

PROCJENA KVALITETE FERMENTACIJE TRAVNE I KUKURUZNE SILAŽE NIR SPEKTROSKOPIJOM

Ana Jukić, K. Bošnjak, Nataša Pintić Pukec, I. Vranić,
Andreja Babić, Marina Vranić

Sažetak

Cilj ovog preglednog rada bio je prikazati statističke pokazatelje razvijenih kalibracijskih modela za procjenu kvalitete fermentacije travnih i kukuruznih silaža NIR spektroskopijom. Za razvoj kalibracijskih modela je u ranijim istraživanjima korišteno od 33 do 920 uzoraka. Prikazani rezultati upućuju na široke raspone koeficijenta determinacije (R^2) za svaki parametar procjene kvalitete fermentacije (0,62-0,98 za pH vrijednost; 0,65-0,96 za octenu kiselinu; 0,59-0,96 za mliječnu kiselinu; 0,48-0,86 za propionsku kiselinu; 0,27-0,91 za maslačnu kiselinu; 0,48-0,86 za propionsku kiselinu; 0,72-0,98 za $\text{NH}_3\text{-N}$). Vidljivi su i široki rasponi standardnih grešaka procjene (SEP) (0,07-0,15 za pH vrijednost; 0,13-0,64 za octenu kiselinu; 0,39-0,91 za mliječnu kiselinu; 0,6-0,85 za maslačnu kiselinu; 0,08-0,62 za propionsku kiselinu; 0,03-1,46 za $\text{NH}_3\text{-N}$) i standardnih grešaka kalibracije (SEC) (0,06-0,49 za pH vrijednost; 0,1-0,88 za octenu kiselinu; 0,5-5,59 za mliječnu kiselinu; 0,003-8,31 za maslačnu kiselinu; 0,06-10,9 za propionsku kiselinu; 0,06-0,92 za $\text{NH}_3\text{-N}$). Zaključeno je da su razvijeni NIR kalibracijski modeli procjene parametara kvalitete fermentacije u travnim i kukuruznim silažama: (i) od niske do vrlo visoke pouzdanosti; (ii) pogodniji za parametre čija je koncentracija u uzorcima veća i (iii) pouzdaniji za osušene i samljevene uzorke u odnosu na svježe uzorke.

Ključne riječi: travna silaža, kukuruzna silaža, kvaliteta fermentacije, NIR spektroskopija

Uvod

Kvaliteta fermentacije biljne mase se utvrđuje obzirom na koncentraciju prdukata nastalih fermentacijom, a s tim u vezi brzinom opadanja i završnom pH vrijednošću fermentirane krme. Osnovni produkti nastali fermentacijom biljne mase su organske hlapive masne kiseline (prvenstveno mliječna, zatim octena, propionska i maslačna kiselina), amonijski dušik ($\text{NH}_3\text{-N}$) i alkohol (Chamberlain i Wilkinson, 1996; Kung i sur., 2018.).

Utvrđivanje kvalitete fermentacije silirane krme klasičnim kemijskim metodama je skupo i dugotrajno. NIR spektroskopija je fizikalna i ekološki prihvatljiva metoda za procjenu kemijskih i bioloških parametara kvalitete krme. Bazira se na pozitivnoj korelaciji između kemijskih sastavnica uzoraka koje se utvrđuju klasičnim kemijskim metodama i apsorpciji svjetla na različitim valnim duljinama u NIR području (Murray, 1993.). Molekule uzorka apsorbiraju energiju zračenja prema učestalosti određene vibracije što rezultira jedinstvenim spektralnim prikazom uzorka (Ibáñez i Alomar, 2008.). Tijekom skeniranja uzoraka, dio energije prolazi kroz

Ana Jukić, MSc, prof. dr. sc. Marina Vranić (mvranic@agr.hr), prof. dr. sc. Krešimir Bošnjak Corresponding autor (kbosnjak@agr.hr), Sveučilište u Zagrebu Agronomski fakultet, Zavod za specijalnu proizvodnju bilja, Svetošimunska cesta 25, 10000 Zagreb, Hrvatska; ⁽²⁾ Ivica Vranić, mag. ing. agr., dr.sc. Nataša Pintić Pukec, Andreja Babić, mag. prim. kem., Hrvatska agencija za poljoprivredu i hranu, Poljana Križevačka 185, 48260 Križevci, Hrvatska.

uzorak (transmisijska energija), dio energije se odbija od uzorka (tzv. reflektirajuća energija), dio se upije u uzorak (tzv. apsorpcijska energija), a dio reflektira od uzorka (reflektirajuća energija) (Murray, 1993.). Primjenom odgovarajućih kalibracijskih modela, neposredno nakon skeniranja uzoraka, koje traje 1-3 minute, paralelno se procjenjuje cijeli niz kemijskih parametara (Vranić i sur., 2005; Lukšić i sur., 2018; Vranić i sur., 2022.). Razvijeni kalibracijski modeli za skeniranje svježih uzoraka isključuju potrebu sušenja uzoraka (cca 48 sati na temperaturi od 60 °C) i njihovog mljevenja (veličina čestica od 1mm) čime se vrijeme dobivanja rezultata skraćuje, a analiza pojeftinjuje. NIR spektroskopija ima i određene nedostatke kao što su visoka cijena koštanja aparata te potreba razvoja kalibracija korištenjem što većeg broja uzoraka analiziranih klasičnim kemijskim metodama koji moraju biti dovoljno slični da pripadaju istom kalibracijskom setu, ali i dovoljno različiti da pokrivaju očekivane fizikalne, kemijske i/ili biološke varijabilnosti (Jednačak i Novak, 2013). Osim toga, radi optičkih razlika, često nije moguće transferirati razvijene kalibracije s jednog NIR aparata na drugi. Pored navedenog, NIR aparati su slabije osjetljivi na mikro sastavnice uzoraka (Vranic i sur., 2019.). Cilj ovog rada je prikazati rezultate ranijih istraživanja primjene NIR spektroskopije za procjenu produkata fermentacije travne i kukuruzne silaže obzirom na osnovne statističke pokazatelje pouzdanosti razvijenih kalibracijskih modela, a to su koeficijent determinacije (R^2), standardna greška kalibracije (SEC), standardna greška unakrsne validacije (SECV) te standardna greška procjene (SEP).

Statistički pokazatelji pouzdanosti razvijenih kalibracijskih modela

Preciznost razvijenog NIR kalibracijskog modela se utvrđuje koeficijentom determinacije (R^2), odnosno, jačinom linearne povezanosti rezultata referentnih kemijskih analiza i rezultata procijenjenih NIR spektroskopijom za pojedine parametre obuhvaćene jednadžbom regresije (Landau i sur., 2006; Vranić i sur., 2019.). Točnost razvijenog kalibracijskog modela se ocjenjuje standardnom greškom kalibracije (SEC), standardnom greškom (unakrsne) validacije (SECV) i standardnom greškom procjene (SEP) (Shenk i sur., 2001.). Vrijednost SEC označava varijabilnost između procjene određenog parametra NIR spektroskopijom i referentne vrijednosti utvrđene klasičnim kemijskim metodama (Stuth i sur., 2003). Točnost modela se ocjenjuje standardnom greškom procjene (SEP) koja ukazuje na razlike procijenjenih vrijednosti NIR spektroskopijom između ponovljenih skeniranja (Murray, 1993; Williams i Sobering, 1996). Vrijednost korelacije (R^2) može iznositi od 0 do 1 (Sohn i sur., 2006). Primjenjiva i pouzdana je razvijena kalibracija koja ima R^2 što bliži 1,00 te niske SEC, SECV i SEP vrijednosti (Landau i sur., 2006). NIR kalibracijski model je niske razine preciznosti ako je R^2 od 0,3 do 0,49, pogodan za grubu procjenu ako je R^2 od 0,50 do 0,69, prihvatljiv za procjenu ako je R^2 od 0,70 do 0,90 te visoke preciznosti ukoliko je R^2 iznad 0,98 (Williams i Sobering, 1996).

Procjena pH vrijednosti travne i kukuruzne silaže NIR spektroskopijom

Vrijednost pH je pokazatelj kvalitete fermentacije u silosu budući da ovisi o koncentraciji kiselina koje konzerviraju krmu. Dobra silaža ima pH vrijednost između 3.7 i 4.1, a pH vrijednost iznad 4.5 ukazuje na nisku koncentraciju kiselina što je uobičajeno za siliranu krmu većeg sadržaja suhe tvari (ST) (Chamberlain i Wilkinson, 1996).

Silirana provenuta biljna masa kao i biljna masa silirana u bale ovijene plastičnom folijom radi manjeg sadržaja vode ima ograničenu fermentaciju te se stabilizira kod veće pH vrijednosti u odnosu na neprovenutu (Vranic i sur., 2020). Poželjne pH vrijednosti silirane krme se povećavaju s povećanjem udjela ST biljne mase za siliranje. Biljna masa silirana s 15 % ST je dobro konzervirana kod pH vrijednosti 3.6, a ona s 30 % ST kod pH vrijednosti ispod 4.4. Vlažna silaža koja ima pH vrijednost preko 4.5 je nestabilna te postoji mogućnost sekundarne fermentacije i porasta pH vrijednosti preko 6 (Vranic i sur., 2020).

Na pH vrijednost silaže po završetku fermentacije utječe puforni kapacitet biljke koji se može smanjiti provenjavanjem krme prije siliranja čime se u biljnoj masi za siliranje paralelno povećava koncentraciju vodotopivih ugljikohidrata (VUH) kao supstrata za fermentaciju.

Prilikom siliranja biljne mase, cilj je u što kraćem vremenu postići što nižu pH vrijednost i zadržati je na niskoj razini do trenutka hranidbe čime se sprječava fermentacija klostridija (Pettersson i Lindgren, 1990). Stabilna silaža ima dovoljno visok sadržaj mliječne kiseline koja sprječava aktivnost klostridija, dok se kod nestabilne silaže kiselost povećava spontano, ali nedovoljno da spriječi njihov rast. Kvaliteta silaže opada s aktivnošću klostridija koje fermentiraju mliječnu kiselinu u maslačnu i povećavaju pH vrijednost.

Dobra i loša travna silaža se prepoznaju po negativnoj korelaciji između sadržaja mliječne kiseline, maslačne kiseline i $\text{NH}_3\text{-N}$ i pozitivnoj korelaciji između sadržaja pH i koncentracije maslačne kiseline i $\text{NH}_3\text{-N}$. Siliranjem biljne mase nižeg sadržaja ST proizvode se silaže koje imaju nižu pH vrijednost i nižu koncentraciju maslačne i octene kiseline, ali veću koncentraciju mliječne kiseline u usporedbi s travnim silama lošije kvalitete (Lee i sur., 2003). U tablici 1 su prikazani razvijeni kalibracijski modeli procjene pH vrijednosti za travnu i kukuruznu silažu NIR spektroskopijom.

Tablica 1. Razvijeni kalibracijski modeli za procjenu pH vrijednosti u travnoj i kukuruznoj silaži NIR spektroskopijom

Table 1. Developed calibration models for pH value prediction in grass nad corn silage by NIR spectroscopy

Vrsta uzorka Sample type	n	R ²	SEC	SECV	SEP	Autor Author
Sjenaža trava i mahunarki / Grass and legume silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	920	0,78	0,12	0,14	-	(Ibáñez i Alomar, 2008)
	136	0,98	0,06	0,11	0,12	(Park i sur., 1998)
	120	0,70	0,06	0,34	-	(Ernesto i sur., 2009)
	379	0,92	-	0,11	0,11	(Sorensen, 2004)
	197	0,86	0,23	0,22	-	(Park i sur., 2020)
	262	0,85	0,25	0,33	0,14	(Park i sur., 2015)
Svježi Fresh	379	0,91	-	0,13	0,15	(Sorensen, 2004)
	33	0,70	0,21	0,33	-	(Masoero i sur., 2007)
	195	0,84	0,25	0,28	0,13	(Ji Hye i sur., 2017)
	40	0,82	0,18	-	-	(Reeves i sur., 1989)
Kukuruzna silaža / Corn silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	221	0,78	-	0,06	0,07	(Sorensen, 2004)
	125	0,97	0,06	-	0,08	(Liu i Han, 2006)
	112	0,81	0,08	0,11	0,10	(Park i sur., 2005)
Svježi Fresh	221	0,62	-	0,08	0,09	(Sorensen, 2004)
	40	0,72	0,49	-	-	(Reeves i sur., 1989)
	125	0,83	0,10	-	0,14	(Liu i Han, 2006)
	112	0,74	0,08	0,11	0,10	(Park i sur., 2005)

n, broj uzoraka; R², korelacija; SEC, standardna greška kalibracije; SECV, standardna greška unakrsne validacije; SEP, standardna greška procjene; -, nije navedeno

n, number of samples; R², coefficient of determination; SEC, standard error of calibration; SECV, standard error of cross-validation; SEP, standard error of prediction, -, not reported.

Broj uzoraka korištenih za razvoj kalibracije za procjenu pH vrijednosti travne i kukuruzne silaže je u ovom radu varirao od 33 (Masoero i sur., 2007.) do 920 (Ibáñez i Alomar, 2008.). Prikazane vrijednosti R² za procjenu pH vrijednosti fermentiranih sjenaža trava i mahunarki su iznosile od 0,70 (Ernesto i sur., 2009.) do 0,98 (Park i sur., 1998.) čime se svrstavaju u prihvatljive do visoko prihvatljive, odnosno pouzdane kalibracije za procjenu pH vrijednosti (Stuth i sur., 2003.). Kod kukuruznih silaža, prikazane vrijednosti R² za procjenu pH vrijednosti, su iznosile od 0,62 (Sorensen, 2004), za svježu silažu bez pripreme, do 0,97 (Liu i Han, 2006.) za suhu i samljevenu kukuruznu silažu. Nizak R² može biti rezultat preuskog raspona vrijednosti pojedinog parametra, npr. za pH (3,6-4,2) (Corson i sur., 1999). U ovom pregledu (Tablica 1.) je SEP za pH vrijednost uzoraka fermentirane krme varirao od 0,07 za kukuruznu

silažu (Sorensen, 2004.) do 0,15 za svježiju travnu silažu (Sorensen, 2004). Najniža SEC za pH vrijednost od 0,06 je prikazana u dva seta kalibracija osušenih i samljevenih uzoraka travne silaže (Park i sur., 1998) i kukuruzne silaže (Liu i Han, 2006). Najviša SEC vrijednost od 0,49 je dobivena za kalibracijski set svježih uzoraka kukuruzne silaže (Reeves i sur., 1989.). Kalibracije za svježe uzorke su redovito manje pouzdane za procjenu kvalitete voluminozne krme od kalibracija za osušene i samljevene uzorke što je potvrđeno ovim pregledom. Naime, značajan utjecaj na NIR spektar ima vlaga kao i heterogenost svježeg voluminoznog uzorka (stabljika, list) (Chamberlain i Wilkinson, 1996.).

Procjena sadržaja octene kiseline travne i kukuruzne silaže NIR spektroskopijom

Sadržaj octene kiseline u dobro fermentiranoj biljnoj masi se kreće u od 0,5 % do 1 % u ST (Knezevic i sur., 2009; Domacinovic i sur., 2022.). Octenu kiselinu proizvode bakterije octenog vrenja koje su najaktivnije u početku anaerobne faze siliranja. Tijekom octene fermentacije VUH se razgrađuju na octenu kiselinu, etanol i vodik. Povećanjem koncentracije slabije octene kiseline, snižava se pH vrijednost što pogoduje rastu i razvoju bakterija mliječno kiselinskog vrenja, a smanjuje aktivnost bakterija octenog vrenja. Koncentracija octene kiseline raste ukoliko je nedovoljno brza proizvodnja mliječne kiseline koja inhibira aktivnog bakterija octenog vrenja. Koncentracija octene kiseline veća od 3 % u ST ukazuje na neefikasnu fermentaciju, a veća od 5 % u ST negativno utječe na konzumaciju ST krme. Veća koncentracija octene kiseline u silaži može biti rezultat siliranja prevlažne biljne mase, produljene fermentacije, lošeg sabijanja biljne mase u silosu, sporog punjenja silosa ili sporijom fermentacijom radi tretiranja biljne mase amonijakom. Osim toga, slaba sabijenost biljne mase u silosu kao i sporo punjenje silosa povećava koncentraciju kisika u biljnoj masi čime se produžava aerobna faza siliranja i akumulacija octene kiseline (Chamberlain i Wilkinson, 1996.). U tablici 2. su prikazani razvijeni kalibracijski modeli procjene sadržaja octene kiseline NIR spektroskopijom za travnu i kukuruznu silažu.

Tablica 2. Razvijeni kalibracijski modeli za procjenu sadržaja octene kiseline u travnoj i kukuruznoj silaži NIR spektroskopijom

Table 2. Developed calibration models for acetic acid prediction in grass nad corn silage by NIR spectroscopy

Vrsta uzorka Sample type	n	R ²	SEC	SECV	SEP	Autor Author
Sjenaža trava i mahunarki / Grass and legume silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	136	0,84	0,88	1,16	-	(Park i sur., 1998)
	271	0,68	-	0,97	0,63	(Sorensen, 2004)
	130	0,75	0,12	0,19	0,61	(Park i sur., 2020)
	259	0,65	0,40	0,48	-	(Park i sur., 2015)
	92	0,90	0,72	-	0,50	(Snyman i Joubert, 1992)
Svježi Fresh	56	0,96	0,14	0,23	0,70	(Sinnaeve i sur., 1994)
	271	0,74	-	0,91	0,57	(Sorensen, 2004)
	130	0,76	0,14	0,16	0,64	(Ji Hye i sur., 2017)
	40	0,84	0,51	-	-	(Reeves i sur., 1989)
Kukuruzna silaža / Corn silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	125	0,71	0,15	-	0,43	(Liu i Han, 2006)
	211	0,72	-	0,52	0,40	(Sorensen, 2004)
	112	0,91	0,16	0,23	0,21	(Park i sur., 2005)
Svježi Fresh	211	0,84	-	0,41	0,39	(Sorensen, 2004)
	40	0,75	0,47	-	-	(Reeves i sur., 1989)
	125	0,76	0,62	-	0,49	(Liu i Han, 2006)
	112	0,95	0,10	0,19	0,13	(Park i sur., 2005)

n, broj uzoraka; R², korelacija; SEC, standardna greška kalibracije; SECV, standardna greška unakrsne validacije; SEP, standardna greška procjene; -, nije navedeno

n, number of samples; R², coefficient of determination; SEC, standard error of calibration; SECV, standard error of cross-validation; SEP, standard error of prediction, -, not reported.

Broj uzoraka korištenih za razvoj kalibracije za procjenu sadržaja octene kiseline travne i kukuruzne silaže je u ovom pregledu varirao od 40 (Reeves i sur., 1989.) do 271 (Sorensen, 2004.). Prikazane vrijednosti R² za procjenu sadržaja octene kiseline fermentiranih sjenaža trava i mahunarki su iznosile od 0,65 (Park i sur., 2015.) do 0,96 (Sinnaeve i sur., 1994) čime se svrstavaju u prihvatljive do visoko prihvatljive kalibracije. Kod kukuruznih silaža, prikazane vrijednosti R² za procjenu sadržaja octene kiseline, su iznosile od 0,71 (Liu i Han, 2006), za suhu i samljevenu kukuruznu silažu, do 0,95 (Park i sur., 2005) za svježu kukuruznu silažu. U ovom pregledu (Tablica 2.) je SEP za procjenu sadržaja octene kiseline varirao od 0,13 za svježu kukuruznu silažu (Park i sur., 2005) do 0,64 za svježu sjenažu (Ji Hye i sur., 2017.). Najniža SEC za procjenu sadržaja octene kiseline je iznosila 0,10 za svježu kukuruznu silažu (Park i sur., 2005.), a najviša 0,88 za osušene i samljevene uzorke sjenaže (Park i sur., 1998.).

Procjena sadržaja mliječne kiseline travne i kukuruzne silaže NIR spektroskopijom

Sadržaj mliječne kiseline u fermentiranoj krmu je indikator uspješnosti fermentacije biljne mase. Mliječno kiselinsku fermentaciju u anaerobnim uvjetima provode bakterije mliječno kiselog vrenja koje fermentiraju VUH i proizvode mliječnu kiselinu koja snižava pH vrijednost silirane mase čime onemogućava aktivnost drugih nepoželjnih mikroorganizama. Kod pH vrijednosti 3,5-4,0 inhibira se daljnja aktivnost bakterija mliječno kiselog vrenja, a biljna masa je konzervirana i stabilna do ponovnog prozračivanja kod hranidbe ili radi oštećenja plastične folije kod skladištenja. Mliječno kiselinske bakterije se dijele na homofermentativne i heterofermentativne. Homofermentativne bakterije razgrađuju gotovo sve VUH do mliječne kiseline. Heterofermentativne od fermentiranog šećera daju mliječnu ali i octenu kiselinu, te CO₂, etilanol i glicerol što dovodi do sporijeg opadanja pH vrijednosti i većih gubitaka hranjivih tvari (Domacinovic i sur., 2022). Na sadržaj mliječne kiseline u fermentiranoj krmu utječe sadržaj ST biljne mase i količina šećera. Kod silaža visokog sadržaja ST i visokog sadržaja šećera (niski pufarni kapacitet) potrebno je oko 20 g mliječne kiseline kg⁻¹ ST za efikasno konzerviranje, a kod vlažnih silaža koje su imale intenzivniji proces fermentacije, potrebno je i do 200 g mliječne kiseline kg⁻¹ ST (Chamberlain i Wilkinson, 1996; Filya, 2003). Tipične vrijednosti sadržaja mliječne kiseline u dobro fermentiranoj silaži sadržaja ST od 25-35 % se kreću od 80- 120 g kg⁻¹ ST (Chamberlain i Wilkinson, 1996). Od ukupnog sadržaja svih kiselina, udio mliječne kiseline u dobro konzerviranoj fermentiranoj krmu se treba kretati oko 60 % (Filya, 2003). U tablici 3 su prikazani razvijeni kalibracijski modeli za procjenu sadržaja mliječne kiseline za travnu i kukuruznu silažu NIR spektroskopijom.

Tablica 3. Razvijeni kalibracijski modeli za procjenu sadržaja mliječne kiseline u travnoj i kukuruznoj silaži NIR spektroskopijom

Table 3 Developed calibration models for lactic acid prediction in grass nad corn silage by NIR spectroscopy

Vrsta uzorka Sample type	n	R ²	SEC	SECV	SEP	Autor Author
Sjenaža trava i mahunarki / Grass and legume silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	136	0,87	2,79	3,20	-	(Park i sur., 1998)
	365	0,96	-	0,71	0,54	(Sorensen, 2004)
	160	0,74	1,25	1,36	-	(Park i sur., 2020)
	259	0,91	0,76	1,47	-	(Park i sur., 2015)
Svježi Fresh	56	0,94	5,59	8,35	-	(Sinnaeve i sur., 1994)
	365	0,93	-	0,84	0,64	(Sorensen, 2004)
	160	0,74	1,25	1,36	-	(Ji Hye i sur., 2017)
	92	0,89	1,70	-	0,91	(Snyman i Joubert, 1992)
	40	0,96	0,50	-	-	(Reeves i sur., 1989)
Kukuruzna silaža / Corn silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	125	0,87	0,99	-	0,57	(Liu i Han, 2006)
	202	0,95	-	0,36	0,39	(Sorensen, 2004)
	112	0,79	0,70	0,81	0,58	(Park i sur., 2005)
	202	0,91	-	0,47	0,48	(Sorensen, 2004)
Svježi Fresh	40	0,59	0,97	-	-	(Reeves i sur., 1989)
	125	0,89	0,63	-	0,46	(Liu i Han, 2006)
	112	0,90	0,43	0,64	0,75	(Park i sur., 2005)

n, broj uzoraka; R², korelacija; SEC, standardna greška kalibracije; SECV, standardna greška unakrsne validacije; SEP, standardna greška procjene; -, nije navedeno

n, number of samples; R², coefficient of determination; SEC, standard error of calibration; SECV, standard error of cross-validation; SEP, standard error of prediction, -, not reported.

Broj uzoraka korištenih za razvoj kalibracije za procjenu sadržaja mliječne kiseline travnih i kukuruznih silaža je u ovom pregledu varirao od 40 (Reeves i sur., 1989.) do 365 (Sorensen, 2004.). Prikazane vrijednosti R² za procjenu sadržaja mliječne kiseline fermentiranih sjenaža trava i mahunarki su iznosile od 0,74 (Park i sur., 2020.) do 0,96 (Reeves i sur., 1989; Sorensen, 2004.) čime se svrstavaju u visoko prihvatljive kalibracije za procjenu sadržaja mliječne kiseline. Kod kukuruznih silaža, prikazane vrijednosti R² za procjenu sadržaja mliječne kiseline, su iznosile od 0,59 (Reeves i sur., 1989) za svježu kukuruznu silažu, do 0,95 za osušene i samljevene uzorke (Sorensen, 2004.). U ovom pregledu (Tablica 3.) je SEP za procjenu sadržaja mliječne kiseline varirao od 0,39 za sušenu i mljevenu kukuruznu silažu (Sorensen, 2004.) do 0,91 za osušenu i samljevenu sjenažu (Snyman i Joubert, 1992.). Najniža SEC za procjenu sadržaja mliječne kiseline je iznosila 0,43 za svježu kukuruznu silažu (Park i sur., 2005.), a najviša SEC vrijednost je 5,59 za svježe uzorke sjenaže (Sinnaeve i sur., 1994).

Procjena sadržaja maslačne kiseline travne i kukuruzne silaže NIR spektroskopijom

Maslačna kiselina je bezbojna jaka kiselina neugodnog mirisa i lošeg okusa čija bi koncentracija u dobro fermentiranoj krmi trebala biti manja od 0,5 % u ST dok veća koncentracija ukazuje na dominaciju klostridija tijekom fermentacije. Bakterije maslačnog vrenja, pri visokoj vlažnosti fermentirane travne mase i nižem pH (4,0) razgrađuju VUH i mliječnu kiselinu na maslačnu kiselinu, butilni alkohol, aceton, CO₂ i H₂ (Domacinovic i sur., 2022). Do maslačne fermentacije češće dolazi siliranjem vlažne travne mase niskog sadržaja energije i većeg sadržaja ST u odnosu na kukuruzne silaže. Veća koncentracija maslačne kiseline snižava i kvalitetu i hranidbenu vrijednost fermentirane krme te ju preživači odbijaju konzumirati, a kod muznih krava se mogu pojaviti ketoze jer je maslačna kiselina prekursor jednog od keto tijela, betahidroksibutilata. Proizvodnja maslačne kiseline se može izbjeći brzim postizanjem kiselosti niže od pH 4,2. Treba izbjegavati hranidbu travnom silažom visoke koncentracije maslačne kiseline, ali ukoliko, zbog nedostatka krmiva isto nije moguće, silažu s visokom koncentracijom maslačne kiseline treba prozračiti jedan dan prije hranidbe. Silaže s većom koncentracijom maslačne kiseline su jako stabilne, te neće doći do pregrijavanja krme niti razvoja plijesni uslijed njenog prozračivanja. Maslačna fermentacija rezultira padom kvalitete silaže i rastom pH vrijednosti. U tablici 4 su prikazani razvijeni kalibracijski modeli procjene sadržaja maslačne kiseline za travnu i kukuruznu silažu NIR spektroskopijom.

Tablica 4. Razvijeni kalibracijski modeli za procjenu sadržaja maslačne kiseline u travnoj i kukuruznoj silaži NIR spektroskopijom

Table 4 Developed calibration models for butyric acid prediction in grass nad corn silage by NIR spectroscopy

Vrsta uzorka Sample type	n	R ²	SEC	SECV	SEP	Autor Author
Sjenaža trava i mahunarki / Grass and legume silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	136	0,91	0,40	0,54	-	(Park i sur., 1998)
	57	0,90	0,11	0,26	0,33	(Park i sur., 2020)
	259	0,92	0,20	0,26	-	(Park i sur., 2015)
Svježi Fresh	91	0,68	4,71	-	0,6	(Snyman i Joubert, 1992)
	40	0,36	0,06	-	-	(Reeves i sur., 1989)
	33	0,40	0,30	9,33	-	(Masoero i sur., 2007)
	57	0,90	0,11	0,26	-	(Ji Hye i sur., 2017)
Kukuruzna silaža / Corn silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	125	0,76	7,91	-	0,33	(Liu i Han, 2006)
	112	0,27	0,01	0,15	-	(Park i sur., 2005)
	40	0,68	0,18	-	-	(Reeves i sur., 1989)
	125	0,65	8,31	-	0,85	(Liu i Han, 2006)
	112	0,19	0,003	0,004	-	(Park i sur., 2005)

n, broj uzoraka; R², korelacija; SEC, standardna greška kalibracije; SECV, standardna greška unakrsne validacije; SEP, standardna greška procjene; -, nije navedeno

n, number of samples; R², coefficient of determination; SEC, standard error of calibration; SECV, standard error of cross-validation; SEP, standard error of prediction, -, not reported.

Broj uzoraka korištenih za razvoj kalibracije za procjenu sadržaja maslačne kiseline travne i kukuruzne silaže je u ovom radu varirao od 40 (Reeves i sur., 1989.) do 259 (Park i sur., 2015.). Prikazane vrijednosti R^2 za procjenu sadržaja maslačne kiseline fermentiranih sjenaža trava i mahunarki su iznosile od 0,36 (Reeves i sur., 1989) do 0,92 (Park i sur., 2015) čime se svrstavaju u kalibracije pogodne za grubu procjenu do visoko preciznih kalibracija za procjenu sadržaja maslačne kiseline. Kod kukuruznih silaža, prikazane vrijednosti R^2 za procjenu sadržaja maslačne kiseline iznosile od 0,19 (Park i sur., 2005.) do 0,76 (Liu i Han, 2006). U ovom pregledu (Tablica 4.) je SEP za procjenu sadržaja maslačne kiseline varirao od 0,33 za osušene i samljevene uzorke travne silaže (Snyman i Joubert, 1992.) do 0,85 za osušene i samljevene uzorke kukuruzne silaže (Liu i Han, 2006.). Najniža SEC za procjenu sadržaja maslačne kiseline za osušene i samljevene uzorke kukuruzne silaže iznosila je 0,003 (Park i sur., 2005.), a najviša SEC vrijednost 8,31 također za osušene i samljevene uzorke kukuruzne silaže (Liu i Han, 2006.).

Procjena sadržaja propionske kiseline travne i kukuruzne silaže NIR spektroskopijom

Propionska kiselina ima oštar, slatkasti miris i okus. Udio propionske kiseline u silaži bi trebao biti manji od 0,5 % te veća koncentracija ukazuje na nisku razinu šećera u biljnom materijalu za siliranje (Domacinovic i sur., 2022.). Propionska kiselina se kao aditiv može dodavati biljnoj masi koja se silira jer sprječava razvoj plijesni te se najčešće koristi u kombinaciji s mravljom kiselinom radi povećanja aerobne stabilnosti fermentirane krme (Bao i sur., 2025). Dodatak propionske kiseline bi trebao povećati njezin sadržaj u silaži na 0.15 do 0.30 % (Chen i sur., 2016). Ako silirana krma ima dovoljno ST (više od 25 %), u pravilu sadrži vrlo niske koncentracije propionske kiseline, < 0,3 % u ST (Fu i Diao, 2007). U tablici 5 su prikazani razvijeni kalibracijski modeli procjene sadržaja propionske kiseline u travnoj i kukuruznoj silaži NIR spektroskopijom.

Tablica 5. Razvijeni kalibracijski modeli za procjenu sadržaja propionske kiseline u travnoj i kukuruznoj silaži NIR spektroskopijom

Table 5. Developed calibration models for propionic acid prediction in grass and corn silage by NIR spectroscopy

Vrsta uzorka Sample type	n	R ²	SEC	SECV	SEP	Autor Author
Sjenaža trava i mahunarki / Grass and legume silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	136	0,54	0,35	0,38	0,54	(Park i sur., 1998)
	112	0,60	0,32	0,34	-	(Park i sur., 2020)
Svježi Fresh	40	0,86	0,06	-	-	(Reeves i sur., 1989)
	112	0,60	0,32	0,34		(Ji Hye i sur., 2017)
Kukuruzna silaža / Corn silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	125	0,48	0,95	-	0,62	(Liu i Han, 2006)
	112	0,66	0,06	0,14	0,11	(Park i sur., 2005)
Svježi Fresh	40	0,60	0,28	-	-	(Reeves i sur., 1989)
	125	0,54	10,90	-	0,25	(Liu i Han, 2006)
	112	0,63	0,06	0,11	0,08	(Park i sur., 2005)

n, broj uzoraka; R², korelacija; SEC, standardna greška kalibracije; SECV, standardna greška unakrsne validacije; SEP, standardna greška procjene; -, nije navedeno

n, number of samples; R², coefficient of determination; SEC, standard error of calibration; SECV, standard error of cross-validation; SEP, standard error of prediction, -, not reported.

Broj uzoraka korištenih za razvoj kalibracije za procjenu sadržaja propionske kiseline travne i kukuruzne silaže je u ovom radu varirao od 40 (Reeves i sur., 1989) do 136 (Park i sur., 1998). Prikazane vrijednosti R² za procjenu sadržaja propionske kiseline fermentiranih sjenaža trava i mahunarki su iznosile od 0,54 (Park i sur., 1998) do 0,86 (Reeves i sur., 1989) čime se svrstavaju u kalibracije pogodne za procjenu sadržaja propionske kiseline. Kod kukuruznih silaža, prikazane vrijednosti R² za procjenu sadržaja propionske kiseline za osušene i samljevene uzorke kukuruzne silaže su iznosile od 0,48 (Liu i Han, 2006) do 0,83 (Park i sur., 2005). U ovom pregledu (Tablica 5) je SEP za procjenu sadržaja propionske kiseline varirao od 0,08 za svježu kukuruznu silažu (Park i sur., 2005) do 0,62 za osušene i samljevene uzorke kukuruzne silaže (Liu i Han, 2006). Najniža SEC za procjenu sadržaja propionske kiseline je iznosila 0,06 za svježe uzorke kukuruzne silaže (Park i sur., 2005) i za svježu sjenažu lucerne (Reeves i sur., 1989), a najviša SEC vrijednost je iznosila 0,95 za osušene i samljevene uzorke kukuruzne silaže (Liu i Han, 2006).

Procjena sadržaja amonijskog dušika travne i kukuruzne silaže NIR spektroskopijom

Amonijski dušik (NH₃-N) je jedan od parametara kvalitete fermentacije u silosu. Nastaje proteolizom, odnosno razgradnjom proteina deaminacijom aminokiselina arginina i serina, amida te redukcijom nitrata (Ahvenjarvi i sur., 2007). Proteoliza počinje neposredno nakon košnje i traje dok se pH u silosu ne spusti ispod 5 (Ahvenjarvi i sur., 2007). Koncentracija NH₃-N se

koristi za procjenu potencijalne konzumacije silaže te kao indikator sekundarne fermentacije. U dobro konzerviranoj silaži, koncentracija amonijaka može biti od 5 – 10 g NH₃ – N kg⁻¹ ukupnog N, a optimalni raspon u fermentiranoj travnoj masi je 8-12 % od ukupnog sadržaja sirovih proteina (SP) (Chamberlain i Wilkinson, 1996) . Veća koncentracija može biti rezultat siliranja biljnog materijala visokog udjela vlage ili visokog udjela ST (Ahvenjarvi i sur., 2007). Visoka koncentracija NH₃-N ukazuje na slabu kvalitetu fermentacije, životinje odbijaju konzumirati takvu fermentiranu krmu, a kod muznih krava mlijeko može poprimiti miris po amonijaku. U tablici 6 su prikazani razvijeni kalibracijski modeli za procjenu sadržaja amonijskog dušika za travnu i kukuruznu silažu NIR spektroskopijom.

Tablica 6. Razvijeni kalibracijski modeli za procjenu sadržaja amonijskog dušika u travnoj i kukuruznoj silaži NIR spektroskopijom

Table 6 Deveoped calibration models for ammonium nitrogen prediction in grass nad corn silage by NIR spectroscopy

Vrsta uzorka Sample type	n	R ²	SEC	SECV	SEP	Autor Author
Sjenaža trava i mahunarki / Grass and legume silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	136	0,95	0,06	0,08	-	(Park i sur., 1998)
	279	0,89	-	0,02	0,03	(Sorensen, 2004)
	40	0,90	-	-	-	(Reeves i sur., 1989)
Svježi Fresh	56	0,98	0,63	1,07	-	(Sinnaeve i sur., 1994)
	279	0,79	-	0,03	0,03	(Sorensen, 2004)
	95	0,95	0,92	-	1,46	(Snyman i Joubert, 1992)
	40	0,84	0,21	-	-	(Reeves i sur., 1989)
Kukuruzna silaža / Corn silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	210	0,77	-	0,007	0,008	(Sorensen, 2004)
	40	0,75	-	-	-	(Reeves i sur., 1989)
Svježi Fresh	210	0,72	-	0,008	0,009	(Sorensen, 2004)
	40	0,92	-	-	-	(Reeves i sur., 1989)

n, broj uzoraka; R², korelacija; SEC, standardna greška kalibracije; SECV, standardna greška unakrsne validacije; SEP, standardna greška procjene; -, nije navedeno

n, number of samples; R², coefficient of determination; SEC, standard error of calibration; SECV, standard error of cross-validation; SEP, standard error of prediction, -, not reported.

Broj uzoraka korištenih za razvoj kalibracije za procjenu sadržaja NH₃-N travne i kukuruzne silaže je u ovom radu varirao od 40 (Reeves i sur., 1989) do 279 (Sorensen, 2004). Prikazane vrijednosti R² za procjenu sadržaja NH₃-N fermentiranih sjenaža trava i mahunarki su iznosile od 0,79 (Sorensen, 2004) do 0,98 (Sinnaeve i sur., 1994) čime se svrstavaju u kalibracije visoko prihvatljive za procjenu sadržaja NH₃-N. Kod kukuruznih silaža, prikazane vrijednosti R² za procjenu sadržaja NH₃-N, su iznosile od 0,72 za svježe uzorke kukuruzne silaže (Liu i Han, 2006) do 0,98 za svježe uzorke travne silaže (Park i sur., 2005). U ovom pregledu (Tablica 6)

je SEP za procjenu sadržaja $\text{NH}_3\text{-N}$ varirao od 0,008 (Sorensen, 2004) do 1,46 za svježe uzorke travne silaže (Snyman i Joubert, 1992). Najniža SEC za procjenu sadržaja $\text{NH}_3\text{-N}$ je iznosila 0,06 za osušenu i samljevenu travnu silažu (Park i sur., 1998), a najviša SEC vrijednost je 0,92 za svježe uzorke travne silaže (Snyman i Joubert, 1992).

Procjena sadržaja alkohola u travnoj i kukuruznoj silaži NIR spektroskopijom

Alkohol etanol proizvode gljivice tijekom fermentacije, a fermentiranoj travnoj masi daje karakterističan miris po alkoholu. Optimalni raspon koncentracije etanola u fermentiranoj travnoj masi je 0,5-1,0 % (Bonfá i sur., 2023). Veća koncentracija alkohola ukazuje na silažu loše kvalitete fermentacije ili vlažniju silažu. Prozračivanjem fermentirane biljne mase aktiviraju se gljivice i počinju s razmnožavanjem. U slabo sabijenim silažama su često povećane koncentracije etanola zbog većih količina kisika. Hranidba muznih krava fermentiranom krmom visoke koncentracije alkohola (> 10 %) može se promijeniti miris mlijeka (Bonfá i sur., 2023). U tablici 7 su prikazani razvijeni kalibracijski modeli za procjenu sadržaja alkohola NIR spektroskopijom za travnu i kukuruznu silažu.

Tablica 7. Razvijeni kalibracijski modeli za procjenu sadržaja alkohola u travnoj i kukuruznoj silaži NIR spektroskopijom

Table 7. Develped calibration models for pH value prediction in grass nad corn silage by NIR spectroscopy Alcohol ethanol prediction in grass and corn silage by NIR spectroscopy

Vrsta uzorka Sample type	n	R ²	SEC	SECV	SEP	Autor Author
Sjenaža trava i mahunarki / Grass and legume silage						
Osušeni i samljeveni Dried and ground	136	0,87	0,27	0,35	-	(Park i sur., 1998)
Svježi / Fresh	279	0,89	-	0,22	0,20	(Sorensen, 2004)
Kukuruzna silaža / Corn silage						
Svježi / Fresh	236	0,92	-	0,11	0,10	(Sorensen, 2004)

n, broj uzoraka; R², korelacija; SEC, standardna greška kalibracije; SECV, standardna greška unakrsne validacije; SEP, standardna greška procjene; -, nije navedeno

n, number of samples; R², coefficient of determination; SEC, standard error of calibration; SECV, standard error of cross-validation; SEP, standard error of prediction, -, not reported.

Broj uzoraka korištenih za razvoj kalibracije za procjenu sadržaja alkohola etanola travne i kukuruzne silaže je u ovom radu varirao od 136 (Park i sur., 1998) do 279 (Sorensen, 2004). Prikazane vrijednosti R² za procjenu sadržaja alkohola etanola su iznosile od 0,87 (Park i sur., 1998) za sušenu i mljevenu sjenažu trava i mahunarki do 0,92 (Sorensen, 2004) za svježu kukuruznu silažu čime se svrstavaju u kalibracije visoko prihvatljive za procjenu sadržaja alkohola. U ovom pregledu (Tablica 7) je SEP za procjenu sadržaja alkohola etanola varirao od 0,10 za svježu kukuruznu silažu (Sorensen, 2004) do 0,20 za svježu sjenažu trava i mahunarki (Sorensen, 2004). Jedina izmjerena SEC u ovom radu je 0,27 (Park i sur., 1998) za osušene i samljevene uzorke sjenažu trava i mahunarki.

Zaključak

Zaključeno je da NIR spektroskopija ima visoki potencijal za procjenu parametara kvalitete fermentacije travnih i kukuruznih silaža. Pouzdanost razvijenog NIR kalibracijskog modela za procjenu pojedinog parametra se ocjenjuje obzirom na visinu koeficijenta determinacije (R^2) koji kod primjenjivih i pouzdanih kalibracija treba biti što bliži 1.00 uz što niže standardne greške kalibracije (SEC); standardne greške unakrsne validacije (SECV) i standardne greške procjene (SEP). Kalibracije za procjenu kvalitete fermentacije travnih i kukuruznih silaža su najčešće razvijane za pH vrijednost, octenu i mliječnu kiselinu, a rjeđe za procjenu sadržaja propionske kiseline, maslačne kiseline, $\text{NH}_3\text{-N}$ i alkohola kojih u dobro fermentiranoj krmu ne bi trebalo biti ili mogu biti zastupljeni u vrlo malim količinama. Veća pouzdanost razvijenih kalibracijskih modela je postignuta korištenjem osušenih i samljevenih uzoraka travnih i kukuruznih silaža u odnosu na svježe uzorke.

LITERATURA

1. Ahvenjarvi S., Vanhatalo A., Huhtanen P., Hristov A.N. (2007.) Ruminal metabolism of ^{15}N labelled ammonium-N and grass silage soluble non-ammonia-N. Joint Annual Meeting, San Antonio, TX July 8-12, 2007: Abstracts.
2. Bao J.Z., Wang L., Yu Z. (2025.) Effect of Lactic Acid Bacteria and Propionic Acid on Fermentation Characteristics, Chemical Composition, and Aerobic Stability of High-Moisture Corn Grain Silage. *Microorganisms* 13.
3. Bonfá C.S., Guimaraes C.G., Evangelista A.R., dos Santos A.S., Pantoja L.D., Magalhaes M.A., Fabris J.D., de Almeida L.G.F. (2023) Ethanol and organic acid production related to the microbial population in sugarcane silages with admixed crambe (Hochst) bran. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 66:224-243.
4. Chamberlain A.T., Wilkinson J.M. (1996.) Feeding the dairy cow. Chalcombe publications.
5. Chen L., Guo G., Yuan X.J., Zhang J., Li J.F., Shao T. (2016.) Effects of applying molasses, lactic acid bacteria and propionic acid on fermentation quality, aerobic stability and gas production of total mixed ration silage prepared with oat-common vetch intercrop on the Tibetan Plateau. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 96:1678-1685.
6. Corson D.C., Waghorn G.C., Ulyatt M.J., Lee J. (1999.) NIRS: Forage analysis and livestock feeding. *In Proceedings of the New Zealand Grassland Association* (pp. 127-132).
7. Domacinovic M., Vranic I., Prakatur I., Spehar M., Ivkic Z., Solic D. (2022.) Nutritional Quality of Corn Silage on Dairy Farms in the Republic of Croatia. *Poljoprivreda* 28:60-67.
8. Ernesto A., Enrique R., Fernández G., La Manna A., Cozzolino D. (2009.) Prediction of the nutritive value of pasture silage by near infrared spectroscopy (NIRS). *Chilean Journal of Agricultural Research* 69:560-566.
9. Filya I. (2003.) The effect of, with or without homofermentative lactic acid bacteria, on the fermentation, aerobic stability and ruminal degradability of wheat, sorghum and maize silages. *Journal of Applied Microbiology* 95:1080-1086.
10. Fu T., Diao Q.Y. (2007) The effect of propionic acid on the fermentation and aerobic stability of maize silage. *Journal of Animal and Feed Sciences* 16:48-53.

11. Ibáñez L., Alomar D. (2008) Prediction of the Chemical Composition and Fermentation Parameters of Pasture Silage by near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS). *Chilean Journal of Agricultural Research* 68:352-359.
12. Jednačak T., Novak P. (2013) Procesne analitičke tehnike temeljene na vibracijskoj spektroskopiji in-line i primjena u industriji. *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske* 62:71-80.
13. Ji Hye K., Hyung S.P., Choi K.C., Sang H.L., Ki-Won L. (2017) Prediction of the Chemical Composition and Fermentation Parameters of Fresh Coarse Italian Ryegrass Haylage using Near Infrared Spectroscopy. *Journal of The Korean Society of Grassland and Forage Science* 37:350-357.
14. Knezevic M., Vranic M., Perculija G., Kutnjak H., Matic I., Teskera M. (2009) Effect of the maturity stage of grass at harvesting on the chemical composition of grass clover silage. *Mljekarstvo* 59:49-55.
15. Kung L.M., Shaver R.D., Grant R.J., Schmidt R.J. (2018): Interpretation of chemical, microbial, and organoleptic components of silages. *Journal of Dairy Science* 101:4020-4033.
16. Landau S., Glasser T., Dvash L. (2006) Monitoring nutrition in small ruminants with the aid of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) technology: A review. *Small Ruminant Research* 61:1-11.
17. Lee M.R.F., Merry R.J., Davies D.R., Moorby J.M., Humphreys M.O., Theodorou M.K., MacRae J.C., Scollan N.D. (2003) Effect of increasing availability of water-soluble carbohydrates on in vitro rumen fermentation. *Animal Feed Science and Technology* 104:59-70.
18. Liu X., Han L.J. (2006) Prediction of chemical parameters in maize silage by near infrared reflectance spectroscopy. *Journal of near Infrared Spectroscopy* 14:333-339.
19. Lukšić B., Bošnjak K., Čačić I., Kljak K., Božić L., Vranić M. (2018) Hranidbena vrijednost kukuruzne silaže na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima kontinentalne Hrvatske 2013. i 2014. godine. *Stočarstvo* 72:3-11.
20. Masoero G., Sala G., Peiretti P.G. (2007) Development of near infrared (NIR) spectroscopy and electronic nose (EN) techniques to analyse the conservation quality of farm silages. *Journal of Food Agriculture & Environment* 5:172-177.
21. Murray I. (1993) Forage analysis by near infrared spectroscopy. *Sward measurement handbook*:285-312.
22. Park H.S., H.L. S., C.C. K., J.H. K., J.G. K. (2020) Prediction of the Chemical Composition and Fermentation Parameters of Fresh Coarse Italian Ryegrass Haylage Using Near Infrared Spectroscopy. *The XXIII International Grassland Congress (Sustainable use of Grassland Resources for Forage Production, Biodiversity and Environmental Protection) took place in New Delhi, India (Nov. 20 through Nov. 24).*
23. Park H.S., Lee J.K., Fike J.H., Kim D.A., Ko M.S., Ha J.K. (2005) Effect of sample preparation on prediction of fermentation quality of maize silages by near infrared reflectance spectroscopy. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences* 18:643-648.
24. Park H.S., Lee S.H., Choi K.C., Kim J.H., So M.J., Kim H.S. (2015) Prediction of Chemical Composition and Fermentation Parameters in Forage Sorghum and Sudangrass Silage using Near Infrared Spectroscopy. *Journal of The Korean Society of Grassland and Forage Science* 35:257-263.

25. Park R.S., Agnew R.E., Gordon F.J., Steen R.W.J. (1998) The use of near infrared reflectance spectroscopy (NIRS) on undried samples of grass silage to predict chemical composition and digestibility parameters. *Animal Feed Science and Technology* 72:155-167.
26. Pettersson K.L., Lindgren S. (1990) The Influence of the Carbohydrate Fraction and Additives on Silage Quality. *Grass and Forage Science* 45:223-233.
27. Reeves J.B., Blosser T.H., Colenbrander V.F. (1989) Near-Infrared Reflectance Spectroscopy for Analyzing Undried Silage. *Journal of Dairy Science* 72:79-88.
28. Shenk J.S., Workman J.J., Westerhaus M.O. (2001) Application of NIR spectroscopy to agricultural products. *Practical Spectroscopy Series* 27:419-474.
29. Sinnaeve G., Dardenne P., Agneessenes R., Biston R. (1994) The use of near infrared spectzrosopy for the analysis of fresh grass silage. *Journal of near Infrared Spectroscopy* 2:79-84.
30. Snyman L.D., Joubert H.W. (1992) Near-Infrared Reflectance Analysis of the Fermentation Characteristics of Silage Prepared by Chemical Treatment to Prevent Volatilization of Fermentation End-Products. *Animal Feed Science and Technology* 37:47-58.
31. Sohn R., Himmelsbach D., Kays S., Archibald D.D., Barton F.E., Franklin E. (2006) NIR-FT/Raman spectroscopy for nutritional classification of cereal foods. *NIR news* 17:6-7.
32. Sorensen L.K. (2004) Prediction of fermentation parameters in grass and corn silage by near infrared spectroscopy. *Journal of Dairy Science* 87:3826-3835.
33. Stuth J., Jama A., Tolleson D. (2003) Direct and indirect means of predicting forage quality through near infrared reflectance spectroscopy. *Field Crops Research* 84:45-56.
34. Vranic M., Petek M., Bosnjak K., Lazarevic B., Carovic-Stanko K. (2019) Prediction of Macro- and Microelements Content in Croatian Common Bean Landraces (L.) by Nir Spectroscopy. *Poljoprivreda* 25:48-55.
35. Vranic M., Bosnjak K., Rukavina I., Glavanovic S., Pukec N.P., Babic A., Vranic I. (2020) Prediction of forage chemical composition by NIR spectroscopy. *Journal of Central European Agriculture* 21:554-568.
36. Vranić M., Bošnjak K., Glavanović S., Mašek T. (2019) Razvoj kalibracija za procjenu hranidbene vrijednosti voluminozne krme bliskom infracrvenom (NIR) spektroskopijom. *Krmiva : časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme* 61:91-99.
37. Vranić M., Knežević M., Leto J., Perčulija G., Bošnjak K., Kutnjak H., Maslov L. (2005) Kvaliteta voluminozne krme na obiteljskim poljoprivrednim gospodarstvima u RH: Monitoring kvalitete kukuruzne silaže tijekom dvije sezone zimske hranidbe muznih krava. *Mljekarstvo* 55:269-282.
38. Vranić M., Bošnjak K., Bogičević M., Pintiće Pukec N., Babić A., Vranić I., Krapinec K., Starčević K., Mašek T. (2022) Kvaliteta silaža kukuruza u Sisačko-moslavačkoj županiji. *Krmiva : časopis o hranidbi životinja, proizvodnji i tehnologiji krme* 64:3-12.
39. Williams P.C., Sobering D.C. (1996) How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations. *Near infrared spectroscopy: The future waves*:185-188.

PREDICTION OF GRASS AND CORN SILAGE FERMENTATION QUALITY BY NIR SPECTROSCOPY

Summary

The aim of this review is to present the results to date of the calibration models developed to predict the fermentation quality of grass and maize silage using NIR spectroscopy. In previous studies, 33 to 920 samples were used for the development of calibration models. The results show a wide range of coefficient of determination (R^2) for each of the predicted fermentation quality parameter (0.62-0.98 for pH; 0.65-0.96 for acetic acid; 0.59-0.96 for lactic acid; 0.48-0.86 for propionic acid; 0.27-0.91 for butyric acid, 0.72-0.98 for $\text{NH}_3\text{-N}$). The results presented also show a wide range of standard error of prediction (SEP) (0.07-0.15 for pH; 0.13-0.64 for acetic acid; 0.39-0.91 for lactic acid; 0.08-0.62 for propionic acid; 0.6-0.85 for butyric acid; 0.03-1.46 for $\text{NH}_3\text{-N}$) and standard error of calibration (SEC) (0.06-0.49 for pH; 0.1-0.88 for acetic acid; 0.5-5.59 for lactic acid; 0.06-10.9 for propionic acid; 0.003-8.31 for butyric acid; 0.06-0.92 for $\text{NH}_3\text{-N}$). It was found that the the NIR calibration models developed for fermentation quality: (i) ranged from low to high reliability, (ii) were more reliable for parameters contained in larger quantities and (iii) were more suitable for dried and ground samples than for fresh samples

Key words: grass silage, corn silage, fermentation quality, NIR spectroscopy

Received - primljeno:
Accepted - prihvaćeno: