

Möglichkeiten und Grenzen der Gülleanalytik mittels Nanobag und NIRS

Wilfried WENZL, Lucia HABERL, Barbara STEINER und Leonhard GRUBER

1. Einleitung und Problemstellung

Gülle ist ein Gemisch aus den tierischen Ausscheidungen Kot und Harn und enthält zusätzlich Teile von Einstreu, verstreutem Futter und unterschiedliche Mengen an Wasser. Aus Sicht der Landwirtschaft ist Gülle grundsätzlich kein zu entsorgendes Abfallprodukt, sondern ein Mehrnährstoffdünger, der sich jedoch nicht nur von anderen Wirtschaftsdüngern wie Festmist oder Kompost wesentlich unterscheidet, sondern ein überaus heterogener Stoff ist (ELSÄSSER 2003, BUCHGRABER & GINDL 2004). Zur Bewertung von Gülle stehen dem Landwirt mehrere Wege offen, nämlich die Verwendung von Tabellenwerten, die Anwendung von Rechenverfahren unter Berücksichtigung des Tierbestandes und der Fütterungsintensität, die Einsendung von Proben zur Laboranalyse und die Bestimmung der Nährstoffe vor Ort. Nach heutigem Stand des Wissens ist keine der genannten Möglichkeiten zufriedenstellend, da die Schätzverfahren die möglichen Schwankungen innerhalb einer weiten Bandbreite offen lassen und die klassische Laboranalyse zur Ermittlung der tatsächlich verfügbaren Düngernährstoffmengen im Sinne einer effizienten Rückführung der Gülle auf den Boden zu teuer ist (DEUTSCH & PUCHWEIN 1983, AUTORENKOLLEKTIVE 2001 – 2006).

Es wurde daher die Frage aufgeworfen, ob nicht eine lichtoptische Schnellmethode wie die Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS) auch zur Gülleanalytik eingesetzt werden kann, da sich dieses Verfahren bei der Bewertung von Futter und Marktgetreide in der Praxis seit Jahren gut bewährt hat. Eine direkte Messung der Gülle mit NIRS im flüssigen Zustand wird seit einigen Jahren für die Landwirtschaft und Prozessanalyse bei der Biogasproduktion praktisch erprobt und weiterentwickelt (ANDREE et al. 2004). Dabei zeigten sich mehrere Schwierigkeiten – einerseits durch die chemische und biologische Heterogenität sowie die Faserstoffe der Proben, welche den Durchfluss durch die Messzelle beeinträchtigen – andererseits infolge der intensiven Adsorption des Infrarotlichts durch das Wasser, wodurch die reflektierten Lichtsignale von Hauptfraktionen wie z.B. Stickstoff (N) gestört werden und jene von Minorfraktionen ganz in den Hintergrund treten.

Es wurde daher nach neuen Wegen gesucht, die Gülle in trockener Form an den Messstrahl heran zu bringen. Die Kombination mit einer mineralischen Trägersubstanz, welche die Gülle bindet, sollte die Manipulation der Gülle (Verpackung und Versand) sowie die Messung vereinfachen. Dazu wurde der Einsatz von pulverisiertem Nanosilikat vorgeschlagen, wie dieses in ähnlicher Form zur Steigerung der Gasausbeute in Biogasanlagen Verwendung findet (LESJAK, SOMITSCH, TAUBER 2005 – 2007). Nach der grundsätzlichen Abklärung der Durchführbarkeit und dem Vergleich mit der Futteranalyse mittels NIRS (Tab. 1) sollte eine systematische Entwicklung der Methode in Kooperation mit der Firma IPUS erfolgen.

Tabelle 1: Vergleich der Bandbreite wichtiger Parameter in Futter- und Gülleproben¹⁾

Probe	TM	Asche	N	NH ₄ -N	P	K	pH
Raufutter	900 – 925	70 – 200	18 – 26	–	2,0 – 3,8	16 – 27	–
Rindergülle	45 – 100	9 – 20	1,5 – 5,0	0,5 – 2,0	0,1 – 0,8	2 – 5	6 – 8
Silomais	900 – 930	14 – 85	5,5 – 18,0	–	0,7 – 2,9	3,5 – 22,0	–
Schweinegülle	10 – 90	5 – 20	2 – 5	1,5 – 3,0	0,5 – 2,5	1,0 – 2,5	7 – 8

¹⁾ TM (Trockenmasse) in g/kg; Asche, N (Stickstoff), NH₄-N (Ammonium-N), P (Phosphor), K (Kalium) in g/kg TM

2. Material und Methoden

Die Aufgabe, flüssige Wirtschaftsdünger wie Gülle mit NIRS zu messen, kann dadurch gelöst werden, dass eine bestimmte Menge von flüssigkeitsbindendem Trägermaterial in Form des Nanosilikats in

eine einfach verschließbare Versandtasche aus Kunststoff vorgepackt wird. Die Entnahme einer repräsentativen Probe aus dem Güllebehälter erfolgt durch eine hygienische Abfüllung mittels eines vorgefertigten Messgefäßes mit einem Volumen von 25 ml in die Versandtasche mit einer Vorlage von 50 g Trägermaterial, welches dadurch in einen erdfeuchten Zustand übergeführt wird. Die Versandtasche wird verschlossen, so dass ein Entweichen der festen oder gasförmigen Bestandteile der Probe verhindert und eine Zwischenlagerung sowie ein hygienischer Transport ermöglicht wird. Im Labor wird das Bruttogewicht bestimmt und das Gemisch schließlich ca. 5 Stunden bei 55°C im Trockenschrank getrocknet. Das homogen zerkleinerte Material kann dann einer NIR-spektroskopischen Messung im Bereich von 800 bis 2500 nm Wellenlänge unterzogen werden (WENZL et al. 2005). Es wurden Rinder- und Schweinegülle sowie Jauche und Biogasgülle aus der laufenden Routineanalytik, von den Landwirtschaftsschulen Kirchberg und Hatzendorf (Steiermark) sowie der Landwirtschaftskammer Steiermark untersucht (n = 326, Tab. 2.). Alle Proben wurden zur Erstellung einer Kalibration routineanalytisch auch mit Standardmethoden laut ALVA-Methodenbuch untersucht.

Tabelle 2: Anzahl der analysierten Proben

	Biogas-Gülle	Jauche	Rinder-Gülle	Schweine-Gülle	Summe
Anzahl	35	11	142	138	326

Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Gerät SPECTRASTAR 2400 von SENSOWRKS und die Auswertung der Messergebnisse sowohl durch das meßgerätespezifische Rechenprogramm CWS (calibration work station) als auch mit dem geräteunabhängigen Statistikpaket UNSCRAMBLER. Zu einer NIRS-Kalibration von Messdaten wird im Unterschied zum Lambert-Beerschen Gesetz zur Eichung von transmittiertem Licht eine Vielzahl von Absorptionwerten benutzt und in multiplen Regressionen (MLR) bzw. Hauptkomponenten (PCR) mit den quantitativen analytischen Messwerten in Beziehung gebracht. Folgende Auswertelgorithmen wurden verwendet:

Tabelle 3: Vergleich der in der Auswertung verwendeten Algorithmen

	Algorithmus	Vorteile	Nachteile
MLR	multiple linear regression	Geeignet für mehrere linear unabhängige Variable	x-Variable dürfen nicht kollinear sein
PCR	Verbindung von PCA (principal component analysis) und MLR	x-Variable dürfen kollinear sein	Bei der Zerlegung der x-Daten können mögliche Zusammenhänge nicht erkannt werden
PLS1	partial least square regression 1 Parameter	Modell aus vielen x-Variablen für eine y-Variable	
PLS2	partial least square regression 2 oder mehrere Parameter	Modell aus vielen x-Variablen für mehrere y-Variable	Mehrere PLS1 Modelle in Folge ergeben bessere Ergebnisse

Die verschiedenen auf dem Trägermaterial Zeolith aufgebrauchten Gülleproben, von welchen auch im Labor analysierte Ergebnisse vorlagen, wurden gemessen, um Vorhersagemodelle und die zu erwartende Standardabweichung der Vorhersage (SEP, standard error of prediction) zu ermitteln. Eine Transformation der Spektraldaten zur Kompensation des Streulichts nach dem Modus MSC (multiple scatter correction) sowie eine 1. Ableitung wurden vergleichsweise angewendet, Kalibrationen mit Hilfe der Kreuzvalidierung (cross validation) berechnet und die Ergebnisse zur Evaluierung schließlich mit manuell erlangten Werten verglichen (TILLMANN 2006, RÖMER 2006).

3. Ergebnisse und Diskussion

Zum Aufbau von Kalibrationsmodellen und sogenannten „prediction files“ wurden die 326 zur Verfügung stehenden Proben der heterogenen Gülle-Mineral-Mischung und die analytischen Eichwerte der Gülle-Originalproben verwendet und als Gesamtheit oder probenspezifisch Teile davon

eingesetzt. Mit den analytisch bestimmten Werten für Trockenmasse, Asche, Gesamtstickstoff und Ammonium-N und den Spektraldaten wurden Rechenmodelle für die Vorhersage unbekannter Proben erstellt. Folgende stat. Kennzahlen und zu erwartende Standardabweichungen der Vorhersage (SEP) wurden in den validierten Modellen unter dem Rechenmodus „cross validation“ erhalten (Tab. 4 – 5):

Tabelle 4: Ergebnisse der NIRS-Kalibrationen für Hauptparameter mit MLR

Parameter	Gülle	F-Wert	R ²	RMSEC	RMSEP1	RMSEP1%	RMSEP2
Trockenmasse	alle Proben	447,1	0,870	5,34	5,84	36,9	6,44
	Biogas-Gülle	67,0	0,899	4,17	3,95	17,5	4,17
	Rinder-Gülle	163,2	0,854	5,01	5,29	25,7	5,88
	Schweine-Gülle	203,6	0,882	2,91	7,34	74,8	4,18
Gesamtstickstoff	alle Proben	906,3	0,933	0,20	0,25	21,3	0,25
	Biogas-Gülle	176,1	0,958	0,16	0,29	19,3	0,16
	Rinder-Gülle	332,7	0,924	0,17	0,20	20,6	0,21
	Schweine-Gülle	544,7	0,953	0,20	0,37	28,1	0,22
Ammoniumstickstoff	alle Proben	776,0	0,922	0,12	0,14	27,4	0,13
	Biogas-Gülle	320,4	0,976	0,06	0,11	21,2	0,06
	Rinder-Gülle	205,6	0,882	0,09	0,08	22,8	0,10
	Schweine-Gülle	301,9	0,918	0,13	0,17	25,6	0,14
Roh-Asche	alle Proben	215,6	0,766	1,57	1,61	36,6	1,96
	Biogas-Gülle	42,2	0,850	1,30	1,54	25,5	1,30
	Rinder-Gülle	92,6	0,771	1,26	2,92	59,2	1,62
	Schweine-Gülle	126,3	0,805	1,08	1,55	44,2	1,56

RMSEP1 = root mean square error of prediction innerhalb der Gülleart

RMSEP2 = root mean square error of prediction aller Gülle bei Anwendung auf einzelne Gülleart

Tabelle 5: Ergebnisse der NIRS-Kalibrationen für Hauptparameter mit PLS1

Parameter	Gülle	Slope	Intercept	Bias	R ²	SEP	SEP%
Trockenmasse	alle Proben	0,88	1,90	0,03	0,863	3,45	21,8
	Biogas-Gülle	0,84	3,85	0,22	0,810	3,81	16,8
	Rinder-Gülle	0,81	3,90	0,00	0,787	3,58	17,4
	Schweine-Gülle	0,85	1,33	-0,03	0,843	2,47	25,2
Gesamtstickstoff	alle Proben	0,92	0,09	0,00	0,918	0,16	13,3
	Biogas-Gülle	0,97	0,06	0,01	0,941	0,13	8,7
	Rinder-Gülle	0,94	0,07	0,00	0,910	0,11	11,8
	Schweine-Gülle	0,93	0,09	0,00	0,929	0,15	11,8
Ammoniumstickstoff	alle Proben	0,89	0,06	0,00	0,888	0,09	18,3
	Biogas-Gülle	0,94	0,03	0,00	0,952	0,06	12,5
	Rinder-Gülle	0,80	0,07	0,00	0,782	0,07	20,5
	Schweine-Gülle	0,88	0,07	0,00	0,883	0,09	14,1
Roh-Asche	alle Proben	0,79	0,90	-0,01	0,767	0,96	21,7
	Biogas-Gülle	0,79	1,19	-0,02	0,682	1,08	17,9
	Rinder-Gülle	0,57	2,09	0,01	0,501	1,18	23,9
	Schweine-Gülle	0,84	0,55	0,00	0,819	0,80	22,8

Die in Tab. 4 und 5 angeführten statistischen Parameter (R², SEP, Bias etc.) zeigen, dass mit der Auswertungsmethode PLS1 ein geringerer Vorhersagefehler (SEP) und damit eine genauere Kalibration erreicht werden kann als mit dem Verfahren MLR (und auch PCR, Ergebnisse nicht angeführt). Dies ist vor allem in der Tatsache begründet, dass die einzelnen Spektren zum Teil korrelieren und eine multiple Regression in solchen Fällen nicht angewendet werden sollte (ESBENSEN et al. 1997). Bei Betrachtung aller Auswertungsmodelle hat sich herausgestellt, dass Stickstoff bei weitem der mit NIRS am genauesten zu schätzende Nährstoff ist (mittlerer SEP = 11,4 %), gefolgt von NH₄-Stickstoff (mittlerer SEP = 16,4 %). Der SEP von Trockenmasse und Asche betrug im Mittel 20,3 und 21,6 %. Individuelle Kalibrationen (für einzelne Güllearten) brachten vor

allem für Biogas-Gülle eine deutliche Erhöhung der Vorhersagegenauigkeit bei N und $\text{NH}_4\text{-N}$ (SEP = 8,7 und 12,5 %, Tab. 5). Die individuelle Kalibration für Rinder- und Schweinegülle war im Falle von N nur geringfügig genauer als eine gepoolte Kalibration über alle Güllearten (SEP = 11,8 und 11,8 % für Rinder- und Schweinegülle bzw. 13,3 % für alle Güllearten gemeinsam). Bezüglich des Nährstoffs $\text{NH}_4\text{-N}$ war die individuelle Kalibration für Biogas- und Schweinegülle signifikant genauer als eine gepoolte Kalibration über alle Güllearten (SEP = 12,5 und 14,1 % für Biogas- und Schweinegülle bzw. 18,3 % für alle Güllearten gemeinsam). Für die Nährstoffe TM und Rohasche erwies sich eine individuelle Kalibration als kaum genauer und daher nicht erforderlich. Der in Tab. 1 angeführte Vergleich der Bandbreite der Gülleinhaltsstoffe im Vergleich zu Futter macht deutlich, dass der wertbestimmende Hauptparameter der Gülle – Gesamtstickstoff – bis unter einem Zehntel des N im Futter liegen kann. Für die NIRS-Analyse von Futter ist als tolerierbarer Fehler die doppelte Standardabweichung des Laborfehlers festgelegt (TILLMANN 2006). Nach dieser Vorgabe liegt diese Gülle-Schnellanalytik bei einem akzeptierbaren Laborfehler der Stickstoffbestimmung von 5 % im Bereich der NIRS-Analyse für Futtermittel bzw. knapp darüber.

Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass mit der in dieser Arbeit dargestellten Nanobag-NIRS-Gülle-analysenschnellmethode Stickstoff mit einem Vorhersagefehler von 9 – 13 % (im Mittel 11,4 %) und $\text{NH}_4\text{-N}$ mit einem Vorhersagefehler von 12 – 21 % (im Mittel 16,4 %) ermittelt werden kann. Die Analyse von Trockenmasse und Rohasche liegt mit einem Schätzfehler von 20 bzw. 22 % deutlich höher.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung der Nanobag-NIRS-Gülle-Schnellmethode zielte darauf ab, einerseits den Versand von Gülle zu vereinfachen und hygienisch zu gestalten, andererseits gleichzeitig mit der Anwendung eines Trägermaterials eine Schnellanalytik auf der Basis der Nahinfrarot-Spektroskopie unter Einsatz entsprechender Rechenverfahren einzusetzen. Es wurde das gesamte Verfahren von Probenahme und Versand bis zur Kalibration für Rinder- und Schweinegülle sowie für Biogassubstrate weiterentwickelt. Mit einer Datenmatrix von 326 Proben wurden nach drei unterschiedlichen Auswerteverfahren (MLR, PCR, PLS) Kalibrationsmodelle erstellt und evaluiert. Die Vorhersagemodelle zeigen auf, dass der bei der Qualitätssicherung für NIRS in der Futteranalytik geltende Maßstab für den Hauptparameter Stickstoff erreicht werden kann. Die Methode erscheint daher für den Praxiseinsatz geeignet. Als nächstes Ziel soll eine offizielle Anerkennung des Verfahrens im Fachbeirat für Düngung und Bodenschutz erreicht und in den zuständigen Fachgruppen der ALVA und des VDLUFA die Standardisierung der Analytik der für die Praxis ausschlaggebenden Inhaltsstoffe in flüssigen Wirtschaftsdüngern weiter bearbeitet werden.

5. Summary

The Nanobag-NIRS-slurry rapid analysis procedure aims at simplification of transport of manure samples under hygienic conditions as well as to establish a fast analytical method, based on near-infrared spectroscopy and the application of a suitable sample absorption material. The complete procedure including sampling, transport and calibration of cattle, pig and digestion manure was developed. From a data matrix consisting of 326 samples calibration models were established and evaluated by use of three different calculation algorithms (MLR, PCR, PLS). The prediction models show, that for the main parameter nitrogen the accuracy according to quality assurance for NIRS in forage analysis can be reached. Therefore the method seems to be appropriate for application in agricultural practice. The next objective is a formal approval of the method by the Fachbeirat für Düngung und Bodenschutz. Also intended is the further standardization of the analytical method by the appropriate task groups of the ALVA and VDLUFA concerning nutrients of practical relevance in liquid manure.

6. Literatur

- ANDREE, H., M. DOLUD und T. HÜGLE, 2004: Echtzeitanalyse von Gülle mit Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS) – Verfahren und Anwendungsgebiete. Real-time-analysis of manure using nearinfrared spectroscopy (NIRS) – procedure and application areas. Vortrag VDI Tagung 2004.
- AUTORENKOLLEKTIVE, 2001, 2004, 2006: 7., 10. und 12. Alpenländisches Expertenforum. LFZ Raumberg-Gumpenstein.
- BUCHGRABER, K. und G. GINDL, 2004: Zeitgemäße Grünlandbewirtschaftung. L. Stocker-Verlag Graz-Stuttgart.
- DEUTSCH, A. und W. PUCHWEIN, 1983: Die Güllefibel. Leopold Stocker-Verlag.
- ELSÄSSER, M., 2003: Güllendüngung auf Dauergrünland und Artenschutz – ein unlösbarer Widerspruch?
- ESBENSEN, K., S. SCHÖNKOPF und T. MIDTGAARD, 1997: Multivariate Analysis in Practice. A training package. CAMO ASA, Oslo, Norway.
- LESJAK, M., W. SOMITSCH, M. TAUBER, 2005 – 2007: Persönliche Mitteilungen.
- RÖMER, S., 2006: Persönliche Mitteilung.
- TILLMANN, P., 2006: Persönliche Mitteilung.
- WENZL, W., A. PÖLLINGER und M. MOKRY, 2005: Gülleanalytik mit der NIRS-Trägertechnik. VDLUFA-Kongress 2005, Kongressband 2005, Bonn.

Autoren

Dr. Wilfried WENZL, Lucia HABERL und Barbara STEINER, Abteilung für Analytik
Univ.-Doz. Dr. Leonhard GRUBER, Institut für Nutztierforschung
LFZ Raumberg-Gumpenstein, Gumpenstein, A-8952 Irnding