1983). Der Wert von $d_p = 4,2$ mm entspricht dem mittleren volumenäquivalenten Kugeldurchmesser, der aus einer Vielzahl von Einzelmessungen an Weizenkörnern ermittelt wurde. Dagegen ist die tatsächliche Partikelform der Weizenkörner ellipsoid, die jedoch schwierig zu modellieren ist. In der Simulation wird daher die Kugelform angenommen. Im vorliegenden Modell wird ein einfaches, lineares Kontaktmodell zugrunde gelegt. Der Korndurchmesser ist groß genug, so dass van-der Waals Kräfte vernachlässigt werden können. Folglich können die Normal- und die Schersteifigkeit k_n und k_s gleichgesetzt werden. Deren Wert berechnet sich zu

$$k_n = k_s = E \cdot A_p / d_p \quad (\text{Gl. 40})$$

wobei E das Elastizitätsmodul und A_p die Querschnittsfläche eines Korns charakterisieren. Folgende Annahmen liegen dem Modell zugrunde:

1. Die Geometrie des Trockners ist konstant über der Tiefe, folglich wird ein zweidimensionales Modell verwendet.
2. Die simulierte Trocknergeometrie umfasst die halbe Breite des Versuchstrockners.
3. Die Strömungsweglänge in der Simulation entspricht etwa $\frac{1}{4}$ der Weglänge im Experiment, siehe **Tabelle 3** und **Bild 35**.
4. Das einzelne Getreidekorn wird als kugelförmige Partikel modelliert.
5. Der continuous flow wird betrachtet.
6. Das lineare Kontaktmodell wird angewendet.
7. Luftströmung wird vernachlässigt.

Um Rechenzeit zu sparen, wurde nur ein Teil der realen Trocknergeometrie modelliert. Der simulierte Trockner umfasst einen vollen Luftkanal in der Mitte sowie vier umliegende halbe Luftkanäle, siehe **Bild 35b**. Das simulierte Gebiet wurde am unteren Ende des Trockners angeordnet, um das Austragssystem einzubeziehen. Die Dimensionen der Luftkanäle und des Austrags entsprechen denen des Versuchstrockners.

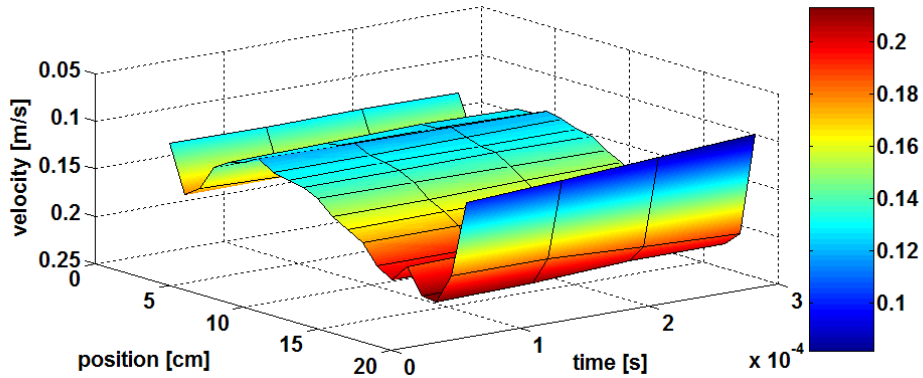
Mit Hilfe des DEM-Modells wurden im Einzelnen

- Partikelgeschwindigkeitsverteilungen,
- die Verweilzeitverteilung am Trockneraustrag sowie
- Partikelbahnen im Trockner

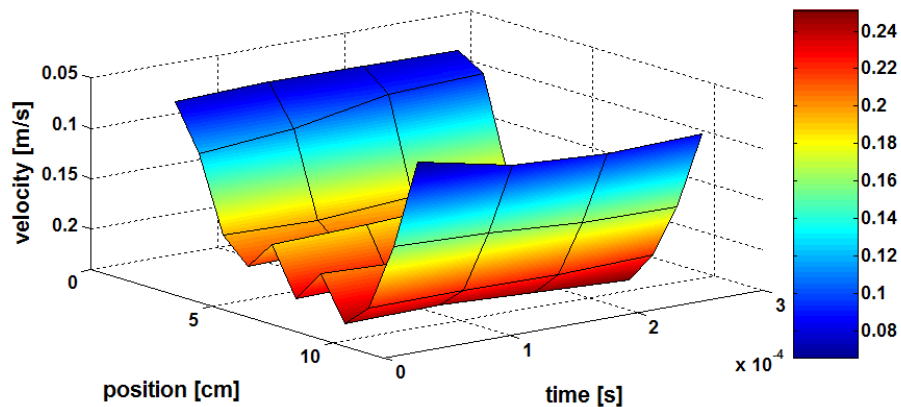
berechnet. Die Ergebnisse der Simulationen wurden unter anderen in (IROBA *et al.* 2009, 2010, MELLMANN *et al.* 2010b) veröffentlicht. Zu den Details der Programmierung und der DEM-Simulation, siehe (IROBA *et al.* 2010).

Partikelgeschwindigkeitsverteilung

Bild 36 zeigt die Simulationsergebnisse zur Partikelgeschwindigkeitsverteilung am Beispiel der Schichten 1 und 2 in der Mitte bzw. an der linken Seitenwand des Trockners (**Bild 35b**). Wie die Verläufe der vertikalen Geschwindigkeitskomponente zeigen, hat die Reibung an den Wänden und Luftkanälen einen entscheidenden Einfluss auf das Bewegungsverhalten.



a)



b)

Bild 36: DEM-Simulation: Berechnete Partikelgeschwindigkeitsverteilungen: a) Schicht 1 (Mitte). b) Schicht 2 (links), siehe **Bild 35b**.

Die Schüttgutströmung in der Mitte dieser Abschnitte ist jeweils am größten, während die Geschwindigkeitsverteilung zu den Seiten hin deutlich abfällt. **Bild 36a** zeigt die Geschwindigkeitsverteilung in der Schicht 1 in Trocknermitte (**Bild 35b**). Diese verdeutlicht die Wirkung des vollen zentralen Luftkanals, durch den die Strömungsverteilung in der Mitte oberhalb der Dachspitze etwas abgeflacht ist. Im **Bild 36b** ist die Geschwindigkeitsverteilung in Schicht 2 zwischen der linken Trocknerwand und dem vollen Luftkanal dargestellt. In dieser Schicht sind die Geschwindigkeitsunterschiede sehr ausgeprägt. Aus diesen Ergebnissen wird bereits ersichtlich, dass erhebliche Unterschiede in den Verweilzeiten einzelner Getreidekörner zu erwarten sind.

Verweilzeitverteilung und Partikelbahnen

Die Unterschiede der Partikelbewegung zwischen den wandnahen Regionen und der Trocknermitte wurden durch Simulation der Verweilzeitverteilung eingehender unter-

sucht. Hierzu wurden im DEM-Modell - in Analogie zum Verweilzeitexperiment - Tracerpartikel simuliert und deren Bewegung durch den Trockner durch Aufzeichnung der Partikelbahnen verfolgt. Wie **Bild 37a** zeigt, wurde zu Beginn der Simulation eine horizontale Schicht gelb gefärbter kugelförmiger Partikel ($N_{TP} = 400$) am oberen Ende des Trockners aufgegeben. Eine Momentaufnahme der Partikelbewegung während der Berechnung veranschaulicht **Bild 37b**. Sie macht deutlich, wie stark die axiale (vertikale) Entmischung von statten geht und signalisiert bereits eine erhebliche Verzögerung der Partikelbewegung an den Seitenwänden. Mit Hilfe der Software wurden die Farbpartikel am Trockneraustrag gezählt. Wie im Experiment unter stationären Bedingungen, wurde auch in der Simulation der Trockner ständig von oben mit Material nachgefüllt.

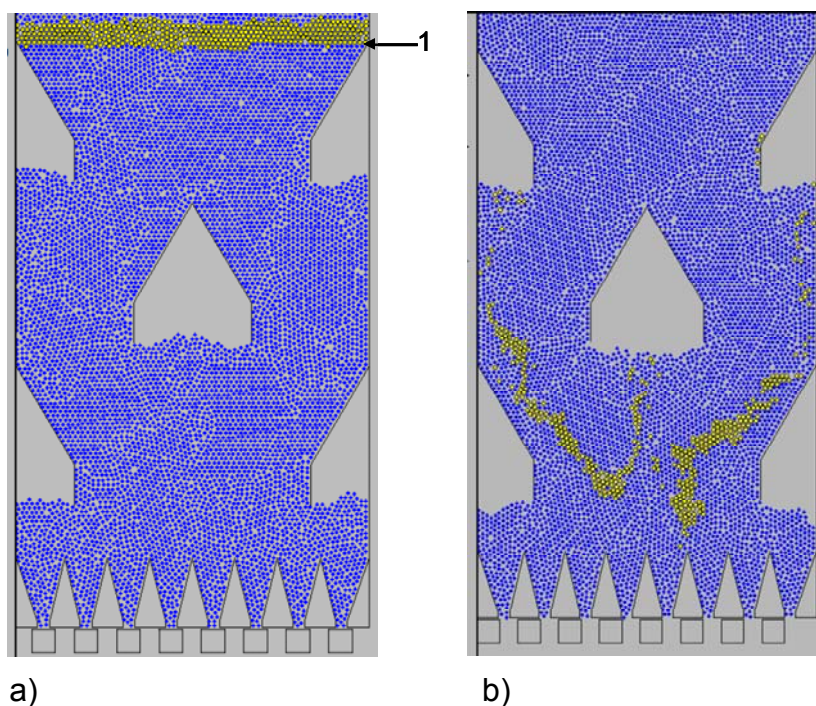


Bild 37: DEM-Simulation der Verweilzeitverteilung: a) Tracerpartikelschicht zu Beginn (1 = Startposition). b) Entmischung im Verlauf der Simulation.

Bild 31 zeigt das Ergebnis der simulierten Verweilzeitverteilung. Nach Ablauf der Durchbruchzeit des ersten Tracerteilchens bei etwa 75% der mittleren Verweilzeit ($t_B = 2,25$ s) steigt die Kurve steil an und durchläuft schnell ein Maximum. Dieser Bereich kennzeichnet den Haupt-Schüttgutstrom in der Mitte des Trockners. Danach flacht der Kurvenverlauf ab und es folgt ein langer, ausgeprägter „Schwanz“ der Verweilzeitverteilung, der durch den an den Seitenwänden abgebremsten Gutstrom verursacht wird. Die mittlere Verweilzeit betrug $T_m = 2,97$ s.

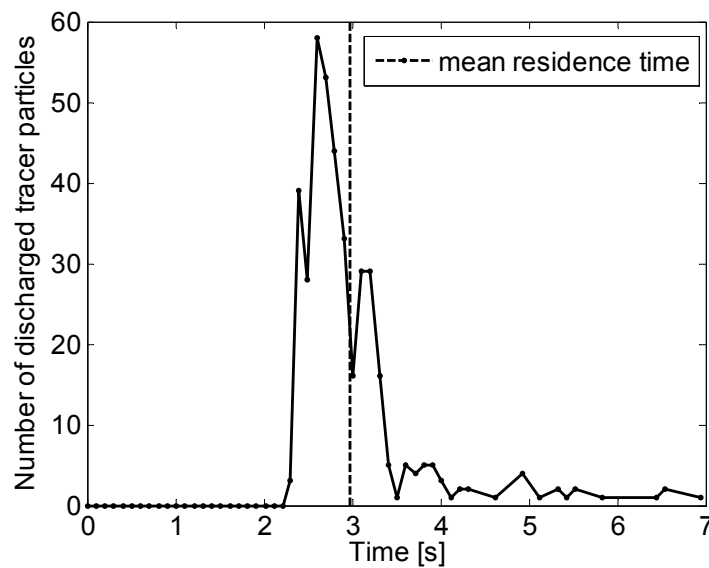


Bild 38: DEM-Simulation: berechneter Verlauf der Verweilzeitverteilung.

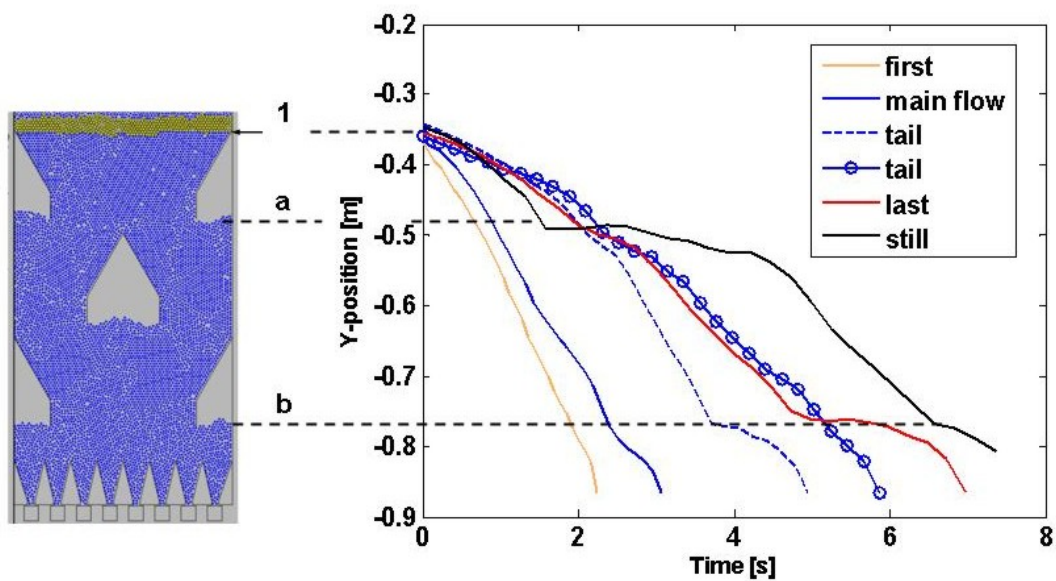


Bild 39: DEM-Simulation: Analyse der Partikeltrajektorien: 1 – Startposition der Tracerpartikel. a, b – Strömungshindernisse (halbe Luftkanäle).

Die Ergebnisse der Simulation wurden auch genutzt, um die Partikelbahnen im Trockner zu analysieren. **Bild 39** zeigt die Ergebnisse dieser Analyse. In diesem Diagramm ist die vertikale Position der Partikel über der Zeit aufgetragen. Zur Veranschaulichung markanter Punkte und Strömungshindernisse im Trockner ist links neben dem Diagramm das Schema des simulierten Trockners dargestellt. Die Position 1 kennzeichnet den Ausgangspunkt der Farbpartikel. Die gelb markierte Partikelbahn kennzeichnet das erste Tracerteilchen, das den Trockner am Austrag verlassen hat. Die nächstfolgende, blaue Kurve beschreibt eine Partikelbahn aus dem Hauptstrom in der Mitte des Trock-

ners, der nahezu ungehindert den Apparat passieren kann. Die übrigen Partikelbahnen gehören bereits zum „Schwanz“ der Verweilzeitverteilung (**Bild 38**). Wie die Grafik sehr deutlich zeigt, durchlaufen diese Partikel zwei markante Strömungshindernisse: die halben Luftkanäle an den Seitenwänden (Positionen a und b, **Bild 39**). Die gestrichelten Linien weisen auf die Unterkante dieser Dächer. Das Volumen unterhalb dieser halben Luftkanäle stellt strömungstechnisch eine Totzone dar: hier verweilen die Partikel extrem lange, was auch experimentell nachgewiesen werden konnte. Die schwarz markierte Partikelbahn (rechts außen) kennzeichnet eine Farbpartikel, die den Trockner am Ende der Simulation noch nicht verlassen hatte.

Auf der Grundlage der Verweilzeit- und Partikelbahnanalysen in Verbindung mit den ermittelten Geschwindigkeitsverteilungen konnten erhebliche Ungleichverteilungen in der Schüttgutbewegung im Dächerschachttrockner nachgewiesen und Strömungshindernisse identifiziert werden.

6.2.4 Experimentelle Untersuchungen und Modellvalidierung

Die Versuche zur Partikelbewegung wurden an der halbtechnischen Versuchsanlage des ATB durchgeführt (**Bild 28**). Die Anlage besteht aus zwei parallel angeordneten, baugleichen Trocknerschächten mit einer rechnergestützten Messwerterfassung. Ein Trocknerschacht (rechts, wärmeisoliert) wird für Trocknungsversuche verwendet, der andere dient der Untersuchung der Schüttgutbewegung. Dieser Trocknerschacht ist zur Visualisierung der Partikelbewegung mit einer transparenten Plexiglaswand ausgerüstet.

Im Rahmen des Projektes wurde die Versuchsanlage um einen Elevator zur Beschickung des Trockners erweitert. Zur variablen Anordnung und Zuordnung der Luftkanäle für Zuluft bzw. Abluft wurde die komplette Luftführung modifiziert, die Form und Dimensionen der Kanäle wurde beibehalten. Die Anlage wurde strömungs- und wärmetechnisch verbessert, indem die Zuluft- und Abluftschächte strömungstechnisch günstig gestaltet und der Trockner mit einer verstärkten Wärmeisolierung beschichtet wurde. Der Trocknerschacht ist 2,455 m hoch, 0,6 m breit und 0,4 m tief (**Bild 28b**) und ist mit insgesamt 26 Zu- und Abluftkanälen bestückt, die horizontal angeordnet sind und über der Tiefe einen konstanten Querschnitt aufweisen. Ein Schüttguttrichter am Trocknereinfluss, der mit Hilfe des Elevators befüllt wird, dient als Vorratsspeicher für das Feuchtgetreide. Am unteren Ende des Trockners ist ein pneumatisch betriebener Schlitzbodenausstrag installiert, dessen prinzipieller Aufbau in **Bild 29** dargestellt ist. Als Versuchsgut wurde Weizen verwendet (**Tabelle 4**).

Partikelgeschwindigkeitsverteilung

Zur Untersuchung des Bewegungsverhaltens wurden Verteilungen der vertikalen Partikelgeschwindigkeit gemessen. Zum Vergleich mit den Simulationsergebnissen wurden

verschiedene Kornschichten im unteren Teil des Trocknerschachtes (ca. 1,8 m vom Trocknereinlauf entfernt) ausgewertet, siehe **Bild 40**. Diese Trocknersektion befindet sich oberhalb der Austragsvorrichtung.

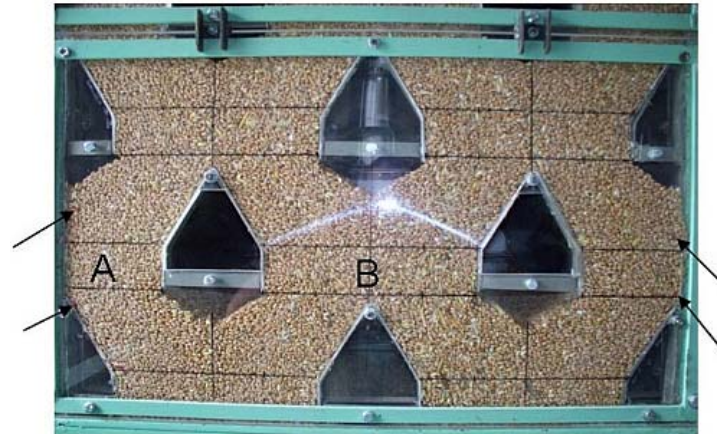
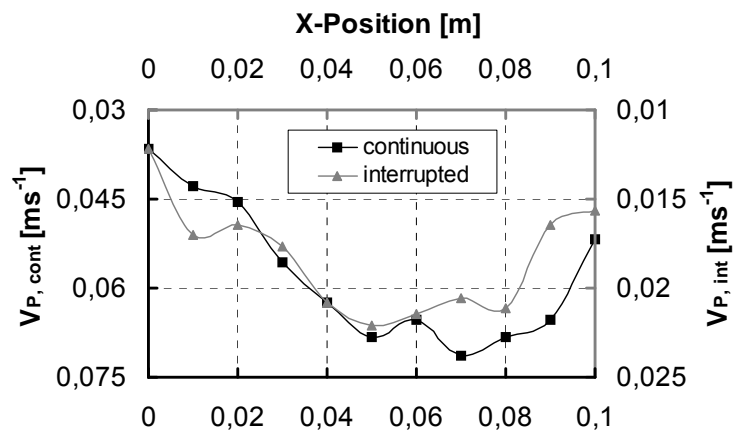
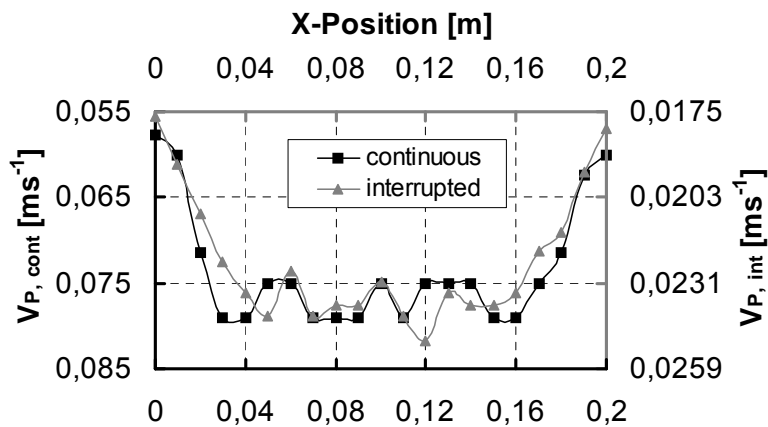


Bild 40: Schichten im Versuchstrockner, in denen die Partikelgeschwindigkeit gemessen wurde: A – Schicht 2, links. B – Schicht 2, Mitte. Die Pfeile zeigen rote Farbpartikel im Verweilzeitexperiment.



a)



b)

Bild 41: Gemessene Partikelgeschwindigkeitsverteilungen im interrupted bzw. continuous flow: a) Schicht 2A, links. b) Schicht 2B, Mitte.

Die Partikelgeschwindigkeiten wurden in den Schichten 2A (links, 0,1 m breit) und 2B (Mitte, 0,2 m breit) bestimmt, die zwischen den vertikalen Wänden des Trockners bzw. der Luftkanäle liegen. Die Schichten mit einer Höhe von $\Delta y = 0.05$ m wurden in horizontaler Richtung in Abschnitte der Länge $\Delta x = 0.01$ m unterteilt. Die Geschwindigkeitsmessungen wurden sowohl im interrupted als auch im continuous flow Modus durchgeführt. Zur Messung der Geschwindigkeitsprofile wurde eine digitale Videokamera eingesetzt. Die Videos wurden mit der Bildbearbeitungs-Software Adobe Premiere (version 6.5) ausgewertet. Zu den Details der Auswertung der Messreihen sei auf IROBA *et al.* (2010) verwiesen.

Die Ergebnisse ausgewählter Messreihen werden im **Bild 41** gezeigt. Die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen verdeutlichen, dass das Bewegungsverhalten in beiden Betriebsarten interrupted und continuous flow prinzipiell ähnlich ist. Die höchsten Geschwindigkeiten wurden zwischen den Luftkanälen in der Mitte des Trockners (**Bild 41b**) gemessen, die niedrigsten Werte erwartungsgemäß an der Trocknerwand. Um einen qualitativen Vergleich der Geschwindigkeitsprofile zu ermöglichen, wurden die Messwerte für beide Betriebsarten über separate Ordinaten aufgetragen. Aus der Geschwindigkeitsverteilung $v_p(x)$ lässt sich die mittlere Partikelgeschwindigkeit in der Schicht \bar{v}_p berechnen zu

$$\bar{v}_p = \frac{1}{W} \cdot \int_W v_p(x) \cdot dx \quad , \quad (\text{Gl. 41})$$

In Gleichung (41) kennzeichnet W die Breite der Schicht (W_{2A} : Schicht 2A, W_{2B} : Schicht 2B, **Bild 40**). Für die Schicht 2A betragen die mittleren Geschwindigkeiten für interrupted und continuous flow nach Gleichung (41) $0,0187 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $0.059 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Wie der Vergleich dieser beiden Werte zeigt, weichen diese etwa um den Faktor 3,2 voneinander ab. Dieser Wert stimmt sehr gut überein mit dem Verhältnis der aktuellen Zeiten ($t_D = 0,3 \text{ s}$, $t_R = 0,7 \text{ s}$) gemäß Gleichung (37). Aus dem Vergleich der Beziehungen (29) und (37) folgt

$$\frac{\bar{v}_{p,cont}}{\bar{v}_{p,int}} = \frac{t_{int}}{t_{cont}} = \frac{t_R + t_D}{t_D} = \frac{1.0s}{0.3s} = 3.33 \quad (\text{Gl. 42})$$

Darüber hinaus wird die Partikelgeschwindigkeit durch die Reibungsverhältnisse an den Wänden beeinflusst, die unterschiedlich sind zwischen interrupted und continuous flow. Dies betrifft auch die transparente Plexiglaswand, an der die Geschwindigkeitsmessungen durchgeführt wurden. Beim continuous flow ist der Massenstrom um ein Vielfaches höher mit entsprechend geringeren Reibungseffekten als beim interrupted flow. Umgekehrt ist der Einfluss der Reibung beim interrupted flow größer, siehe auch Kocsis *et al.*

(2008b). Durch das periodische Öffnen und Schließen des Austrags erfolgt zudem insgesamt eine Abbremsung der Partikelbewegung gegenüber dem freien Ausfließen während des continuous flow Regimes.

Verweilzeitmessungen

Im Unterschied zur DEM-Simulation konnte der continuous flow im Verweilzeitexperiment nicht realisiert werden. Der freie Ausfluss des Getreides wäre aufgrund extrem großer Massenströme technisch nicht durchführbar, abgesehen von den erheblichen Einschränkungen bezüglich der Tracerpartikel-Dosierung und der Probenahme während des Versuchs zur Messung der Verweilzeitverteilung.

Aus dem Grunde wurden die Verweilzeitmessungen im interrupted flow Regime durchgeführt. Zur Auswertung der Messungen wurde nur die Austragszeit t_D als aktuelle Prozesszeit berücksichtigt unter der Annahme, dass während dieser Zeitintervalle der continuous flow jeweils voll ausgebildet war und der Einfluss der Öffnungs- und Schließzyklen des Austragssystems auf die Messergebnisse vernachlässigbar sind.

Als Tracertechnik wurden wiederum gefärbte Partikel verwendet. In diesem Falle wurde eine Weizenprobe mit roter Lebensmittelfarbe eingefärbt und getrocknet. Zu Beginn der Experimente wurde in der Nähe des Trocknereinlaufs jeweils eine horizontale Schicht aus Farbpartikeln aufgegeben. Die Bewegung und Entmischung dieser Schicht beim Durchlauf durch den Trockner wurden mit einer digitalen Videokamera aufgezeichnet. Die Einzelfotos im **Bild 42** zeigen beispielhaft die Farbpartikelschicht zu Beginn bzw. im Verlauf eines Experiments.

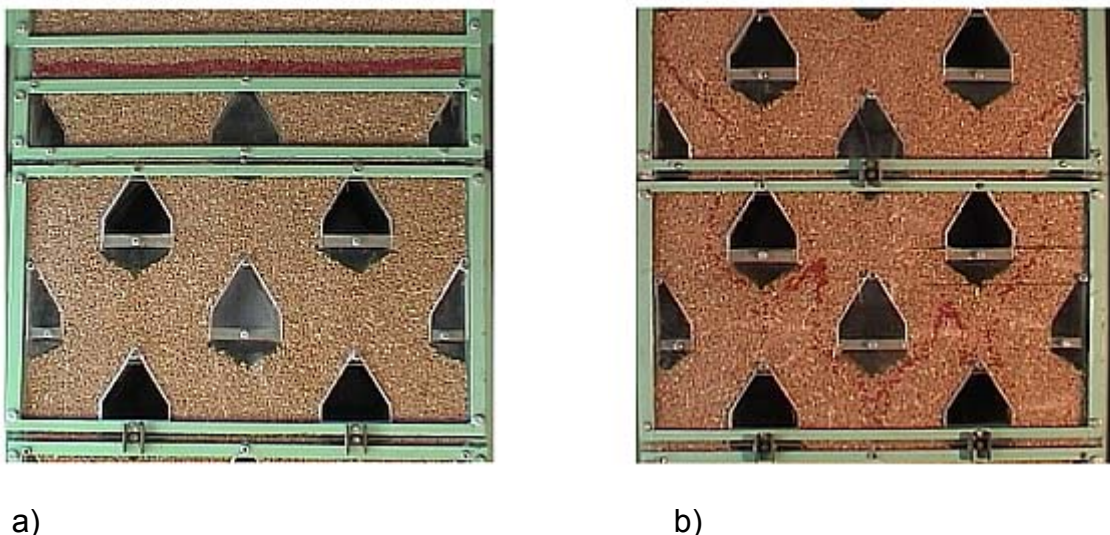


Bild 42: Schichten rot gefärbter Tracerpartikel im Verweilzeitexperiment: a) zu Beginn des Versuchs. b) Bewegungsverhalten der entmischten Farbpartikelschicht.

Bild 42a zeigt die Lage der Farbpartikelschicht vor Beginn des Versuchs. Diese wurde oberhalb der ersten Luftkanalreihe in einem Abstand von 0,355 m vom oberen Trocknerrand aufgegeben und anschließend vorsichtig mit Bettmaterial aufgefüllt. Um den Messaufwand zu begrenzen, wurde die Farbpartikelschicht ($N_{TP} = 2.400$, Breite 0,6 m, Höhe 0,02 m, Tiefe 0,01 m) mit begrenzter Partikelanzahl direkt an der Plexiglaswand positioniert.

Die Digital-Videokamera wurde vor dem Trockner zur Aufzeichnung der Partikelbewegung positioniert und mit dem Durchlauf der Farbpartikel entsprechend nachgeführt. Der Trockner wurde im interrupted flow Modus mit einer Austragszeit von 0,3 s und einer Ruhezeit von 0,7 s betrieben. Um den Versuchsablauf zu beschleunigen, wurden die ersten 75 Austräge in kurzer Folge in Schüben von 5-10 per Computersteuerung realisiert. Dadurch näherte sich die Farbpartikelschicht dem Trockneraustrag. Anschließend wurde auf Handbetrieb umgestellt und mit der Probenahme begonnen. Einzelne Austräge wurden dann per Mausclick am Computer durchgeführt. Jeder Austrag wurde komplett als Probe entnommen und dessen Masse bestimmt. Die Anzahl der Tracerpartikel pro Austrag $N_{TP,i}$ wurde per Handauszählung ermittelt. Das Zeitintervall der Auswertung betrug damit $\Delta t = t_D = 0,3$ s. Während des Versuchs wurde der Trockner kontinuierlich mit Material befüllt und die Füllhöhe nahezu konstant gehalten, um stationäre Bedingungen aufrechtzuerhalten. Zu weiteren Einzelheiten der Verweilzeitmessungen siehe (IROBA 2008, IROBA *et al.* 2009).

Nach Gleichung (28) wurde die aktuelle Prozesszeit t für den continuous flow berechnet zu

$$t = N_D \cdot t_D \quad (\text{Gl. 43})$$

Die Ruhezeit wurde jeweils vernachlässigt ($t_R = 0$). **Bild 42b** zeigt das typische Bewegungsverhalten der Schüttung nach einer Prozesszeit 16,5 s ($N_D = 55$ Austräge). Die Durchbruchzeit des ersten Tracerteilchens in diesem Verweilzeitexperiment wurde nach Ablauf von 81 Austrägen zu $t_B = 24,3$ s ermittelt. Der Versuch wurde fortgesetzt bis etwa 73% der Tracerpartikel den Trockner verlassen hatten. Dies war der Fall nach 48,6 s Prozesslaufzeit. Die reale Versuchszeit für diese insgesamt 162 Austräge betrug etwa 18 Stunden.

Aus der Verweilzeitverteilung lässt sich die mittlere Verweilzeit berechnen zu

$$T_m = \frac{\sum_{i=1}^n N_{TP,i} \cdot t_i \cdot \Delta t}{\sum_{i=1}^n N_{TP,i} \cdot \Delta t} \quad (\text{Gl. 44})$$

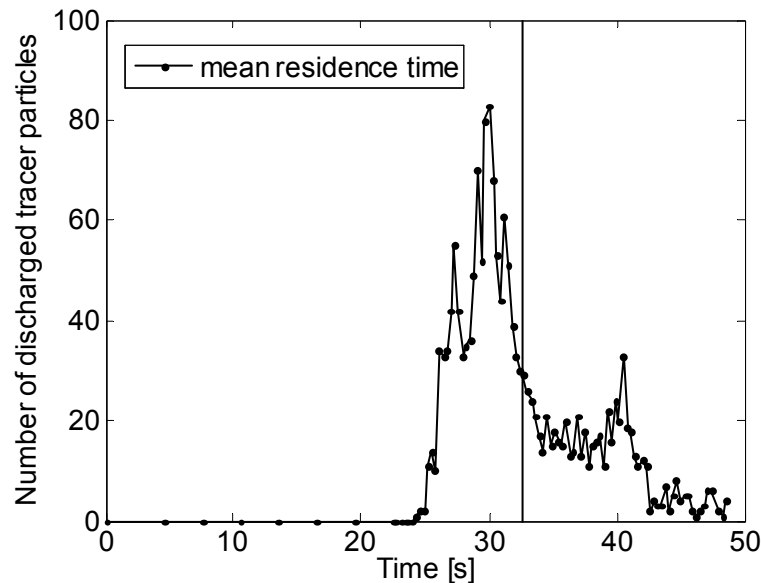


Bild 43: Gemessene Verweilzeitverteilung im ATB-Versuchstrocker.

Nach Gleichung (44) ergab sich die mittlere Verweilzeit für diesen Versuch zu $T_m = 32,6$ s. Dieser Wert beruht lediglich auf den 73% ausgetragenen Tracerpartikeln ($N_{TP} = 1.756$), deren zeitlicher Verlauf ausgewertet wurde. Die Ergebnisse sind in **Bild 43** dargestellt. Wie die Grafik zeigt, wurde nach etwa 30 s der Prozesslaufzeit das Maximum des Tracerpartikelstroms erreicht. Damit beträgt die mittlere Geschwindigkeit dieses Hauptstroms etwa 0,07 m/s, bei einer mittleren Strömungsweglänge im Versuchstrocker von $l_{PF} = 2,1$ m (**Tabelle 3**). Die Validität dieser Messungen wird bestätigt durch die gute Übereinstimmung der gemessenen mittleren Verweilzeit mit der mittleren hydrodynamischen Verweilzeit gemäß Gleichung (32), die sich bei einem Hold-up von $M_G = 304.2$ kg und einem mittleren stationären Schüttgutmassenstrom von 9,33 kg/s sich berechnet zu $T_m = 32,6$ s.

Die im Trockner verbliebenen 27% der Farbpartikel (644) wurden im Nachgang des Versuchs am Folgetag ausgetragen. Dazu wurde die Trocknerfüllung (ca. 400 kg) satzweise entleert. Es zeigte sich, dass die Partikelbahnen der restlichen Tracerteilchen ausschließlich an den Seitenwänden des Trockners lagen. Sogar in der letzten ausgetragenen Charge wurden noch Farbpartikel entdeckt.

Diese extreme Verzögerung der Partikelbewegung an den Seitenwänden infolge der Wirkung der halben Luftkanäle, die ein erhebliches Strömungshindernis darstellen, konnte erneut bestätigt werden. Damit besteht für Getreidesträhnen, die sich mit sehr langer Verweilzeit entlang der Trocknerseitenwände bewegen, die potenzielle Gefahr der Übertrocknung und der thermischen Kornschädigung. Der unnötige Wasserentzug verursacht zudem einen erhöhten Energieverbrauch und erhöhte Trocknungsenergiekosten. Bei zukünftigen Trocknerauslegungen sollte dies berücksichtigt werden.

Modellvalidierung - Vergleich mit experimentellen Ergebnissen

Die Validierung des Schüttguttransportmodells soll am Beispiel der berechneten und gemessenen Verweilzeitverteilungen demonstriert werden. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse kann erfolgen, indem deren Koordinaten dimensionslos gemacht werden (IROBA *et al.* 2010). Die dimensionslose Zeit der Partikelbewegung ergibt sich nach Division der aktuellen Prozesszeit durch die mittlere Verweilzeit T_m zu

$$\tau = \frac{t}{T_m} \quad (\text{Gl. 45})$$

Der dimensionslose Partikelstrom ausgetragener Tracerteilchen berechnet sich zu

$$\dot{N}_{Tr} = \frac{P_n}{\Delta\tau} = \frac{N_{TP,i} \cdot T_m}{N_{TP,t} \cdot \Delta t} \quad (\text{Gl. 46})$$

worin P_n die Wahrscheinlichkeit ausdrückt, mit der Tracerpartikel ausgetragen werden

$$P_n = \frac{N_{TP,i}}{N_{TP,t}} \quad (\text{Gl. 47})$$

Der Term $N_{TP,i}$ entspricht der Anzahl Tracerpartikel, die pro Zeiteinheit Δt den Trockner verlassen haben, und $N_{TP,t}$ der Gesamtanzahl ausgetragener Tracerteilchen. Das dimensionslose Zeitintervall ist definiert als

$$\Delta\tau = \frac{\Delta t}{T_m} \quad (\text{Gl. 48})$$

Bild 44 zeigt den Vergleich der beiden Verweilzeitverteilungen. Wie die Grafik verdeutlicht, besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Messung. Beide Verteilungen zeigen in gleicher Weise das charakteristische Bewegungsverhalten der Schüttung.

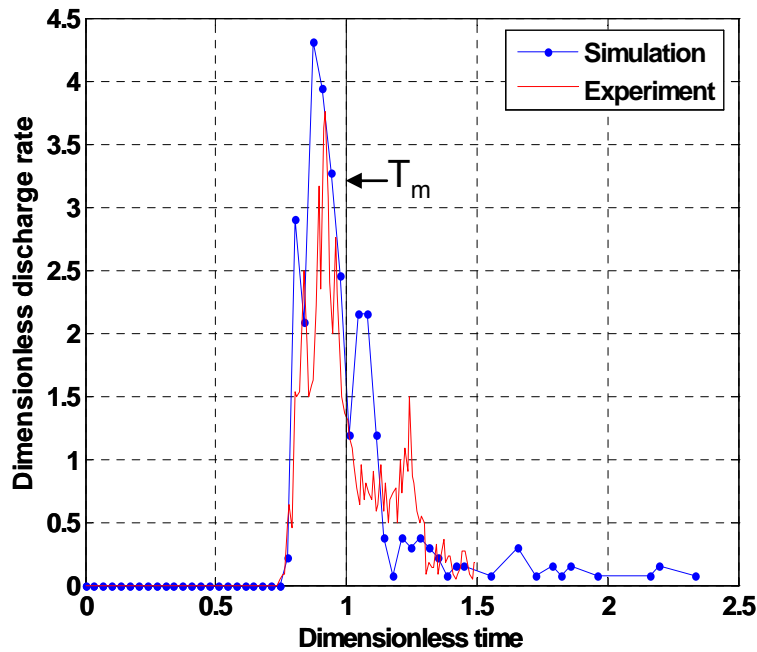


Bild 44: Vergleich zwischen berechneter und gemessener Verweilzeitverteilung (dimensionslose Darstellung).

Die dimensionslose Durchbruchzeit $\tau_B = t_B / T_m = 0,75$ ist gleich groß und der Hauptstrom der Tracerpartikel erfolgt mit $\tau = 0.75-1.2$ im selben Zeitintervall. Weiterhin zeigen beide Kurvenverläufe den gleichen, charakteristischen „Schwanz“ der Verweilzeitverteilung. Der „Schwanz“ der simulierten Verteilung ist länger, da 99% der Tracerpartikel am Ende der Simulation ausgetragen waren, während im Experiment nur 73% der Tracerpartikel den Trockner verlassen hatten. Wäre das Verweilzeitexperiment mit großem Zeitaufwand ausgedehnt worden, hätte der gemessene Kurvenverlauf im Bereich $\tau > 1,5$ ein ähnliches Aussehen.

Das Verhältnis der mittleren Verweilzeiten Simulation / Berechnung

$$\frac{T_{m,sim}}{T_{m,exp}} = 0.12 \tag{Gl. 49}$$

stimmt exakt überein mit dem entsprechenden Verhältnis der Trocknervolumina bzw. -querschnittsflächen, siehe **Tabelle 3**.

Wie der Vergleich Modell - Experiment gezeigt hat, wird das Bewegungsverhalten der Partikel in Dächerschachttrocknern mit dem entwickelten DEM-Modell adäquat berechnet. Zur Bestimmung der relevanten physikalischen Partikeleigenschaften sind jedoch noch weitergehende Untersuchungen notwendig. Auch wenn noch keine Übereinstimmung in den absoluten Werten der Partikelgeschwindigkeit erzielt wurde, kann das Modell zur Vorausberechnung der Schüttgutbewegung und Auslegung von Designelemen-

ten des Trockners angewendet werden. Damit werden Kosten für zeitaufwändige Versuche nach der Methode „trial and error“ im großtechnischen Maßstab eingespart.

6.2.5 Zusammenfassung

Zur Berechnung der Schüttgutbewegung in Dächerschachttrocknern wurde ein mathematisches Modell entwickelt, das für den überwiegend eingesetzten Schlitzbodenaustrag Gültigkeit besitzt. Ausgehend von der Funktionsweise dieses Austragsystems wurden Gleichungen für den praxisrelevanten, unterbrochenen Betrieb (interrupted flow) und den kontinuierlichen Betrieb (continuous flow) hergeleitet. Unter dem theoretisch möglichen, kontinuierlichen Betrieb des Schlitzbodenaustrags ist das kontinuierliche Ausfließen des Schüttgutes bei vollständig geöffneter Austragsvorrichtung zu verstehen. Dieser Fall entspricht dem Schüttgutausfluss aus einem Silo und ist von besonderem theoretischen Wert für die Modellierung der Partikelbewegung.

Zur Partikelbewegung wurden zwei- und dreidimensionale Simulationsmodelle auf der Basis der Diskrete Elemente Methode unter Nutzung der kommerziellen Software Particle Flow Code (PFC-2D, -3D) entwickelt. Zur experimentellen Untersuchung und Modellvalidierung sind Messungen zur Partikelgeschwindigkeits- und Verweilzeitverteilung am halbtechnischen ATB-Versuchstrockner durchgeführt worden. Der Vergleich zwischen berechneten und Messergebnissen zeigte, dass das Bewegungsverhalten der Getreideschüttung mittels DEM adäquat berechnet wird.

Erstmals wurde die Methode der Verweilzeitanalyse auf den Dächerschachttrockner angewendet. Mit deren Hilfe konnten

- Ungleichmäßigkeiten in der Partikelbewegung und
- die sie verursachenden Strömungshindernisse

identifiziert werden. Wie gezeigt werden konnte, wird die Schüttgutbewegung an den Seitenwänden durch die halben Luftkanäle erheblich verzögert. Dadurch wird die Verweilzeit und somit die Trocknungsdauer der Getreidepartien in wandnahen Bereichen extrem verlängert. Hier besteht die potenzielle Gefahr der Über Trocknung. Die entwickelten Ansätze bilden die Grundlage für ein Modell der gekoppelten Wärme- und Stoffübertragung unter Berücksichtigung der Schüttgutbewegung und der Luftströmung.

6.3 Verfahrensführung des Dächerschachttrockners

In Dächerschachttrocknern für Getreide wird die Gutfeuchtigkeit am Ende des Trocknungsprozesses, das heißt am Trockneraustrag, überwacht und geregelt. Ziele der Trocknerregelung können darüber hinaus die Maximierung des Trockengutdurchsatzes oder Minimierung des spezifischen Energiebedarfs bei gleichzeitiger Einhaltung der Ziel-Austrittsfeuchte sein. Zur Erklärung der einzelnen Parameter der Regelstrecke ‚Dächerschachttrockner‘ dient **Bild 45**, in dem das Blockschaltbild eines Standardregelkrei-

ses dargestellt ist. Dieser besteht aus der Regelstrecke, dem Regler und einer ggf. vorhandenen negativen Rückkopplung der Regelgröße.

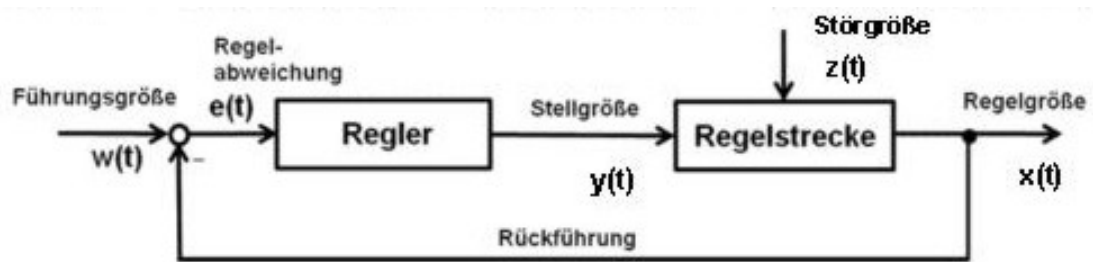


Bild 45: Blockschaltbild eines Standardregelkreises.

Die Regelgröße x wird mit der Führungsgröße (Sollwert) w verglichen. Die Regelabweichung $e = w - x$ wird dem Regler zugeführt, der daraus entsprechend der gewünschten Dynamik des Regelkreises eine Stellgröße y bildet. Die Störgröße z wirkt meistens auf den Ausgang der Regelstrecke, kann aber auch auf verschiedene Teile der Regelstrecke Einfluss nehmen. Angewendet auf den Dächerschachttrockner bedeuten diese Parameter im Einzelnen

Regelgröße $x(t)$	Gutfeuchte am Austrag $F_A(t)$
Führungsgröße $w(t)$	Zielfeuchte $F_Z(t)$
Störgrößen $z(t)$	Schwankung der Eintrittsfeuchte $F_E(t)$
	Schwankung der Zulufffeuchte $Y_{L,E}(t)$
Stellgrößen $y(t)$	Gutmassenstrom $\dot{M}_{TG}(t)$
	Trocknungstemperatur $\vartheta_{L,E}(t)$
	Luftmassenstrom \dot{M}_L

Regelgröße des Trocknungsprozesses ist die Gutfeuchte am Austrag $F_A(t)$. Führungsgröße ist die Zielfeuchte $F_Z(t)$, die vom Trocknerbetreiber einstellbar ist. Wenn nach der Trocknung die Lagerfähigkeit des Getreides angestrebt wird, ist dies üblicherweise die Gleichgewichtsfeuchte zwischen Gut und Luft. Unter mitteleuropäischen Witterungsbedingungen (im Jahresdurchschnitt 15°C, 65% rel. Luftfeuchte) beträgt die Gleichgewichtsfeuchte ca. 14% w.b. und schwankt je nach Getreideart nur geringfügig um diesen Wert. Hauptstörgröße ist die Schwankung der Gutfeuchte am Trockner-eintrag $F_E(t)$. Als Hauptstellgröße dient in der Praxis meist der Gutmassenstrom $\dot{M}_{TG}(t)$. Neben den genannten Störgrößen treten weitere auf wie zum Beispiel schwankende Gutqualität (Verunreinigungen, Zwiewuchs), Verstopfungen, Brückenbildung oder Verschleiß von Anlagenteilen. Wird im Getreidetrockner ausschließlich die Gutfeuchte geregelt, bezeichnet man den Prozess auch als „Feuchteregelstrecke“.

6.3.1 Statisches und dynamisches Trocknerverhalten

Die Kenntnis des statischen und dynamischen Verhaltens der Regelstrecke ist von außerordentlicher Bedeutung für die Auslegung des Regelkreises (TÖPFER & RUDERT 1979, UNBEHAUEN 2008). Nur aus der genauen Kenntnis der stationären Verhältnisse am Regelkreis ist es möglich, den Stellbereich einer Stelleinrichtung so auszulegen, dass allen möglichen Störungen begegnet werden kann. Die Dynamik der Regelstrecke ist ausschlaggebend für die Komplexität der Regelaufgabe.

Versuche zum statischen Trocknerverhalten

Unter dem statischen oder stationären Verhalten des Dächerschachttrockners ist die Abhängigkeit der Regelgröße, das heißt der Gutfeuchte am Austrag, von einer Stell- oder Störgröße zu verstehen. Entsprechend wird

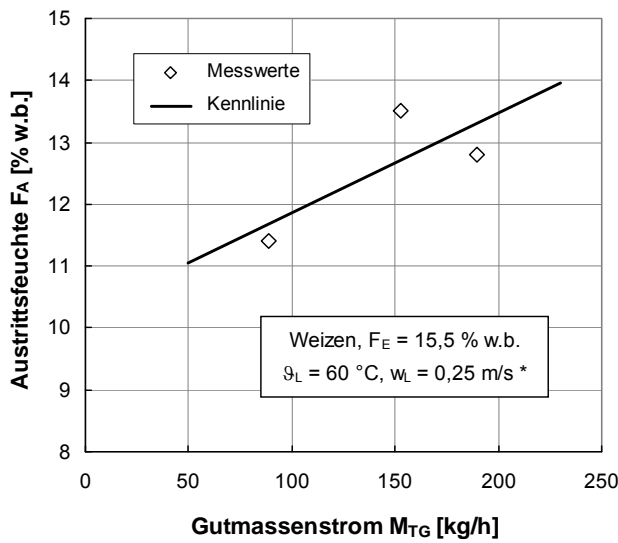
$$F_A = f(\dot{M}_{TG}) \quad (\text{Gl. 50})$$

als Stellkennlinie des Gutmassenstroms $\dot{M}_{TG}(t)$ bei Konstanz aller anderen Stell- und Störgrößen ($y_i = \text{konst.}$, $z_i = \text{konst.}$) bezeichnet. Die Beziehung

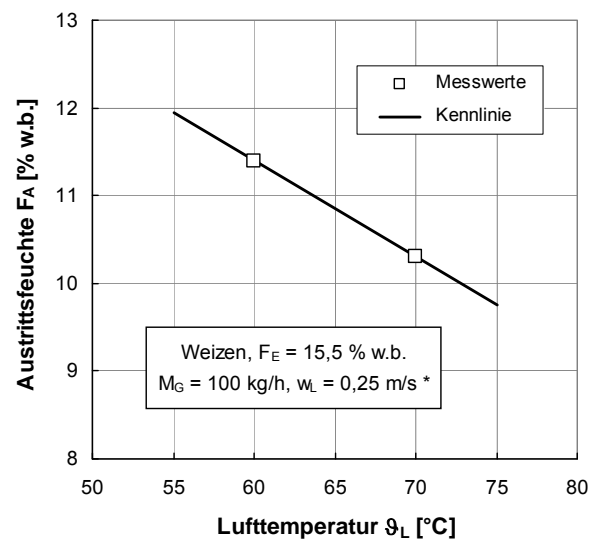
$$F_A = f(F_E) \quad (\text{Gl. 51})$$

kennzeichnet zum Beispiel die Störkennlinie der Gutfeuchteschwankung am Eintrag $F_E(t)$.

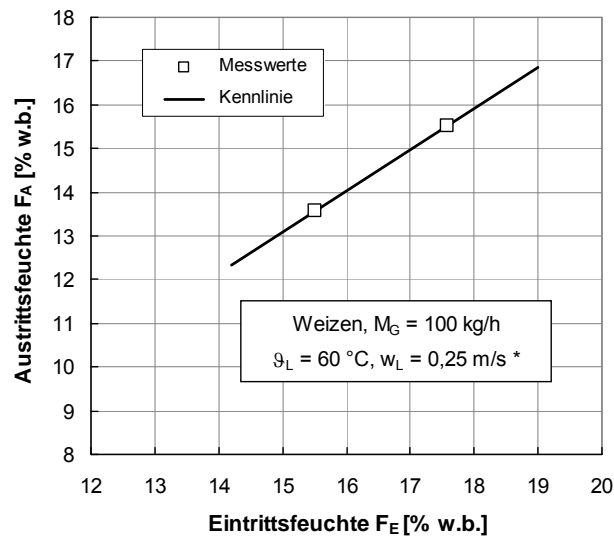
Zur Ermittlung des statischen Verhaltens wurden Trocknungsversuche an der ATB-Technikumsanlage durchgeführt, bei denen jeweils nur eine Stell- bzw. Störgröße variiert wurde. Im **Bild 46** sind beispielhaft die experimentell ermittelten, statischen Kennlinien der Austrittsfeuchte (Trockneraustrag) als Funktion des Trockengutmassenstroms $F_A = f(\dot{M}_{TG})$, der Zulufttemperatur $F_A = f(\vartheta_L)$ und der Eintrittsfeuchte $F_A = f(F_E)$ dargestellt. Die Messungen wurden an erntefrischem Weizen mit einer Gutfeuchte von etwa 15,5% w.b. vorgenommen. Maßgebend war nicht das Erreichen einer bestimmten Zielfeuchte nach der Trocknung, sondern die Untersuchung der Wirkungen bestimmter Einflussgrößen auf die Austrittsfeuchte. Jeder Messwert stellt einen stationären Betriebspunkt dar, der über mehrere Stunden aufrecht erhalten wurde. Am Trockner-eintrag und -austrag wurden fortlaufend Getreideproben entnommen, deren Feuchten nach dem Standard ISO 712 im Trockenschrank gemessen wurden. Zu den Einzelheiten des Versuchsaufbaus und der Messwerterfassung sei auf MELLMANN *et al.* (2007) sowie PROSSER (2009) verwiesen.



a)



b)



c)

Bild 46: Statische Kennlinien des Technikumstrockners (* Strömungsgeschwindigkeit im Lückenvolumen der Schüttung). a) $F_A = f(\dot{M}_{TG})$. b) $F_A = f(\vartheta_L)$. c) $F_A = f(F_E)$.

Die statischen Kennlinien wurden durch lineare Funktionen angenähert. Wie **Bild 46a** verdeutlicht, steigt die Austrittsfeuchte mit Zunahme des Trockengutmassenstroms an. Erwartungsgemäß sinkt die Austrittsfeuchte, wenn die Zulufttemperatur erhöht wird (**Bild 46b**). Die Ergebnisse im **Bild 46c** resultieren aus einem Versuch mit Aufgabe eines Feuchtesprungs am Guteintritt. Danach nimmt die Austrittsfeuchte unter sonst konstanten Bedingungen zu, wenn die Gutfeuchte am Trocknereintrag ansteigt.

Versuche zum dynamischen Trocknerverhalten

Das dynamische Verhalten von Regelstrecken lässt sich mit Hilfe der experimentellen Prozessanalyse ermitteln. Dazu werden am Eingang des Systems Testsignale in Form einer Sprungfunktion, Impulsfunktion oder einer harmonischen Schwingung aufgegeben. Die Ausgangssignale werden analysiert und Antwort- bzw. Übergangsfunktionen ermittelt (TÖPFER & RUDERT 1979, UNBEHAUEN 2008). Das in der Regelungstechnik vorwiegend verwendete Testsignal ist die Dirichlet'sche Sprungfunktion, siehe **Bild 47**.

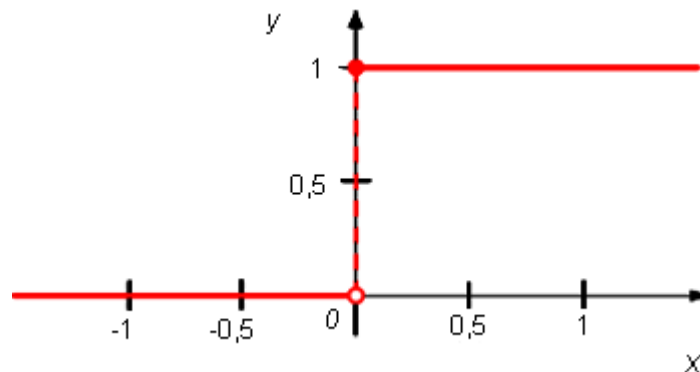


Bild 47: Dirichlet'sche Sprungfunktion.

Je nachdem, ob am Eingang des Systems die Sprungfunktion einer Stell- oder Störgröße aufgegeben wurde, ist das interessierende, gemessene Ausgangssignal eine sog. Stellübergangsfunktion

$$x(t) = f[y(t)] \quad \text{mit} \quad z_i = \textit{konst.} \quad (\text{Gl. 52})$$

oder eine Störübergangsfunktion

$$x(t) = f[z(t)] \quad \text{mit} \quad y_i = \textit{konst.} \quad (\text{Gl. 53})$$

Wie bereits zum statischen Verhalten, wurden auch zur Ermittlung des dynamischen Verhaltens Trocknungsversuche an der ATB-Technikumsanlage durchgeführt (MELLMANN *et al.* 2008). Dazu wurden am Trocknereingang Sprungfunktionen der Gutfeuchte $F_E(t)$ und der Zulufttemperatur $\mathcal{G}_L(t)$ aufgegeben. Die entsprechend gemessenen Übergangsfunktionen sind die Stellübergangsfunktion der Zulufttemperatur

$$F_A(t) = f[\mathcal{G}_L(t)] \quad (\text{Gl. 54})$$

sowie die Störübergangsfunktion der Gutfeuchte am Eintrag

$$F_A(t) = f[F_E(t)] \quad (\text{Gl. 55})$$

Für diese Messungen wurde jeweils ein Langzeit-Trocknungsversuch mit erntefrischem Weizen realisiert. Die Ergebnisse werden in den **Bildern 48** und **49** veranschaulicht, in denen die Gutfeuchten am Eintrag und Austrag über der Zeit aufgetragen sind.

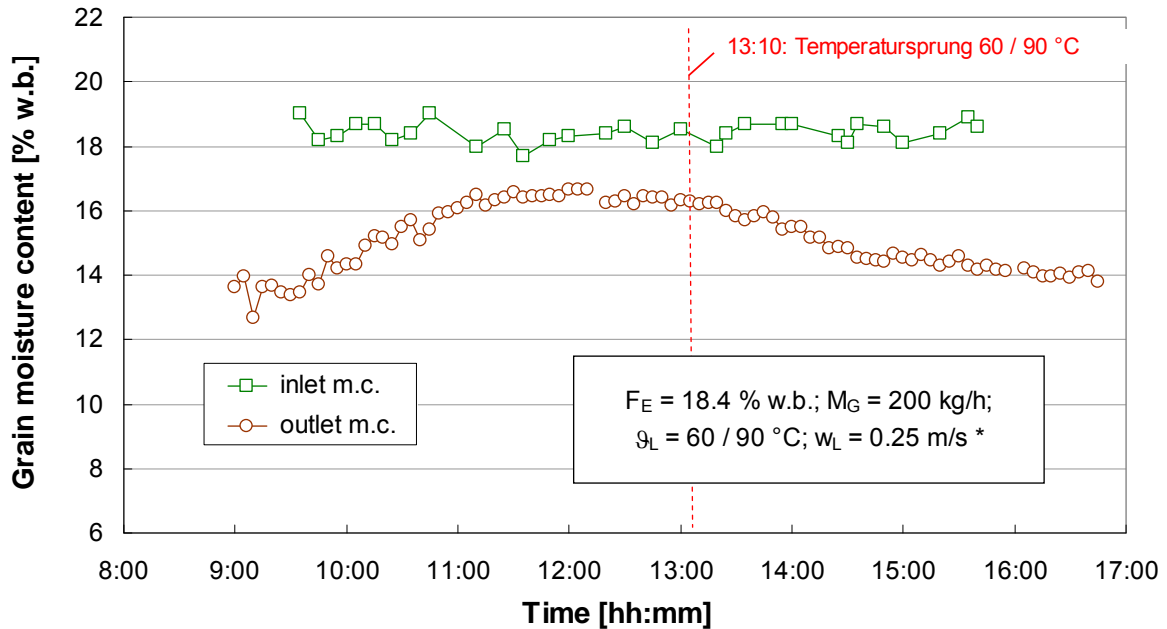


Bild 48: Sprungantwortfunktion des Technikumstrockners auf einen Sprung der Zulufttemperatur am Eintrag (* Strömungsgeschwindigkeit im Lückenvolumen der Schüttung).

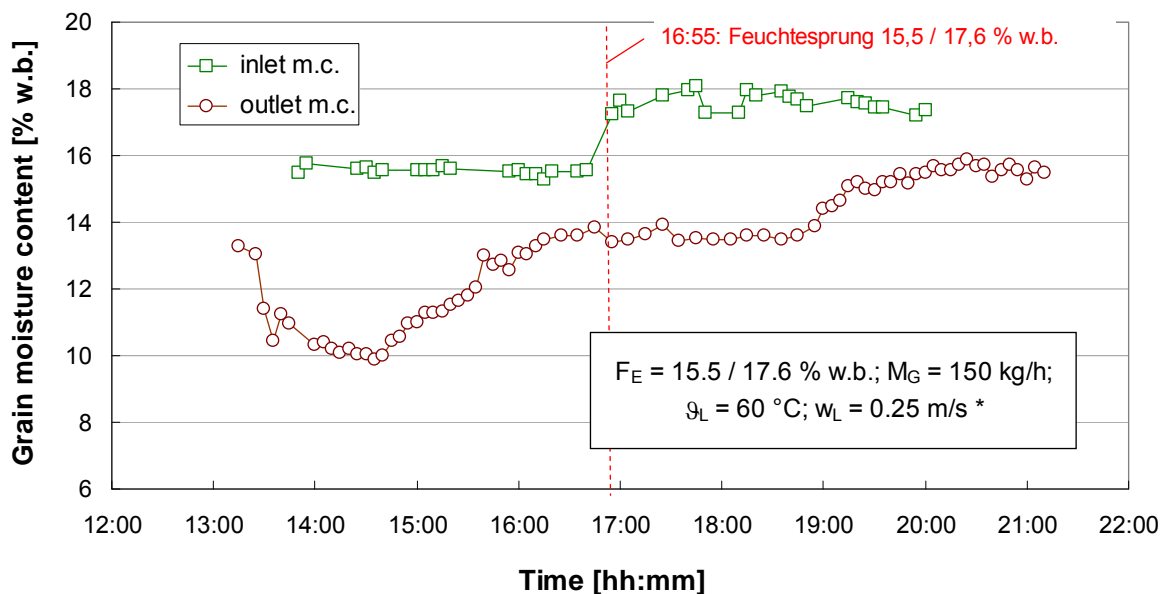


Bild 49: Sprungantwortfunktion des Technikumstrockners auf einen Gutfeuchtesprung am Eintrag (* Strömungsgeschwindigkeit im Lückenvolumen der Schüttung).

Bild 48 veranschaulicht die Stellübergangsfunktion des Technikumstrockners aufgrund eines Sprungs der Zulufttemperatur von 60°C auf 90°C, der gegen 13:10 Uhr am Luft-

eintritt des Trockners aufgegeben wurde. Wie die Antwortfunktion der gemessenen Austrittsfeuchte $F_A(t)$ verdeutlicht, reagierte das System auf diesen Sprung bereits nach etwa 15 min mit einer beginnenden Absenkung der Gutfeuchte. Der neue stationäre Zustand stellte sich erst nach 2,5-3 Stunden wieder ein, nachdem gegen 15:55 Uhr die Austrittsfeuchte einen Wert von etwa 14% w.b. erreichte.

Im **Bild 49** ist die Störübergangsfunktion aufgrund eines Gutfeuchtesprungs am Trocknereintrag dargestellt. Nachdem die Trocknung der ersten Weizencharge (15,5% w.b.) den stationären Zustand erreicht hatte, wurde in diesem Versuch gegen 16:55 Uhr ein Feuchtesprung auf 17,6% w.b. realisiert. Die Sprungantwort $F_A(t)$ zeigt, dass der Dächerschachttrockner erst nach ca. 2 h auf diesen Feuchtesprung am Eintrag mit einem Anstieg der Austrittsfeuchte reagiert. Diese Zeitdifferenz (Totzeit) entspricht etwa einer mittleren Gutverweilzeit, die sich nach Gleichung (32) berechnet zu

$$T_m = \frac{M_H}{\dot{M}_{TG}} \quad (\text{Gl. 56})$$

Gleichung (56) gilt unter der Voraussetzung, dass der mittlere Gutmassenstrom im Trockner dem Trockengutmassenstrom am Austrag entspricht

$$\dot{M}_S = \dot{M}_{TG} \quad (\text{Gl. 57})$$

Bei einem Hold-up von etwa $M_H = 304$ kg und einem Trockengutmassenstrom von 150 kg/h unter stationären Bedingungen ergibt daraus sich eine mittlere Verweilzeit von $T_m = 2,03$ h.

Die deutlich größere Zeitdifferenz bis zum Erreichen des neuen stationären Zustands, die nach Aufgabe des Temperatursprungs gemessen wurde (ca. 2,5-3 h, **Bild 48**), ist auf den thermischen Ausgleich zurückzuführen. Im Unterschied zum Gutfeuchtesprung, bei dem keine Temperaturdifferenzen zu verzeichnen waren, fanden nach der schlagartigen Erhöhung der Zulufttemperatur Wärmeübertragungsvorgänge in der gesamten Trocknungsanlage statt. Die Totzeit bis zum Erreichen des neuen thermischen Gleichgewichts des Trockners ist demnach deutlich länger als die mittlere Gutverweilzeit, die bei diesem Experiment nur ca. 1,5 h betrug.

6.3.2 *Sensortechnische Erfassung von Produktinhomogenitäten*

Im vorliegenden Projekt wurden umfangreiche Trocknungsversuche sowohl im Technikum- als auch im Industriemaßstab durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war es, neben der Modellvalidierung und der Ermittlung des statischen bzw. dynamischen Verhaltens, die Gleichmäßigkeit der Trocknung in Dächerschachttrocknern auf der Grund-

lage von Messungen zu Produktinhomogenitäten zu bewerten [(KOCsis *et al.* 2008b,c, 2009), (MELLMANN *et al.* 2010a,b)]. Hierzu wurden im Einzelnen

- die Schüttgut-Massenstromverteilung (Partikelgeschwindigkeit, Partikelbahnen, Verweilzeit, Massenstrom) und
- die Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen am Trockneraustrag

bestimmt. Zu den Ergebnissen der Partikelgeschwindigkeits- und Verweilzeitmessungen sei auf das Kapitel 6.2 verwiesen.

Die Gleichmäßigkeit der Trocknung in einem Dächerschachttrockner wird maßgebend durch die Geometrie, die Anordnung sowie die Zuordnung der Luftkanäle für Zuluft und Abluft bestimmt. In diesem Kapitel wird unter anderem der Einfluss der Luftkanalanordnung (horizontal, diagonal) untersucht, siehe **Bild 50**. Für die Darstellung der Ergebnisse und den Vergleich werden die Daten ausgewählter Trocknungsversuche im Techniks- und Industriemaßstab verwendet, die in **Tabelle 5** aufgelistet sind.

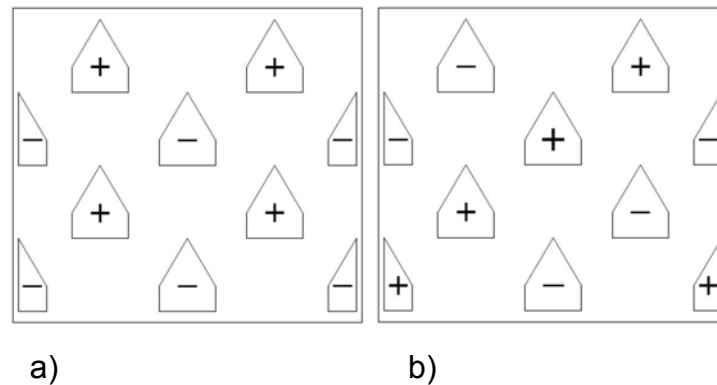


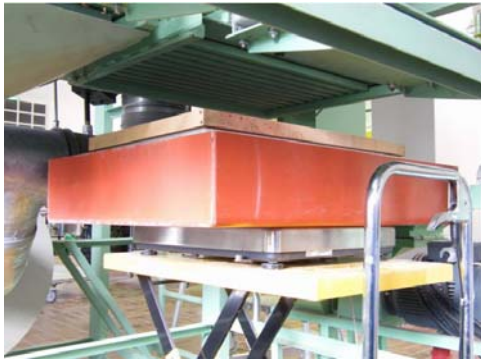
Bild 50: Luftkanalanordnungen (+ Zuluft, - Abluft): a) horizontal (klassisch); b) diagonal, Schmidt-Seeger GmbH.

Tabelle 5: Parameter ausgewählter Trocknungsversuche.

Experiment No.	1	2	3
dryer	pilot	pilot	industrial
air duct arrangement	horizontal	diagonal	horizontal
type of grain	wheat	wheat	barley
inlet m.c. [% w.b.]	16.8	17.7	14.4
outlet m.c. [% w.b.]	11.8	14.4	14.0
grain mass flow rate (dried) [kg/h]	150	100	25,000
inlet air temperature [°C]	70	60	40-45

Massenstromverteilung

Bereits mit Hilfe der Verweilzeitanalyse konnten Ungleichmäßigkeiten in der Partikelbewegung nachgewiesen und die sie verursachenden Strömungshindernisse identifiziert werden (Kapitel 6.2). Im Folgenden wird gezeigt, dass diese Ergebnisse durch Versuche zur Schüttgutmassenstromverteilung am Trockneraustrag bestätigt werden konnten. Im **Bild 51** ist der Versuchsaufbau dargestellt, der auch für die Messungen zur Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilung verwendet wurde. Speziell für diese Versuche wurde ein Satz von 40 Messboxen aus Aluminiumblech mit quadratischen Querschnitt (8 cm x 8 cm) gefertigt. Diese wurden durch einen Holzrahmen in der Anordnung 8 x 5 Boxen eingefasst, die etwa den Dimensionen des Trocknerquerschnitts am Austrag entsprach. Die Höhe der Boxen war so bemessen, dass die Getreidemassen für je einen Öffnungsvorgang des Austrags von den Boxen aufgenommen werden konnten. Mit Hilfe eines Hubwagens konnte diese Messanordnung direkt unter die Austragsöffnung positioniert werden.



a)



b)

Bild 51: Versuchsaufbau zur Massenstromverteilung am Trockneraustrag. a) Hubvorrichtung. b) Messboxen.

Die Massenstromverteilungen wurden jeweils nach Erreichen des stationären Zustands aufgenommen. Dazu wurde der Auslaufrichter unterhalb der Austragsvorrichtung während der Standzeit zwischen zwei Austrägen demontiert und durch die Messanordnung ersetzt. Im **Bild 52** sind beispielhaft die Ergebnisse von zwei Messreihen (Versuche 1 und 2, **Tabelle 5**) dargestellt. Aufgetragen sind die Getreidemassen in Gramm über der Querschnittsfläche am Austrag.

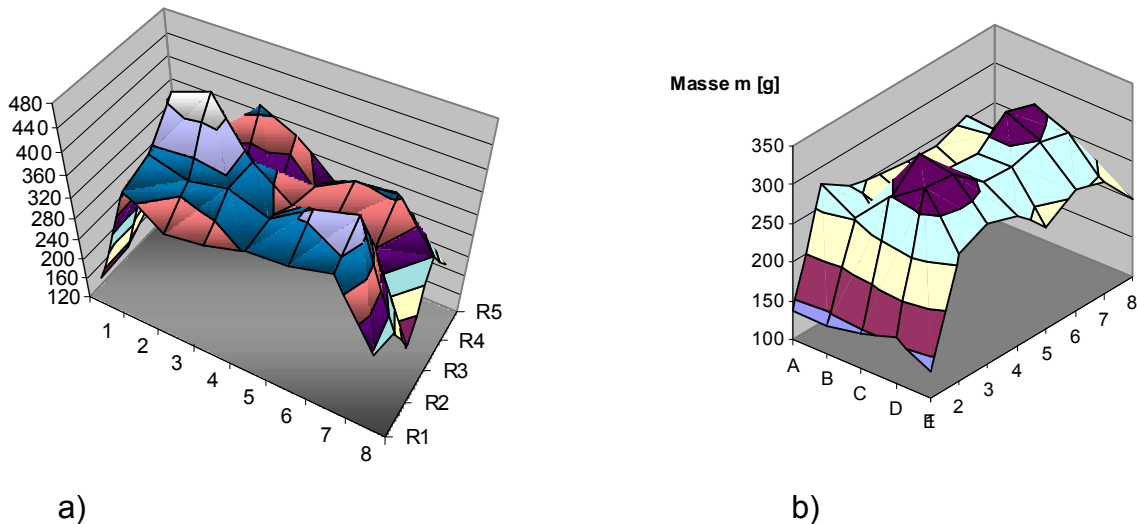


Bild 52: Massenstromverteilungen über dem Trocknerquerschnitt, gemessen am Austrag in Versuch 1 (a) und Versuch 2 (b).

Die gemessenen Verteilungen im **Bild 52** zeigen, dass der Schüttgutstrom in der Mitte des Trockners nahezu gleichverteilt ist. Lediglich im **Bild 52a** sind leichte Unregelmäßigkeiten sichtbar, die aber auf lokale Verstopfungen durch Verunreinigungen (u.a. Beton-Bruchstücke) an den Austragsschlitzen zurückzuführen waren. Der starke Abfall des gemessenen Profils nach den Seitenwänden des Trockners wird aber in beiden Diagrammen deutlich sichtbar. Ursache sind wiederum die halben Luftkanäle, die in jeder zweiten Luftkanalreihe an beiden Seitenwänden befestigt waren. Diese wirkten als Strömungshindernisse für den Getreidefluss und führten zu einer extremen Verlängerung der Trocknungsdauer und somit zu Übertrocknung.

Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen am Austrag

Während die Inhomogenitäten der Massenstromverteilung allein strömungstechnische Ursachen haben, werden die Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen durch den Trocknungsprozess insgesamt beeinflusst. Daher wurden diese Verteilungen im Technikumsmaßstab und an einem großtechnischen Dächerschachttrockner gemessen mit dem Ziel, die Gleichmäßigkeit der Trocknung zu bewerten und Ursachen für Produktinhomogenitäten zu analysieren (KOC SIS *et al.* 2008c, MELLMANN *et al.* 2010a,b). Bei den Versuchen im Technikumsmaßstab wurde der Einfluss der Luftkanalanordnung untersucht. Dazu wurde die klassische horizontale Luftkanalanordnung, die überwiegend in der Praxis zum Einsatz kommt, mit der diagonalen Anordnung von Firma Schmidt-Seeger verglichen, siehe **Bild 50**.

Versuche im Technikumsmaßstab

Für die Messungen am Technikumstrockner des ATB wurde der Versuchsaufbau nach **Bild 51** genutzt. Die Aufnahme der Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen erfolgte, wie oben beschrieben, gleichfalls erst nach Erreichen des stationären Betriebszustandes. Zur Untersuchung der Gutfeuchteverteilung wurden die jeweils 40 Gutproben aus den Messboxen nach der Trockenschrankmethode gemäß ISO 712 analysiert. Da die Gutfeuchtebestimmungen sehr zeitaufwendig sind, wurden die Gutproben bis zur Analyse in einer Kühlzelle zwischengelagert. Dagegen wurden die Guttemperaturverteilungen unmittelbar während der Versuche gemessen. Hierzu wurde eine Thermokamera verwendet. Die Messboxen wurden mit Hilfe des Hubwagens (**Bild 52**) dem Trockner entnommen und auf dem Boden abgestellt. Anschließend wurden, nur etwa eine halbe Minute nach dem Austrag, die Thermokamera oberhalb der Messboxen positioniert und die Temperaturverteilung aufgenommen.

In den **Bildern 53** und **54** werden beispielhaft die Ergebnisse der Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen am Trockneraustrag bei horizontaler (Versuch 1) und diagonaler Luftkanalanordnung (Versuch 2) gezeigt, vgl. **Tabelle 5**. Wie die Grafiken veranschaulichen, existieren erhebliche Ungleichverteilungen über dem Trocknerquerschnitt, obwohl die Versuche unter konstanten Bedingungen am Trocknereintritt gefahren wurden. Das heißt, alle Einflussparameter (Stell- und Störgrößen) einschließlich der Gutfeuchte am Eintrag wurden konstant gehalten.

Die größten Gutfeuchte- und Guttemperaturschwankungen wurden bei horizontaler Luftkanalanordnung im Versuch 1 festgestellt (**Bild 53**). In diesem Versuch lag die Gutfeuchte am Eintrag konstant bei 16,8% w.b., während die Werte am Austrag über einen sehr weiten Feuchtebereich zwischen 9,5 und 14,0% w.b. schwankten, bei einer mittleren Gutfeuchte am Austrag von 11,8% w.b. (**Tabelle 5**). Die Schwankungsbreite der Austrittsfeuchte von bis zu 4,5% w.b. lag damit in der gleichen Größenordnung wie die absolute Feuchtedifferenz zwischen Eintrag und Austrag von 5% w.b. (16,8 - 11,8% w.b.). Ein Vergleich mit der Guttemperaturverteilung im **Bild 53** zeigt, dass sich die Gutfeuchten und -temperaturen umgekehrt proportional verhalten. Das heißt, Gutfeuchteminima und Guttemperaturmaxima liegen an den gleichen Messorten und umgekehrt. Ursache dieser nahezu sinusförmigen Verteilungen über der Trocknerbreite ist die horizontale Luftkanalanordnung, bei der sich waagrecht liegende Zuluft- bzw. Abluftkanalreihen in vertikaler Richtung abwechseln, siehe **Bild 50a**. Darüber hinaus sind die Luftkanäle in Dächerschachttrocknern üblicherweise versetzt angeordnet, um - ähnlich wie in Wärmeüberträgern - eine gleichmäßige Durchströmung und gute Wärmeübergangsbedingungen zu gewährleisten. Diese horizontale, versetzte Anordnung hat zur Folge, dass auch vertikale, nebeneinander liegende Dachreihen gleichen Typs vorliegen. Das heißt, einzelne Getreidesträhnen passieren auf ihrem Weg durch den Trockner nur jeweils heiße Zuluft- bzw. kalte Abluftkanäle und werden dadurch über- bzw. untertrocknet. Wie der Vergleich von **Bild 50a** mit **Bild 53** bestätigt, lagen die Gutfeuchteminima jeweils unter einer vertikalen Zuluftdachreihe des Versuchstrockners; das ausgeprägte

Feuchtemaximum in der Trocknermitte wurde durch die zentrale vertikale Abluftdachreihe verursacht.

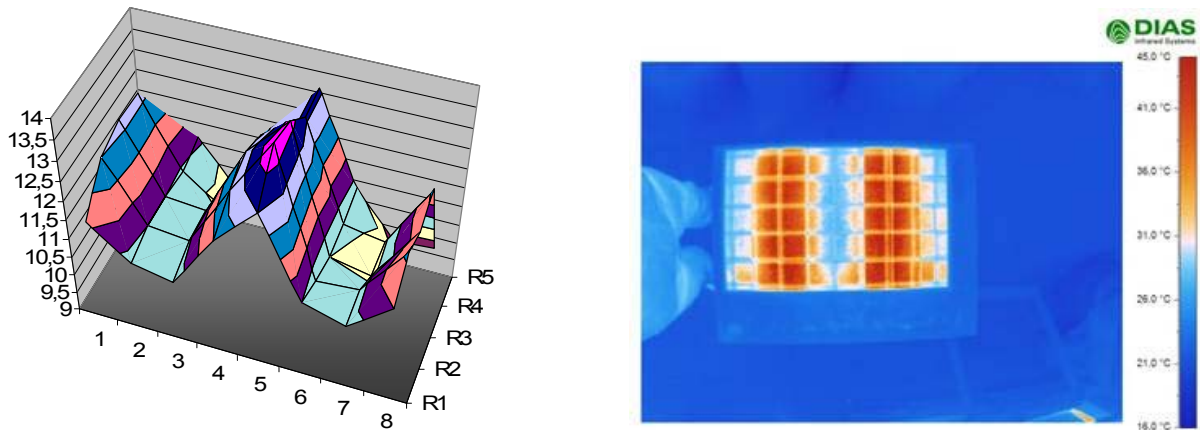


Bild 53: Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen am Trockneraustrag: Versuch 1, horizontale Luftkanalanordnung.

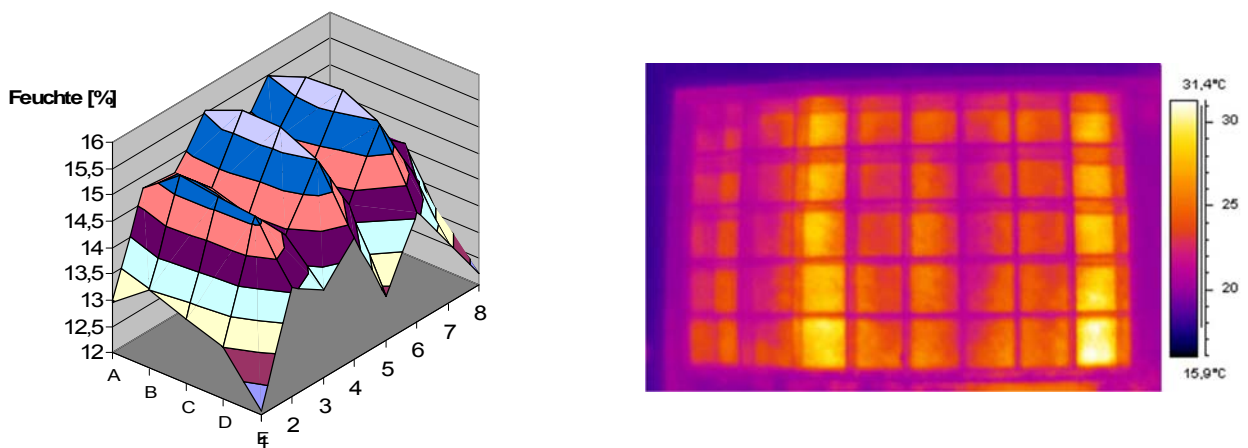


Bild 54: Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen am Trockneraustrag: Versuch 2, diagonale Luftkanalanordnung.

Bei der diagonalen Luftkanalanordnung (Versuch 2) wurden geringere Feuchte- und Temperaturschwankungen festgestellt, siehe **Bild 54**. Diese hat gegenüber der horizontalen Anordnung den Vorteil, dass in vertikaler Richtung abwechselnd Zuluft- und Abluftkanäle übereinander liegen (**Bild 50b**). Amplitude und Periodendauer einer „Gutfeuchteschwingung“ über der Trocknerbreite werden dadurch etwa halbiert. Dies führt zu einer Vergleichmäßigung der Trocknung. Die Messwerte der Gutfeuchte über dem Austragsquerschnitt schwankten jedoch auch bei diesem Versuch in einem weiten Bereich zwischen 12,5 und 16,0% w.b. Die Schwankungsbreite der Einzelmesswerte lag auch hier in der gleichen Größenordnung wie die Feuchtedifferenz zwischen Eintrag und Austrag von etwa 3,3% w.b. Insbesondere zu den Seitenwänden fällt das Feuchteprofil stark ab. Hier kam es zur Übertrocknung.

Trotz gleichmäßigerer Feuchteverteilung hat die diagonale Anordnung den Nachteil einer schlechteren Durchströmung der Schüttung im Vergleich zur horizontalen Anordnung. Durch die diagonale und versetzte Anordnung der Luftkanäle bilden sich Totzonen in der Getreideschüttung, die nicht von der Trocknungsluft durchströmt werden. Dadurch wird die Trocknungsleistung verringert.

Versuche an einem industriellen Dächerschachttrockner

Der Einfluss der Luftkanalanordnung auf die Gleichmäßigkeit der Trocknung wurde auch an einem industriellen Dächerschachttrockner untersucht. Ziel der Untersuchungen war, die Beobachtungen und Ergebnisse der Technikumsversuche auch im großtechnischen Maßstab zu bestätigen. Begleitend zur großtechnischen Erprobung der neuartigen Mikrowellensensoren (Kapitel 6.4) wurde dazu in der Ernteperiode 2009 ein Trocknungsversuch an Gerste an einem Dächerschachttrockner der Firma PETKUS vom Typ ‚Durchlaufrockner Typ WS‘ durchgeführt, siehe **Bild 13** und **Bild 56**. Dieser Trockner (2,3 m x 1,9 m im Querschnitt) war mit einer horizontalen Dachanordnung gemäß **Bild 50a** ausgestattet. Die Daten zu diesem Versuch sind **Tabelle 5** zu entnehmen (Versuch 3). Die erntefrische Gerste war bereits relativ trocken und hatte nur eine geringe Anfangsfeuchte von etwa 14,4% w.b. Der Trockner wurde daher mit einer niedrigen Zulufttemperatur von 40-45°C betrieben. Dazu war es ausreichend, die BHKW-Abwärme einer benachbarten Biogasanlage zu nutzen, die über einen separaten Wärmeüberträger dem Frischluftstrom zugeführt wurde. Die mittlere Gutfeuchte am Austrag lag bei 14,0% w.b.

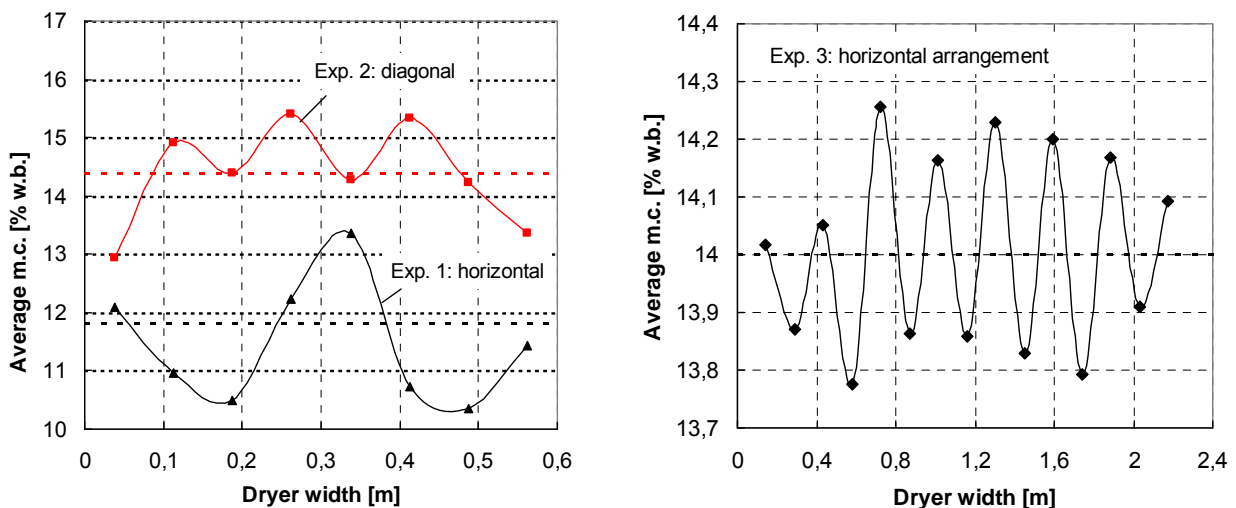


Bild 55: Gutfeuchte am Trockneraustrag als Funktion der Trocknerbreite: a) Versuche 1 und 2 im Technikumsmaßstab. b) Versuch 3 am Industrietrockner der Firma PETKUS.

Die Ergebnisse der Gutfeuchteverteilungen der Versuche 1-3 wurden zum Vergleich im **Bild 55** zusammengefasst, in dem die Gutfeuchten am Austrag über der Trocknerbreite dargestellt sind. Jeder Messwert entspricht einem arithmetischen Mittelwert über der

Trocknertiefe, der aus fünf (Versuche 1, 2) bzw. sechs (Versuch 3) Einzelmesswerten gebildet wurde. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die jeweiligen Mittelwerte der Austrittsfeuchten, siehe **Tabelle 5**.

Die Ergebnisse des großtechnischen Versuches 3 sind im **Bild 55b** dargestellt. Wie die stark oszillierende Feuchteverteilung über der Trocknerbreite verdeutlicht, werden die Ergebnisse aus den Technikumsversuchen (**Bild 55a**) voll bestätigt. Minima und Maxima der Gutfeuchteverteilung wurden, wie erwartet, jeweils unter vertikalen Zuluft- bzw. Abluftkanalreihen ermittelt. Der Industrietrockner verfügt über 7 volle und zwei halbe Luftkanäle auf der Zuluftseite und 8 volle Luftkanäle auf der Abluftseite über der Trocknerbreite. Die Gutproben wurden während des stationären Betriebes per Hand aus den vollen Luftkanälen der jeweils untersten Kanalreihe (kurz oberhalb des Austrags) entnommen und analysiert. Die Schwankungsbreite der Einzelmesswerte lag auch hier in der gleichen Größenordnung wie die Feuchtedifferenz zwischen Eintrag und Austrag von etwa 0,4% w.b.

Zusammenfassung

Die Untersuchungen zu Produktinhomogenitäten in Dächerschachttrocknern hinsichtlich Schüttgutmassenstrom-, Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen haben gezeigt, dass der Trocknungsprozess sehr ungleichmäßig abläuft. Wichtigstes Kriterium zur Bewertung der Gleichmäßigkeit der Trocknung ist die Gutfeuchteverteilung. Wie die Untersuchungen sowohl im Technikums- als auch im großtechnischen Maßstab ergaben, liegt die Schwankungsbreite der Gutfeuchte am Austrag in der gleichen Größenordnung wie die absolute Feuchtedifferenz zwischen Guteintrag und -austrag (vor und nach der Trocknung). Die Hauptursache dieser erheblichen Feuchteschwankungen liegt in der Art der Luftkanalanordnung und damit der Luftführung. Die größten Ungleichmäßigkeiten wurden bei der horizontalen Dachanordnung festgestellt.

Die erheblichen Gutfeuchteschwankungen in Dächerschachttrocknern und die damit einher gehende, ungleichmäßige Getreidetrocknung sind erstmals im Rahmen dieses Projektes detailliert gemessen und festgestellt worden. Aus der Literatur sind vergleichbare Untersuchungsergebnisse bisher nicht bekannt. Da das Getreide nach Ablauf der Trocknung in einen Auslauftrichter unterhalb der Austragsvorrichtung fällt, werden die sehr unterschiedlich feuchten Getreidepartien mehr oder weniger miteinander vermischt, so dass sich bei kontinuierlichen Messungen oder etwaigen Probenahmen im Auslauftrichter oder danach keine Feuchtedifferenzen mehr feststellen lassen. Diese Produktinhomogenitäten entzogen sich bisher möglicherweise aus diesem Grunde der Erkenntnis.

Aus der festgestellten Ungleichmäßigkeit der Trocknung lässt sich ein erhebliches Energieeinsparpotenzial ableiten. Die Aufgabe zukünftiger Forschungs- und Entwicklungsarbeiten wird es sein, das Trocknerdesign zu verbessern und dadurch die Ener-

gieeffizienz und somit die Prozessqualität zu steigern. Eine Vergleichmäßigung der Trocknung bewirkt gleichzeitig eine Erhöhung der Produktqualität.

6.3.3 Modellbasierte Verfahrensführung

Im Vorprojekt PSN1 wurde das Konzept einer modellbasierten Regelung für Getreideschachttrockner entwickelt, siehe MELLMANN *et al.* (2005). Wie sich zeigte, war dieses auf leistungsfähige, kontinuierlich arbeitende Dächerschachttrockner nicht übertragbar. Grund dafür waren bestimmte Annahmen und Voraussetzungen (unter anderem plug-flow Modell für Partikelbewegung) des zugrunde liegenden Modells. Ziel dieses Projektes war deshalb die Erweiterung des mathematischen Modells für den Trocknungsprozess um ein Teilmodell für die Schüttgutbewegung.

Prozessabläufe in der Schüttguttechnik und verfahrenstechnische Prozesse mit Partikelbewegung werden zunehmend auf der Basis der Diskreten Elemente Methode modelliert. Hierzu wurde im Kapitel 6.2 ein mathematisches Modell entwickelt und experimentell validiert. Die Kopplung dieses Schüttguttransportmodells mit dem Prozessmodell konnte im Rahmen dieses Projektes jedoch nicht realisiert werden. Hierfür liegen verschiedene Gründe vor. Einerseits steht die Vernetzung von DEM-Modellen zur diskreten Simulation der Partikelbewegung mit Kontinuumsmodellen für Strömungs-, Wärme- und Stoffübertragungsvorgänge noch im Anfangsstadium. Hieran wird gegenwärtig weltweit geforscht. Andererseits fand innerhalb der Projektlaufzeit ein Mitarbeiterwechsel statt. Dadurch konnten die Arbeiten zur Prozessmodellierung nicht im geplanten Umfang durchgeführt werden. Aus diesem Grunde konnten die gewonnenen Erkenntnisse zum statischen und dynamischen Trocknerverhalten bisher nicht genutzt und die modellbasierte Verfahrensführung nicht wie geplant umgesetzt werden. Mit der erfolgreichen Entwicklung eines Online-Gutfeuchtesensors auf Basis des Mikrowellen-Resonatorverfahrens wurde jedoch eine Grundvoraussetzung für dieses Konzept geschaffen.

Die im Rahmen des vorliegenden Vorhabens gewonnenen Erkenntnisse und Ergebnisse zu Produktinhomogenitäten und zur Ungleichmäßigkeit der Trocknung haben jedoch gezeigt, dass das größte Potenzial zur Energieeffizienzsteigerung und zur Erhöhung der Produktqualität in der verfahrenstechnischen Optimierung des Apparates ‚Dächerschachttrockner‘ liegt. Die festgestellten Produktinhomogenitäten sind nicht auf regelungstechnische sondern apparativ-verfahrenstechnische Probleme dieses Trocknertyps zurückzuführen. Mit einem verbesserten, weitgehend optimierten Trocknerdesign sind auch Verbesserungen in der Verfahrensführung erreichbar.

6.4 Praxiserprobung an einem industriellen Dächerschachttrockner

Die Praxiserprobung der entwickelten Mikrowellensensoren (Kapitel 6.1) erfolgte in Kooperation mit der Firma TEWS Elektronik und der Firma PETKUS in der Ernteperiode

2009 an einem Getreidetrockner bei einem Kunden der Fa. PETKUS in Mecklenburg-Vorpommern. Ursprünglich waren bereits ab 2008 großtechnische Sensortests geplant. Die Inbetriebnahme dieses Trockners verzögerte sich jedoch, wodurch die Erprobung auf das Jahr 2009 verschoben werden mussten.

Die Praxiserprobung der Online-Gutfeuchtemessung an Gerste fand am 15. und 16. Juli 2009 im laufenden Trocknungsbetrieb statt. Parallel wurden an dem Dächerschachttrockner des Typs ‚Durchlauftrockner Typ WS‘ (**Bild 13**) Messungen zur Gutfeuchteverteilung vorgenommen, siehe Kapitel 6.3.2. Die Mikrowellenresonatoren wurden am Trocknereintrag und -austrag installiert. Bei der Wahl der Einbauorte waren Aspekte wie die Zugänglichkeit der Messstellen an der Trocknungsanlage und der ständige Kontakt der Messoberflächen mit dem Getreidefluss zu berücksichtigen. Für die erforderliche, periodische Leermessung an freier Luft war weiterhin zu gewährleisten, dass die Plansensoren von Zeit zu Zeit schüttgutfrei sein mussten. Als geeignete Einbauorte erwiesen sich der Einfüllschacht oberhalb der Trocknungszone und der Auslauftrichter unterhalb der Austragsvorrichtung, siehe **Bild 56**.



Bild 56: Großtechnische Erprobung der Mikrowellensensoren: Messorte am Industrietrockner.

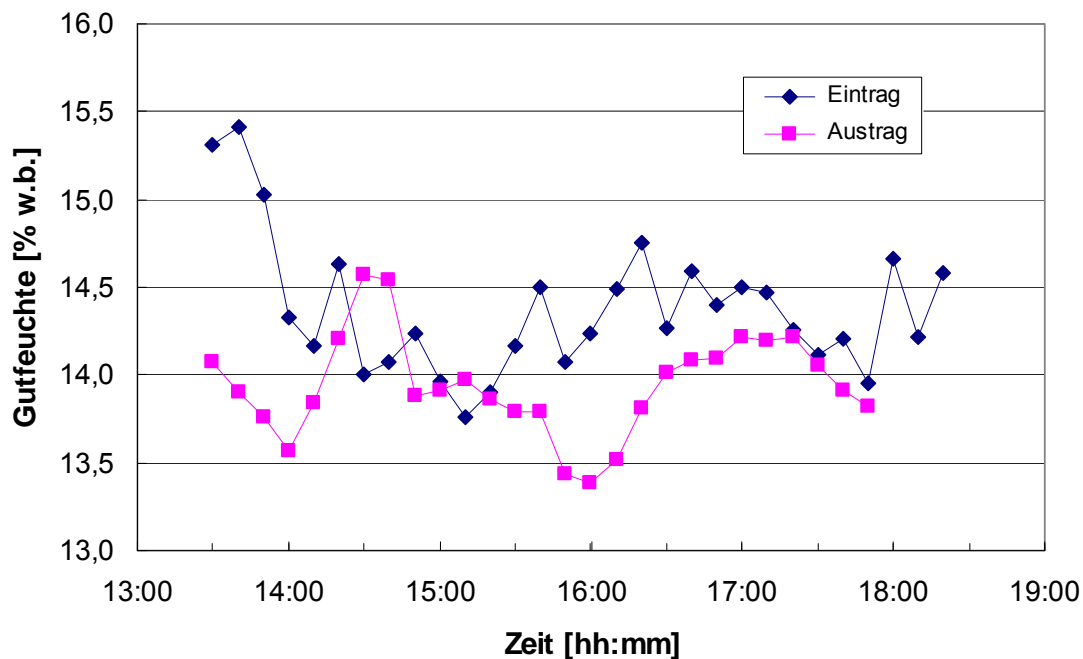


Bild 57: Referenzgutfeuchten am Eintrag und Austrag des Industrietrockners: Messwerte für Gerste (vgl. Versuch 3, **Tabelle 5**).

Am ersten Versuchstag (15.07.2009) wurde die Messtechnik aufgebaut, und es wurden Versuchsvorbereitungen, beispielsweise Absprachen mit dem Trocknerbetreiber, getroffen. Die Erprobungsversuche fanden am 16.07.2009 statt. Die Online-Messung der Gutfeuchten erfolgte über einen Zeitraum von vier Stunden.

Am Trocknereintrag wurde mit dem neuen Mikrowellensensor P66/50/4 gemessen, am Trockneraustrag mit dem Standardsensor P145/180, da hier nur niedrige Materialfeuchten zu erwarten waren. Für die Referenzfeuchtemessungen (Trockenschrank, ISO 712) wurden am Eintrag und Austrag im Abstand von 10 Minuten Getreideproben entnommen. Am Trocknereintrag schwankten die gemessenen Referenzfeuchten zwischen ca. 13,7% w.b. und 15,5% w.b., am Trockneraustrag lagen sie im Bereich 13,4 – 14,6% w.b., siehe **Bild 57**.

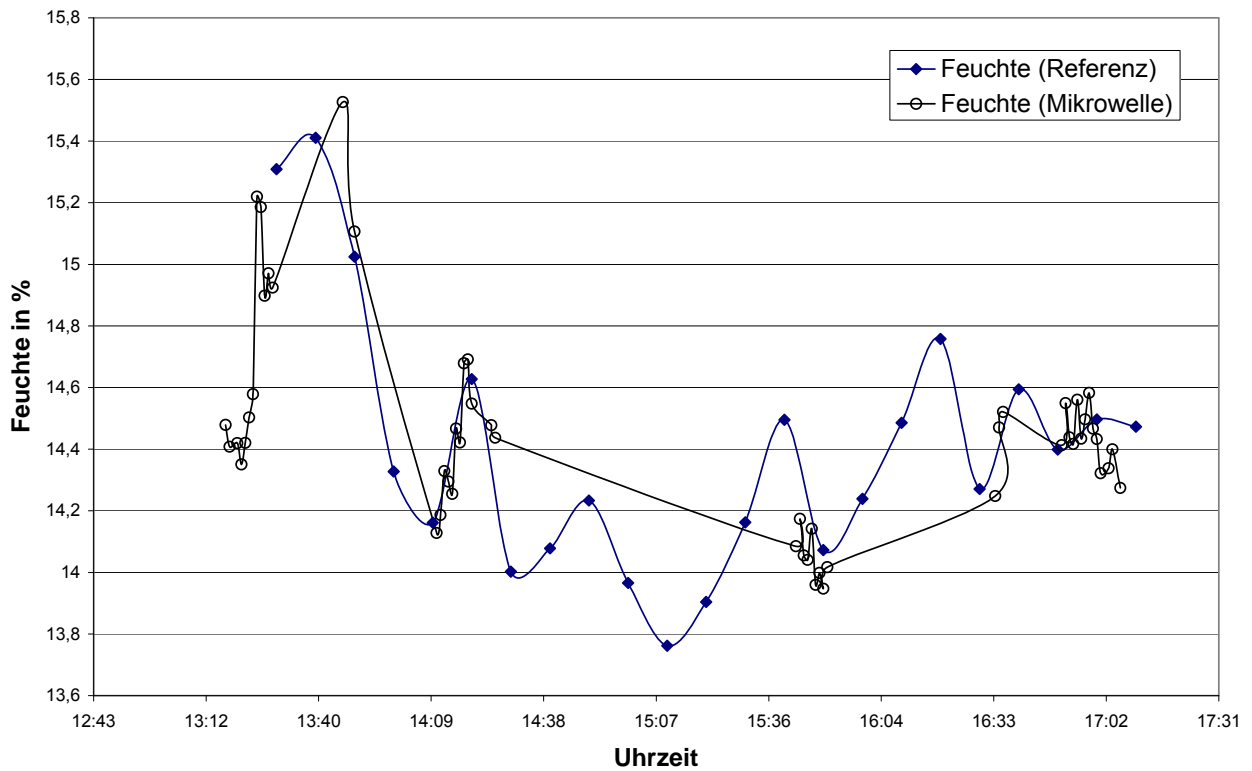


Bild 58: Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P66/50/4.

Bild 58 zeigt Messungen am Trocknereintrag mit dem neuen Sensor P66/50/4. Der Sensor war am Einlauftrichter des Trockners montiert, der periodisch mit Getreide gefüllt und entleert wird. Nach jeder Leerung konnte somit eine automatische Leermessung erfolgen. Bei der Mikrowellenmessung erfolgten Mittelwertbildungen über die Signale jeweils über eine Minute, alle 10 Minuten wurde eine Referenz-Feuchteprobe entnommen. Bei der Auswertung dieser Messreihe wurde festgestellt, dass der Mikrowellensensor jedoch ungünstig positioniert war und bei der Befüllung des Einlauftrichters nur zeitweise mit Getreide bedeckt wurde. Das gemessene Mikrowellen-Feuchteprofil in **Bild 58** ist deshalb sehr lückenhaft. Der Einbauort am Trocknereintrag ist also noch zu optimieren. Es können hier Messpositionen gefunden werden, an denen der Sensor regelmäßig bedeckt wird.

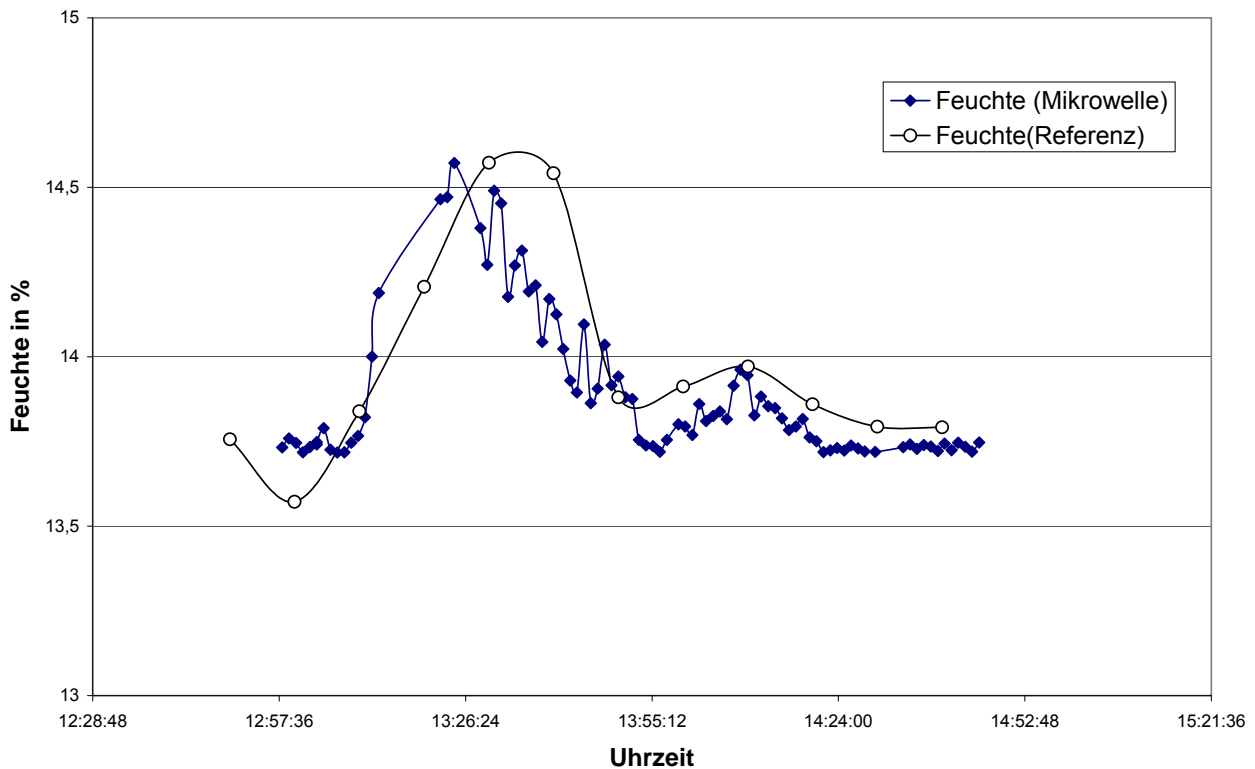


Bild 59: Messungen am Trockneraustrag mit dem Sensor P145/180.

Bild 59 zeigt Messungen am Trockneraustrag mit dem Sensor P145/180. Der Sensor war am Auslaufrichter des Trockners montiert, der periodisch mit Getreide gefüllt und entleert wurde. Nach jeder Leerung konnte somit eine automatische Leermessung erfolgen. Bei der Mikrowellenmessung erfolgten Mittelwertbildungen über die Signale jeweils einer Minute, alle 10 Minuten wurde eine Referenz-Feuchteprobe entnommen. Die in **Bild 59** gezeigte Messperiode beträgt ca. 2 h, die Standardabweichung zwischen Mikrowellen- und Referenzmessung beträgt $SD = 0,2\%$ w.b.

Eine weitere Sensorexperimente an der Hauptgetreideart Weizen war für den August 2009 vorgesehen. Wegen der sehr trockenen Witterung in Mecklenburg-Vorpommern in diesem Zeitraum wurde der Weizen in der Region ausschließlich trocken geerntet. Dadurch waren keine weiteren Messreihen möglich.

Dennoch wurde die Sensorentwicklung erfolgreich abgeschlossen. Mit der Entwicklung neuer Streufeldsensoren nach dem Mikrowellen-Resonatorverfahren konnte der messbare Feuchtebereich für Weizen, Roggen, Gerste, Triticale, Hafer und Mais erweitert werden. Diese Sensoren sind dadurch auch zur dichteunabhängigen Gutfeuchtemessung am Guteintrag von Getreidetrocknern einsetzbar. Die vorliegende Temperaturkompensation lässt auch die Messung innerhalb des Trockners zu. Die neuartigen Sensoren ermöglichen künftig eine sichere Trocknerregelung auf der Grundlage der direkten Online-Gutfeuchtemessung vor und nach der Trocknung.

7 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit des Ergebnisses im Sinne des fortgeschriebenen Verwertungsplans

Die erfolgreiche Sensorentwicklung und die damit erzielten Messergebnisse legen es nahe, das neue Messverfahren in der Praxis einzusetzen. Die neuen Sensoren müssen noch vom Prototypen- in ein Produktstadium überführt werden. Dies muss konstruktiv unter Berücksichtigung der an Getreidetrocknern vorliegenden Prozessbedingungen erfolgen. Anschließend können die Sensorsysteme in der Getreidetrocknung eingesetzt werden. Aufgrund des reduzierten Feuchtebereiches ist eine Messung der Feuchte am Trockneraustrag auch mit Standardsensoren der Fa. TEWS möglich.

Mit Hilfe der neuartigen Online-Mikrowellensensoren kann das Konzept der Trocknerregelung auf Basis der direkten Feuchtemessung vor und nach der Trocknung in die Praxis umgesetzt werden. Diese ermöglichen erstmals eine zuverlässige, dichteunabhängige Gutfeuchtemessung des erntefrischen Getreides am Trocknereintrag. Die Messbereichserweiterung konnte für die Getreidearten Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Triticale und Mais erreicht werden. Es wird eingeschätzt, dass die neuen Sensoren darüber hinaus auch kettenübergreifend im gesamten Ernte- und Nacherntebereich von Getreide einsetzbar sind.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die vorherrschenden Produktinhomogenitäten und die Ungleichmäßigkeit der Trocknung in Dächerschachttrocknern, die durch Designdefizite verursacht werden, sind von großem Nutzen für die Weiterentwicklung dieses Trocknungsverfahrens. Die verfahrenstechnische Optimierung des Trocknerapparates mit dem Ziel, die Prozess- und Produktqualität sowie die Energieeffizienz zu steigern, ist Gegenstand weiterer Forschungen.

Literatur

- ABU-HAMDEH N.H., OTHMAN A.M. (2004):** An Experimental Study and Mathematical Simulation of Wheat Drying. *Drying Technology* 22: 491-506
- AMOODEH T., KHOSHTAGHAZA M.H., MINAEI S. (2006):** Acoustic on-line grain moisture meter. *Computers and Electronics in Agriculture* 52 (1-2): 71-78
- BAKKER-ARKEMA F.W., LIU Q. (1997):** Stochastic Modelling of Grain Drying: Part 3: Analysis of Crossflow Drying. *J. Agric. Eng. Res.* 66: 281-286
- BERBERT P., MOLINA M., VIANA A., CARLESSO V., OLIVEIREA M. (2006):** Suitability of the function $[(e'-1)/e'']$ for on-line estimation of common bean moisture content at radiofrequencies. In: *Proceedings of the 15th International Drying Symposium (IDS 2006)*, Budapest, Hungary, 20-23 August: 7 p
- BERTRAND F., LECLAIRE L., LEVECQUE G. (2005):** DEM-based models for the mixing of granular materials. *Chemical Engineering Science* 60: 2517-2531
- BÖCKELMANN M. (2003):** Qualitätssicherung durch dokumentierte Trocknung. *Mühle + Mischfutter* 140 (23): 689-691
- BÖCKELMANN M., WEIMAR R.-J., LÜCKE W., VON HÖRSTEN D. (2007):** Der Einsatz von Mikrowellen zur Maistrocknung – Grundlagen und Laborversuche. *Agrartechnische Forschung* 13: 27-36

- BÖCKELMANN M., LÜCKE W., WEIMAR R.-J., VON HÖRSTEN D. (2007):** Der Einsatz von Mikrowellen zur Maistrocknung – Anwendungen im Technikumsmaßstab. Agrartechnische Forschung, 13: 101-109
- BROOKER D.B., BAKKER-ARKEMA F.W., HALL C.W. (1992):** Drying and Storage of Grains and Oilseeds. Van Nostrand Reinhold, New York
- BRUCE D.M. (1984):** Simulation of Multiple-Bed Concurrent-, Counter-, and Mixed-Flow Grain Driers. J. Agric. Eng. Res. 30: 361-372
- BRUCE D.M., MCFARLANE N.J.B. (1992):** Control of Mixed-flow Grain Driers: Testing of a Feedback-plus-Feedforward Algorithm. J. Agric. Engng. Res. 52: 11-23
- CAO C.W., YANG D.Y., LIU Q. (2007):** Research on Modeling and Simulation of Mixed-Flow Grain Dryer. Drying Technology 25: 681-687
- CENKOWSKI S., MIKETINAC M.J., KELM A.W. (1990):** Airflow patterns in a mixed-flow dryer. Can. Agric. Eng. 32: 85-90
- COURTOIS F., ABUD ARCHILA M., BONAZZI C., MEOT J.M., TRYSTRAM G. (2001):** Modeling and control of a mixed-flow rice dryer with emphasis on breakage quality. Journal of Food Engineering 49: 303-309
- CUNDALL P.A. (1971):** A Computer Model for Simulating Progressive Large Scale Movements in Blocky Rock Systems. In: Proceedings of the Symposium of the International Society of Rock Mechanics, Nancy, France, Vol. 1, Paper No. II-8
- CUNDALL P.A., STRACK O.D. (1979):** A Discrete Numerical Model for Granular Assemblies. Geotechnique 29: 47-65
- DANCKWERTS P.V. (1953):** Continuous flow systems. Chemical Engineering Science 2(1): 1-13
- DANTEC (2005):** Computer control system for continuous and semi-continuous grain dryers. Dantec Electronics Ltd., Waterloo, Canada
- FARKAS I., REMENYI P., BIRO A. (2000):** Modelling aspects of grain drying with a neural network. Computers and Electronics in Agriculture 29: 99-113
- FREUDENBERGER A. (1989):** Möglichkeiten der Feuchtemessung bei verfahrenstechnischen Trocknungsprozessen. Chem.-Ing.-Technik 61: 953-957
- GASTEIGER A. (1992):** Online-Feuchtemessung. Mühle + Mischfutter 129, 749
- GHOSH P.K., JAYAS D.S., GRUWEL M.L.H., WHITE N.D.G. (2007):** A magnetic resonance imaging study of wheat drying kinetics. Biosystems Engineering 97: 189-199
- GINER S.A., BRUCE D.M., MORTIMORE S. (1998A):** Two-Dimensional Simulation Model of Steady-state Mixed-Flow Grain Drying. Part 1: The Model. J. Agric. Eng. Res. 71: 37-50
- GINER S.A., BRUCE D.M., MORTIMORE S. (1998B):** Two-Dimensional Simulation Model of Steady-state Mixed-Flow Grain Drying. Part 2: Experimental Validation. J. Agric. Eng. Res. 71: 51-66
- GNIELINSKI V., MERSMANN A., THURNER F. (1993):** Verdampfung, Kristallisation, Trocknung. Verlag Vieweg, Wiesbaden
- GRAMATTE W., NIETHAMMER F. (2000):** Inline Feuchteerfassungssystem TRIME®-GW. DLG Prüfbericht Nr. 4866, DLG Groß-Umstadt
- GRAMATTE W., HÄUSER S. (2004):** RIELA Durchlauftrockner GDT 200. DLG-Prüfbericht Nr. 5360, DLG Groß-Umstadt
- GRÖGER T. (2005):** Partikelsimulationen zur Optimierung verfahrenstechnischer Anlagen. Mühle + Mischfutter 142 (1): 12-13

- HAUSCHILD T. (2005):** Density and Moisture Measurements Using Microwave Resonators. In: Kupfer, K. (Ed.) *Electromagnetic Aquametry, Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances*. Springer Verlag, Heidelberg
- HEINDL A., HEINDL TH. (1998):** Kontinuierliche Feuchtemessung zur Regelung von Bandtrocknern. *Z. Arzn. Gew. Pfl.* 3: 146-154
- HERRMANN R., SIKORA J. (1997):** Mikrowellen-Feuchtemeßtechnik mit Resonatoren und ihre Anwendungen. In: K. Kupfer u. a. *Materialfeuchtemessung*. Band 513. Expert Verlag, Renningen
- IMKO MICROMODULTECHNIK GMBH ETTLINGEN (2010):** Internet (www.imko.de)
- IROBA K. L. (2008):** Simulation of Solid Mass Flow in a Mixed-Flow Grain Dryer using Discrete Element Method (DEM). Master's Thesis, Otto-von-Guericke University Magdeburg
- IROBA K.L., WEIGLER F., MELLMANN J., METZGER T., TSOTSAS E. (2009):** Particle Velocity Profiles and Residence Time Distribution in Mixed-Flow Grain Dryers. In: *Proceedings of the 6th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids (ChoPS)*, 3 – 7 August, Brisbane, Australia: 79-84
- IROBA K.L., WEIGLER F., MELLMANN J., METZGER T., TSOTSAS E. (2010):** Residence Time Distribution in Mixed-Flow Grain Dryers. *Drying Technology* 28, in press
- ISO 712 (1998):** Cereals and cereal products – Determination of moisture content – Routine reference method. Third edition. © ISO
- ISO 6540 (1980):** Maize – Determination of moisture content (on milled grains and on whole grains). First edition. © ISO
- ITASCA CONSULTING GROUP, INC. (2004):** PFC 2D. Version 3.1: Theory and Background Manual. Minneapolis, USA
- JAYAS D.S., WHITE N.D.G., MUIR W.E. (1995):** *Stored-Grain Ecosystems*. Marcel Dekker Inc., New York
- KLEMMER K.-D. (1989):** Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Modellierung des Stoff- und Wärmeüberganges in einem Dächerschachttrockner für Getreide. Dissertation, TU Dresden
- KLINGER J. (1977):** Einige thermodynamische und strömungstechnische Untersuchungen zur Modellierung der Vorgänge in Dächerschachttrocknern für Getreidekörner. Dissertation, TU Dresden
- KOCSIS L., TEODOROV T., MELLMANN J. (2007):** Effect of the Walls on Grain Mass Flow in Mixed-Flow Dryers. In: *Proceedings of the International Conference on Intensifying Proceedings of Biomaterial Processings (PROBIOM)*, Sinaia, Romania, 20-23 August: 11 p
- KOCSIS L., SCHLEMM U., RICHTER H., MELLMANN J., FARKAS I. (2008A):** On-line Microwave Measurement of the Moisture Content of Wheat. In: *Proceedings of the 17th World Congress of International Federation of Automatic Control (IFAC 2008)*, July 6-11, 2008, Seoul, Korea: 631-635
- KOCSIS L., TEODOROV T., MELLMANN J., GOTTSCHALK K., MÉSZÁROS C., FARKAS I. (2008B):** Analysis of Grain Mass Flow Experiments in a Mixed-Flow Dryer. In: *Proceedings of the 17th World Congress of International Federation of Automatic Control (IFAC 2008)*, July 6-11, Seoul, Korea: 1608-1612
- KOCSIS L., FARKAS I., MELLMANN J., GOTTSCHALK K., MÉSZÁROS C. (2008C):** Moisture content fluctuation caused by mass flow in the mixed-flow dryer. In: *Proceedings of the 16th International Drying Symposium (IDS 2008)*, Hyderabad, India, November 9-12: 697-701
- KOCSIS L., FARKAS I., MÉSZÁROS C., TEODOROV T., MELLMANN J. (2009):** Moisture Content Distribution Comparison in Pilot and Industrial Mixed-Flow Dryers. In: *Proceedings of the 4th Nordic Drying Conference*, 17-19 June, Reykjavik, Iceland

- KOCSIS L., VASHISHTHA V. (2007):** Different types of measurements of the wheat moisture content. Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)
- KRISCHER O., KAST W. (1978):** Trocknungstechnik. Band 1: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik. 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin
- KUNIBERT M. (1983):** Transport, Umschlag, Lagerung in der Landwirtschaft. VEB Verlag Technik, Berlin
- KUPFER K. (1997):** Materialfeuchtemessung. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim
- KWAPINSKA M., SAAGE G., TSOSTAS E. (2006):** Mixing of particles in rotary drums: A comparison of discrete element simulations with experimental results and penetration models for thermal processes. Powder Technology 161: 69-78
- LATEIN T., BLUME P., KÖHLER K., RUF R. (2003):** Erfahrungen mit einer Trocknersteuerung im Feldeinsatz. Mühle + Mischfutter 140 (16/17): 481-484
- LAXHUBER T. (2001):** Europas größte Mais-Trocknungsanlage. Mühle + Mischfutter 138 (23): 772
- LEVENSPIEL O., SMITH W.K. (1957):** Notes on the diffusion-type model for the longitudinal mixing of fluids in flow. Chemical Engineering Science 6: 227-233
- LIU Q., MONTROSS M.D., BAKKER-ARKEMA F.W. (1997):** Stochastic Modelling of Grain Drying: Part 1: Experimental Investigation. J. Agric. Eng. Res. 66: 267-273
- LIU Q., BAKKER-ARKEMA F.W. (1997):** Stochastic Modelling of Grain Drying: Part 2: Model Development. J. Agric. Eng. Res. 66: 275-280
- LIU Q., BAKKER-ARKEMA F.W. (2001):** A model-predictive controller for grain drying. Journal of Food Engineering 49: 321-326
- LIU X., CHEN X., WU W., ZHANG Y. (2006):** Process control based on principal component analysis for maize drying. Food Control 17: 894-899
- MALTRY W. (1966):** Einige Untersuchungen zur Aufklärung des Verhaltens von Getreide im Dächer-Schachttrockner. Archiv für Landtechnik 5 (3): 223-264
- MALTRY W., PÖTKE E., SCHNEIDER B. (1975):** Landwirtschaftliche Trocknungstechnik. 2. Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin
- MALTRY W. (1975):** Wirtschaftliches Trocknen. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden
- MCFARLANE N.J.B., BRUCE D.M. (1991):** Control of Mixed-flow Grain-driers: Development of a Feedback-plus-Feedforward Algorithm. J. Agric. Engng. Res. 49: 243-258
- MELLMANN J. (1989):** Zonales Feststoffmassenstrommodell für flammenbeheizte Drehrohrreaktoren. Dissertation, Technische Universität Magdeburg
- MELLMANN J., RICHTER I.-G., MALTRY W. (2005):** Optimierte Steuerung von Getreide-Schachttrocknern. Bornimer Agrartechnische Berichte, Heft 52, Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V. (ATB)
- MELLMANN J., RICHTER I.-G., MALTRY W. (2007):** Experiments on Hot-Air Drying of Wheat in a Semi-Technical Mixed-Flow Dryer. Drying Technology 25: 1287-1295
- MELLMANN J., KOCSIS L., FARKAS I. (2008):** Analysis of the dynamic response of a mixed-flow grain dryer on the basis of reversing experiments. In: Proceedings of the International Symposium Reliable Flow of Particulate Solids IV (RELPOWFLO IV), 10-12 June, Tromsø, Arctic Norway
- MELLMANN J., IROBA K.L., METZGER T., TSOTSAS E. (2010A):** Gutfeuchte- und Verweilzeitverteilungen in Dächerschachttrocknern für Getreide. Jahrestreffen des ProcessNet-Fachausschusses Trocknungstechnik, 1.-2. März, Göttingen

- MELLMANN J., IROBA K.L., METZGER T., TSOTSAS E. (2010B):** DEM modelling of solids transport in mixed-flow dryers. In: Proceedings of the 6th World Congress on Particle Technology (WCPT6 2010), 26 – 29 April, Nürnberg, Germany
- MELLMANN J., TEODOROV T. (2010):** Solids Transport in Mixed-Flow Dryers. Powder Technology 112, submitted
- MILLER P.C.H., WHITFIELD R.D. (1984):** The Predicted Performance of a Mixed-Flow Grain Dryer. J. Agric. Eng. Res. 30: 373-380
- MOHSENIN N.N. (1970):** Physical Properties of Plants and Animal Materials, Volume 1. Gordon and Breach Science Publishers Inc., New-York
- MÜHLBAUER W. (2009):** Handbuch der Getreidetrocknung. AgriMedia Verlag, Clenze
- MÜNZING K. (2008A):** Die Wasseraktivität als Leitgröße im Umgang mit Getreide. Mühle + Mischfutter 145 (3): 65-69
- MÜNZING K. (2008B):** Mühlenfähiges Getreide nur von lagerfesten Partien. Mühle + Mischfutter 145 (19): 648-650
- NEETHIRAJAN S., KARUNAKARAN C., JAYAS D.S., WHITE N.D.G. (2006):** X-ray Computed Tomography Image Analysis to explain the Airflow Resistance Differences in Grain Bulks. Biosystems Engineering 94 (4): 545-555
- NELLIST M.E. (1974):** The drying of ryegrass seeds in deep layers. Ph.D. Thesis, Univ. of Newcastle-upon-Tyne (unpubl.)
- NELLIST M.E., BRUCE D.M. (1995):** Heated-Air Grain Drying. In: Jayas, D.S., White, N.D.G., Muir, W.E. (Eds.) Stored-Grain Ecosystems. Marcel Dekker Inc., New York: 609-659
- OLESEN H.T. (1982):** Korntørring (Getreidetrocknung). Innovation, Development, Engineering ApS, Thisted
- PABIS S., JAYAS D.S., CENKOWSKI S. (1998):** Grain Drying. Theory and Practice. John Wiley & Sons Inc., New York
- POPPE G. (2007):** Feuchtemessung im Prozess, Bauart Döscher & Döscher. Mühle + Mischfutter 144 (21): 752
- POPPE G. (2010):** Trocknungstechnik, Bauart Goldsaat. Mühle + Mischfutter 147 (7): 212-213
- PROSSER P. (2009):** Experimentelle Untersuchungen zur Getreidetrocknung an einem Dächer-schachttrockner. FHTW Berlin
- RENSTRÖM R. (2008):** Mean residence time and residence time distribution when sawdust is dried in continuous dryers. Drying Technology 26: 1457-1463
- RIELA GETREIDE- & MISCHFUTTERTECHNIK GMBH (2010)** Internet (www.riela.de)
- RIOU H., HERRMANN R. (1998):** Schnellmeßmethode für Mischfutterfeuchte mit Mikrowellentechnik. Sonderdruck aus: Kraftfutter 11: 2-4
- SADD M., ADHIKARI G., CARDOSO F. (2000):** DEM simulation of wave propagation in granular materials. Powder Technology 109: 222-233
- SCHLEMM U., RICHTER H., KOCSIS L., MELLMANN J. (2008):** Feuchtemessung in Weizen mit der Mikrowellen-Resonanzmethode. Mühle + Mischfutter 145 (23): 786-789
- SITOMPUL J.P., STADI I., SUMARDIONO S. (2003):** Modelling and Simulation of Momentum, Heat, and Mass Transfer in a Deep-Bed Grain Dryer. Drying Technology 21: 217-229
- SOKHANSANJ S., LANG W. (1996):** Prediction of Kernel and Bulk Volume of Wheat and Canola during Adsorption and Desorption. Journal of Agricultural Engineering Research 63: 129-136

- SPITZLEI M. (2002):** Prozeßautomatisierung und Optimierung durch Online-Feuchtemessung. Mühle + Mischfutter 139 (20): 579-580
- STAKIC M., TSOTSAS E. (2005):** Model-Based Analysis of Convective Grain Drying Processes. Drying Technology 23: 1895-1908
- STÄRK E., GRUNEWALD H., MÜLLER C., RÖSSLER L. (2009):** Innovative Nah-Infrarot-Technik für die Qualitätssicherung und Prozesskontrolle. Mühle + Mischfutter 146 (9): 280-282
- STELA LAXHUBER GMBH MASSING (2010):** Internet (www.stela.de)
- STEWART R., BRIDGWATER J., ZHOU Y., YU A. (2001):** Simulated and measured flow of granules in bladed mixer - a detailed comparison. Chemical Engineering Science 56: 5457-5471
- TEODOROV T. (2006):** Optimierung und Erprobung der Schüttgut-Austragsvorrichtung an einem Getreide-Schachttrockner. Diplomarbeit, Technische Universität Sofia
- TEWS (1991):** Process and device for determining the moisture content of the material of a test object using microwaves. EP 468023 B1, TEWS Elektronik, Hamburg
- TEWS (1998):** Microwave stray field sensor for humidity / density measurements. EP 908718 B1 TEWS Elektronik, Hamburg
- TEWS M., SCHLEMM U., RICHTER H. (2009):** Sensor zur Online-Getreidefeuchtemessung. Abschlussbericht zum Teilvorhaben TV 4 des BMBF-Rahmenprojekts ProSenso.net2 (PSN2), Tews Elektronik Hamburg
- TEWS ELEKTRONIK GMBH HAMBURG (2010):** Internet (www.tews-elektronik.com)
- THEISEN K.-H. (1995):** Mit Mikrowellen Feuchte im Prozeß messen. Verfahrenstechnik 29: 66-68
- TÖPFER H., RUDERT S. (1979):** Einführung in die Automatisierungstechnik. 4. Auflage. VEB Verlag Technik, Berlin
- TSOTSAS E., MUJUMDAR A.S. (2007):** Modern Drying Technology. Vol. 1: Computational Tools at Different Scales. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim
- TSOSTAS E., KWAPINSKA M., SAAGE G. (2007):** Modeling of contact dryers. Drying Technology 25: 1377-1391
- UNBEHAUEN H. (2008):** Regelungstechnik I. 15. Auflage, Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden
- VOGELEI S., BAUMANN G. (2007):** Robust und leistungsstark – Mikrowellengestütztes Feuchtebestimmungssystem für die Trocknung von Schüttgütern. dei 12: 16-17
- WHITFIELD R.D. (1988A):** Control of a Mixed-flow Drier. Part 1: Design of the Control Algorithm. J. Agric. Engng. Res. 41: 275-287
- WHITFIELD R.D. (1988B):** Control of a Mixed-flow Drier. Part 2: Test of the Control Algorithm. J. Agric. Engng. Res. 41: 289-299
- XU Q., PANG S. (2008):** Mathematical modeling of rotary drying of woody biomass. Drying Technology 26: 1344-1350

Verzeichnis der Symbole und Indizes

a_i, b_i	Kalibrationskoeffizienten	
A	Verschiebung der Resonanzfrequenz	Hz
A	Querschnittsfläche	m ²
B	Vergrößerung der Halbwertsbreite der Resonanz	Hz
d	Schichtdicke	m
d_p	mittlerer Partikeldurchmesser	m
D	Tiefe (depth) des Trockners	m
e	Regelabweichung	
E	Elastizitätsmodul	N/m ²
f	Resonanzfrequenz	Hz
F	Gutfeuchte	% w.b.
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
h	Schichthöhe	m
H	Höhe des Trockners	m
k	Partikelformfaktor in Gleichung (39)	-
k	Steifigkeit	N/m
l_d	Lokaler Dämpfungskoeffizient	-
l_{PF}	Länge der Partikelbahn	m
L	Länge des Austragsschlitzes	m
\dot{m}	Massenstromdichte	kg/(m ² ·s)
M	Masse	kg
\dot{M}	Massenstrom	kg/s
N	Anzahl	
\dot{N}	dimensionsloser Partikelstrom	
P	Wahrscheinlichkeit	
t	Zeit	s
$t_1 \dots t_4$	Zeitpunkte im Betrieb des Austragsschiebers (Bild 25)	s
Δt	Zeitintervall	s
T	Guttemperatur	°C
T_m	mittlere (hydrodynamische) Verweilzeit	s
ν	viskoser Dämpfungskoeffizient	-
v_p	Partikelgeschwindigkeit	m/s

\bar{v}_p	mittlere Partikelgeschwindigkeit	m/s
V	Volumen	m ³
w	Halbwertsbreite der Resonanz	Hz
w	Breite der Austragsschlitze	m
w	Führungsgröße	
W	Breite des Trockners, -segmentes	m
x	kartesische Koordinate	m
x	Regelgröße	
y	kartesische Koordinate; Weglänge	m
y	Stellgröße	
Y	absolute Luftfeuchte	kgH ₂ O/kgL ^{tr}
z	Störgröße	

Griechische Symbole

δ	Dicke eines Weizenkorns	m
Φ	Mikrowellenfeuchtewert	-
μ	Reibungskoeffizient	-
Θ	Neigungswinkel des Auslauftrichters	°
ρ_b	Schüttdichte	kg/m ³
τ	dimensionslose Zeit	

Indizes

A	Austrag; Luftkanal (air duct)
B	(Tracer-) Durchbruch, break-through
$cont$	kontinuierlich, continuous
C	Schließen, closing
D	Trockner (dryer); Austrag (discharge)
DS	Austragsschlitz (discharge slot)
exp	Experiment
E	Eintrag
h	horizontal
H	hold-up (Masse)
int	interrupted
L	Luft

<i>m</i>	mittlere
<i>m</i>	(mit Material) gefüllter Resonator
<i>n</i>	Normal; nominal, Nenn-
<i>P</i>	particle
<i>PF</i>	Partikelbewegung (particle flow)
<i>O</i>	Öffnen, opening
<i>R</i>	Ruhe, resting
<i>sim</i>	Simulation
<i>S</i>	Schüttgut; Stand, standing; Scher
<i>t</i>	total, gesamt
<i>tr</i>	trocken
<i>Tr</i>	Tracer
<i>TG</i>	Trockengut
<i>TP</i>	Tracerpartikel
<i>v</i>	vertikal
<i>W</i>	Warten, waiting; Wand
<i>Z</i>	Ziel
0	leerer Resonator; vor der Befeuchtung
1	nach der Befeuchtung
1 ... 4	Zeitpunkte im Betrieb des Austragsschiebers (Bild 25)

Abkürzungen

DEM	Diskrete Elemente Methode
m.c.	moisture content
SD	standard deviation (Standardabweichung)
w.b.	wet basis (bezogen auf feuchtes Gut)

Verzeichnis der Bilder

Bild 1:	Resonanzkurve.	192
Bild 2:	Resonanzkurven des leeren und des gefüllten Resonators.	193
Bild 3:	Planare Sensoren der Fa. TEWS Elektronik.	196
Bild 4:	Kalibrationsmessungen: Mikrowellen-Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte.	200
Bild 5:	Kalibrationsmessungen: Verschiebung der Resonanzfrequenz A als Funktion der Feuchte.	200
Bild 6:	Kalibrationsmessungen: Ergebnis der Feuchtemessung, $SD = 0,51\%$ Bild 7: Feuchtemessung mit Kompensation der Produkttemperatur, Sensor P145/180.	201
Bild 7:	Feuchtemessung mit Kompensation der Produkttemperatur, Sensor P145/180.	202
Bild 8:	Feuchtemessung mit Kompensation der Produkttemperatur, Sensor P66/50.	203
Bild 9:	Simulierte Verteilung des elektrischen Feldes auf der Oberfläche eines Planarsensors.	204
Bild 10:	Prototyp des Sensors P66/50/4 für den erweiterten Feuchtemessbereich 205	205
Bild 11:	Weizen: Mikrowellen-Feuchtwert Φ als Funktion der Feuchte, Sensor P66/50/4.	205
Bild 12:	Lage des Maximums über der Guttemperatur für die drei verwendeten Sensoren.	206
Bild 13:	Dächerschachttrockner ‚Durchlauftrockner Typ WS‘ der Firma PETKUS als Beispiel einer Installationsumgebung der Gutfeuchte- und Guttemperatur-Messtechnik über der Höhe.	207
Bild 14:	Lage der Maxima in den verschiedenen Einbausituationen am Trocknereintrag, dem Ende der Trocknungszone und am Trockneraustrag.	208
Bild 15:	Roggen: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.	209
Bild 16:	Gerste: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.	209
Bild 17:	Tritikale: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.	210
Bild 18:	Feuchtemessbereich für Weizen, Gerste, Roggen und Triticale bei Verwendung unterschiedlicher Sensoren.	210
Bild 19:	Hafer: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.	211
Bild 20:	Mais: Mikrowellen - Feuchtwert Φ in Abhängigkeit von der Feuchte, Sensor P66/50/4.	212
Bild 21:	Feuchtemessbereich für Hafer und Mais bei Verwendung unterschiedlicher Sensoren.	212
Bild 22:	Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P145/180, $SD = 0,22\%$ w.b.	214
Bild 23:	Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P145/180, $SD = 0,22\%$ w.b.	214

Bild 24:	Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P66/50/4, SD = 0,22% w.b.	215
Bild 25:	Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P66/50/4, SD = 0,22% w.b.	215
Bild 26:	Messungen am Trockneraustrag mit dem Sensor P66/50, SD = 0,55% w.b.	216
Bild 27:	Messungen am Trockneraustrag mit dem Sensor P66/50, SD = 0,55% w.b.	216
Bild 28:	Foto (a) und Schema (b) der halbtechnischen ATB-Versuchsanlage.....	219
Bild 29:	Schnittdarstellung (a) und konstruktives Detail (b) des Schlitzbodenaustrags.....	219
Bild 30:	Arbeitsschritte eines Öffnungs- und Schließzyklus' des Schlitzbodenaustrags.....	221
Bild 31:	Zeitliche Abfolge von Bewegungszyklen des Schlitzbodenaustrags.	221
Bild 32:	Schüttgutmassenstrom in Abhängigkeit von der Standzeit am Beispiel eines Industrie-trockners für Weizen (14% w.b.).....	225
Bild 33:	Austragscharakteristik des Versuchstrockners: Schüttgutmasse als Funktion der Austragszeit für zwei unterschiedliche Weizenpartien.....	226
Bild 34:	Schüttgutmassenstrom des Versuchstrockners in Abhängigkeit von der Austragszeit für Weizen (12% w.b.) bei einer Standzeit von 300 s.	227
Bild 35:	Schemata des ATB-Versuchstrockners (a) und des simulierten Trockners (b). 1, 2: Schichten in denen die Partikelgeschwindigkeit ermittelt wurde. 3, 4: Feststehende und bewegte Teile des Schlitzbodenaustrags.....	233
Bild 36:	DEM-Simulation: Berechnete Partikelgeschwindigkeitsverteilungen: a) Schicht 1 (Mitte). b) Schicht 2 (links), siehe Bild 35b	235
Bild 37:	DEM-Simulation der Verweilzeitverteilung: a) Tracerpartikelschicht zu Beginn (1 = Startposition). b) Entmischung im Verlauf der Simulation.	236
Bild 38:	DEM-Simulation: berechneter Verlauf der Verweilzeitverteilung.	237
Bild 39:	DEM-Simulation: Analyse der Partikeltrajektorien: 1 – Startposition der Tracerpartikel. a, b – Strömungshindernisse (halbe Luftkanäle).	237
Bild 40:	Schichten im Versuchstrockner, in denen die Partikelgeschwindigkeit gemessen wurde: A – Schicht 2, links. B – Schicht 2, Mitte. Die Pfeile zeigen rote Farbpartikel im Verweilzeitexperiment.....	239
Bild 41:	Gemessene Partikelgeschwindigkeitsverteilungen im interrupted bzw. continuous flow: a) Schicht 2A, links. b) Schicht 2B, Mitte.	239
Bild 42:	Schichten rot gefärbter Tracerpartikel im Verweilzeitexperiment: a) zu Beginn des Versuchs. b) Bewegungsverhalten der entmischten Farbpartikelschicht.....	241
Bild 43:	Gemessene Verweilzeitverteilung im ATB-Versuchstrockner.....	243
Bild 44:	Vergleich zwischen berechneter und gemessener Verweilzeitverteilung (dimensionslose Darstellung).	245
Bild 45:	Blockschaltbild eines Standardregelkreises.	247
Bild 46:	Statische Kennlinien des Technikumstrockners (* Strömungsgeschwindigkeit im Lückenvolumen der Schüttung). a) $F_A = f(\dot{M}_{TG})$. b) $F_A = f(\mathcal{Q}_L)$. c) $F_A = f(F_E)$	249
Bild 47:	Dirichlet'sche Sprungfunktion.	250

Bild 48:	Sprungantwortfunktion des Technikumstrockners auf einen Sprung der Zulufttemperatur am Eintrag (* Strömungsgeschwindigkeit im Lückenvolumen der Schüttung).....	251
Bild 49:	Sprungantwortfunktion des Technikumstrockners auf einen Gutfeuchtesprung am Eintrag (* Strömungsgeschwindigkeit im Lückenvolumen der Schüttung).	251
Bild 50:	Luftkanalanordnungen (+ Zuluft, - Abluft): a) horizontal (klassisch); b) diagonal, Schmidt-Seeger GmbH.	253
Bild 51:	Versuchsaufbau zur Massenstromverteilung am Trockneraustrag. a) Hubvorrichtung. b) Messboxen.	254
Bild 52:	Massenstromverteilungen über dem Trocknerquerschnitt, gemessen am Austrag in Versuch 1 (a) und Versuch 2 (b).	255
Bild 53:	Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen am Trockneraustrag: Versuch 1, horizontale Luftkanalanordnung.	257
Bild 54:	Gutfeuchte- und Guttemperaturverteilungen am Trockneraustrag: Versuch 2, diagonale Luftkanalanordnung.	257
Bild 55:	Gutfeuchte am Trockneraustrag als Funktion der Trocknerbreite: a) Versuche 1 und 2 im Technikumsmaßstab. b) Versuch 3 am Industrietrockner der Firma PETKUS.....	258
Bild 56:	Großtechnische Erprobung der Mikrowellensensoren: Messorte am Industrietrockner.	261
Bild 57:	Referenzgutfeuchten am Eintrag und Austrag des Industrietrockners: Messwerte für Gerste (vgl. Versuch 3, Tabelle 5).....	262
Bild 58:	Messungen am Trocknereintrag mit dem Sensor P66/50/4.	263
Bild 59:	Messungen am Trockneraustrag mit dem Sensor P145/180.	264

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Ergebnisse der Probenvorbereitung am Beispiel Mais.	197
Tabelle 2:	Feuchtebestimmung im Trockenschrank bei Getreide und Mais nach ISO-Standards.....	198
Tabelle 3:	Dimensionen der Trockner und Tracerpartikelschicht in Simulation und Experiment.	231
Tabelle 4:	Partikeleigenschaften von Weizen und verwendete Modellparameter.	232
Tabelle 5:	Parameter ausgewählter Trocknungsversuche.....	253

**In der Reihe
Bornimer Agrartechnische Berichte**

sind bisher erschienen:

Heft 1	Technik und Verfahren der Landschaftspflege	1992
Heft 2	Beiträge zur Lagerung und Verarbeitung pflanzenbaulicher Produkte	1993
Heft 3	Technik und Verfahren in der Tierhaltung	1993
Heft 4	Technik und Verfahren der Landschaftspflege und für die Verwendung der anfallenden Materialien	1994
Heft 5	Verfahrenstechnik der Aufbereitung, Lagerung und Qualitätserhaltung pflanzlicher Produkte	1994
Heft 6	Biokonversion nachwachsender Rohstoffe und Verfahren für Reststoffbehandlung	1994
Heft 7	Preußische Versuchs- und Forschungsanstalt für Landarbeit und Schlepperprüffeld in Bornim 1927 bis 1945	1995
Heft 8	Qualitätssicherung und Direktvermarktung	1996
Heft 9	Konservierende Bodenbearbeitung auf Sandböden	1996
Heft 10	Anwendung wärme- und strömungstechnischer Grundlagen in der Landwirtschaft	1996
Heft 11	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1996	1996
Heft 12	Aufbereitung und Verwertung organischer Reststoffe im ländlichen Raum	1996
Heft 13	Wege zur Verbesserung der Kartoffelqualität durch Verminderung der mechanischen Beanspruchung	1997
Heft 14	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1997	1997
Heft 15	Technische und ökonomische Aspekte der Nutztierhaltung in großen Beständen	1997
Heft 16	11. Arbeitswissenschaftliches Seminar	1997
Heft 17	Nachwachsende Rohstoffe im Land Brandenburg Stand Aktivitäten und Perspektiven einer zukunftsfähigen und umweltgerechten Entwicklung	1998
Heft 18	Qualität von Agrarprodukten	1998
Heft 19	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1998	1998
Heft 20	Beiträge zur teilflächenspezifischen Bewirtschaftung	1998
Heft 21	Landnutzung im Spiegel der Technikbewertung – Methoden Indikatoren, Fallbeispiele	1998

Heft 22	Kriterien der Nachhaltigkeit in der Verfahrensentwicklung für die Nutztierhaltung	1999
Heft 23	Situation und Trends in der Landtechnik / Erneuerbare Energien in der Landwirtschaft	1999
Heft 24	Institut für Landtechnik der Deutschen Akademie der Landwirtschaftswissenschaften zu Berlin 1951 bis 1965	1999
Heft 25	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 1999 / 2000	2000
Heft 26	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2001	2001
Heft 27	Approaching Agricultural technology and Economic Development of Central and Eastern Europe	2001
Heft 28	6 th International Symposium on Fruit, Nut, and Vegetable Production Engineering	2001
Heft 29	Measurement Systems for Animal Data and their Importance for Herd Management on Dairy Cow Farms	2002
Heft 30	Produktion, Verarbeitung und Anwendung von Naturfasern	2002
Heft 31	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2002	2002
Heft 32	Biogas und Energielandwirtschaft - Potenzial, Nutzung, Grünes Gas TM , Ökologie und Ökonomie	2003
Heft 33	Sozioökonomische Aspekte zu Perspektiven des Offenlandmanagements	2003
Heft 34	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2003	2003
Heft 35	Energieholzproduktion in der Landwirtschaft Potenzial, Anbau, Technologie, Ökologie und Ökonomie	2004
Heft 36	High-Tech Innovationen für Verfahrensketten der Agrarproduktion. Statusseminar 2003	2004
Heft 37	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2004	2004
Heft 38	Die Landmaschinenprüfung in der DDR 1951-1991 und ihre Vorgeschichte	2004
Heft 39	Energieverlust und Schimmelpilzentwicklung bei der Lagerung von Feldholz-Hackgut	2005
Heft 40	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2005	2005
Heft 41	Demonstration der Langzeitwirkung bedarfsorientierter Fungizidbehandlung mit dem CROP-Meter	2005
Heft 42	Biochemicals and Energy from Sustainable Utilization of herbaceous Biomass (BESUB)	2005

Heft 43	Ozontes Waschwasser zur Qualitätssicherung leichtverderblicher Produkte - Entwicklung einer <i>Fuzzy-Logic</i> -Steuerung des Waschprozesses	2005
Heft 44	Messsystem zur Bewertung des Unkrautvorkommens	2005
Heft 45	Anwendung der Thermographie zur Optimierung der Belüftungssteuerung bei der Lagerhaltung landwirtschaftlicher Produkte	2005
Heft 46	Membranbioreaktor zur Aufbereitung von Schlachthofabwässern	
	Prozesssteuerung von Biogasanlagen mit Kofermentation	2005
Heft 47	Verschleißeinfluss auf das Förderverhalten von Drehkolbenpumpen	2005
Heft 48	Qualitätserhaltung und Qualitätssicherung von Bioobst und Biogemüse in der Nachernte	2005
Heft 49	Miniaturisiertes Datenerfassungs-System zum Implantieren in Früchte und zur Messung ihrer mechanischen Belastung durch Ernte- und Nachernteverfahren	2005
Heft 50	Prozesskontrolle der Qualität von frischem Obst und Gemüse mit Hilfe eines Multigas-Sensors	2005
Heft 51	Entwicklung eines Echtzeitsensors für die Stärkebestimmung bei Kartoffeln als funktionaler Bestandteil eines optoelektronischen Verleseautomaten	2005
Heft 52	Optimierte Steuerung von Getreide-Schachttrocknern	2005
Heft 53	Möglichkeiten und Grenzen der energetischen Nutzung von Rizinusöl	2005
Heft 54	Non-Destructive Methods for Detecting Health-Promoting Compounds COST Action 924 Working Group Meeting	2005
Heft 55	4 th IFAC / CIGR Workshop Control Applications in Post - Harvest and Processing Technology (CAPPT 2006) 26th - 29th March 2006, Potsdam, GERMANY	2006
Heft 56	Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft Workshop 2006	2006
Heft 57	Kontrolle der Frische in der Nacherntekette von Ökogemüse	2006
Heft 58	Entwicklung eines innovativen Dekontaminationsverfahrens als Technologieantwort auf zukünftiges Qualitätsmanagement im Nacherntebereich	2006
Heft 59	Experimental Studies and Mathematical Modelling of Solar Drying System for Production of High Quality Dried Tomato	2007
Heft 60	13. Workshop Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft & 4. Workshop Precision Farming	2007

Heft 61	Energiepflanzen im Aufwind Wissenschaftliche Ergebnisse und praktische Erfahrungen zur Produktion von Biogaspflanzen und Feldholz	2007
Heft 62	14. Workshop Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft	2008
Heft 63	Experten-Workshop Lagerung von Holzhackschnitzeln	2008
Heft 64	Postharvest unlimited 2008	2008
Heft 65	Vom Agrarrohstoff zu neuen Produkten – Verfahrenstechnische Forschung im Nacherntebereich	2009
Heft 66	16. Arbeitswissenschaftliches Kolloquium des VDI-MEG Arbeitskreises Arbeitswissenschaften im Landbau	2009
Heft 67	Monitoring der methanbildenden Mikroflora in Praxis-Biogasanlagen im ländlichen Raum: Analyse des Ist-Zustandes und Entwicklung eines quantitativen Nachweissystems	2009
Heft 68	Wieviel Biogas steckt in Pflanzen? Abschluss-Symposium des "Biogas-Crops-Network" (BCN) 7. Mai 2009 Potsdam	2009
Heft 69	Image Analysis for Agricultural Products and Processes 27 to 28. Aug. 2009 Potsdam	2009
Heft 70	5th International Technical Symposium on Food Processing, Monitoring Technology in Bioprocesses and Food Quality Management 31. Aug. to 02. Sept. 2009 Potsdam	2009
Heft 71	Einsatz von Biogas in PEM-Brennstoffzellen	2009
Heft 72	Teilflächenspezifische Grunddüngung	2009
Heft 73	16. Workshop Computer-Bildanalyse in der Landwirtschaft	2010
Heft 74	Erschließung von Nachhaltigkeitspotenzialen durch Nutzung innovativer Sensortechnologien <i>-Prozesskette Getreide-</i>	2010

Interessenten wenden sich an:

Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V.
Max-Eyth-Allee 100
14469 Potsdam

Tel.: (0331) 5699-820
Fax.: (0331) 5699-849
E-Mail: atb@atb-potsdam.de

Schutzgebühr: 13,- €