

Spektroskopische Gülleschnellanalytik: Evaluierung der verfügbaren Methoden

W. Wenzl ¹, A. Hoffmann ², B. Überbacher ³, L. Haberl ¹,
B. Steiner ¹, W. Somitsch ⁴

¹ HBLFA-Raumberg-Gumpenstein, A - 8952 Irdning

² LUFA Nord-West, D - 31787 Hameln

³ IPUS G.m.b.H., A - 8786 Rottenmann

⁴ Ingenieurbüro Somitsch, A - 1050 Wien

1. Einleitung

Zur Realisierung einer nachhaltigen Urproduktion sind kostengünstige Indikatoren notwendig, die im landwirtschaftlichen Nährstoffkreislauf zumindest die wichtigsten Eckpunkte abzubilden vermögen. Daher werden in der Praxis neben der Futteranalyse zunehmend spektroskopische Methoden auch für Gülle eingesetzt oder wie zur Bewertung von Böden intensiv beforscht (Hoffmann 2011; Bussink, Ros 2011). NIRS-Methoden können in der landwirtschaftlichen Basisanalytik vielfachen Nutzen bringen, um betriebliche Maßnahmen gezielter als nur mit Tabellenwerten zu gestalten. Quantitative Darstellungen von Stoffströmen sowie Nährstoffbilanzen werden erleichtert.

2. Ausgangslage und Zielsetzung

In Anlehnung an die erfolgreiche Einführung der NIRS-Technologie in der Futterwertermittlung durch die VDLUFA-QS-GmbH (Tillmann 2001) wurde für Gülle im LFZ Gumpenstein gemeinsam mit der Firma IPUS GMBH eine Methode zur Bestimmung von Schlüsselparametern für Rinder- und Schweinegülle entwickelt. Diese beruht auf einer NIR-Messung von auf Trägermaterial adsorbierter Gülle (Wenzl et al. 2007, Wenzl et al. 2008). Ein erster internationaler Ringversuch erfolgte in Jahr 2010 (Überbacher et al. 2011). In der LUFA NORDWEST wird eine direkte NIRS-Analytik von homogenisierter Gülle eingesetzt. Zur Evaluierung dieser beiden NIRS-Methoden mit Hilfe der konventionellen Referenzanalytik (VDLUFA-Standardmethoden) lag es nahe, einen weiteren Ringtest für Rinder- und Schweinegülle durchzuführen, in dem gleichzeitig beide spektroskopischen Verfahren (Trägertechnik und direkte NIRS) direkt verglichen werden.

3. Material und Methoden

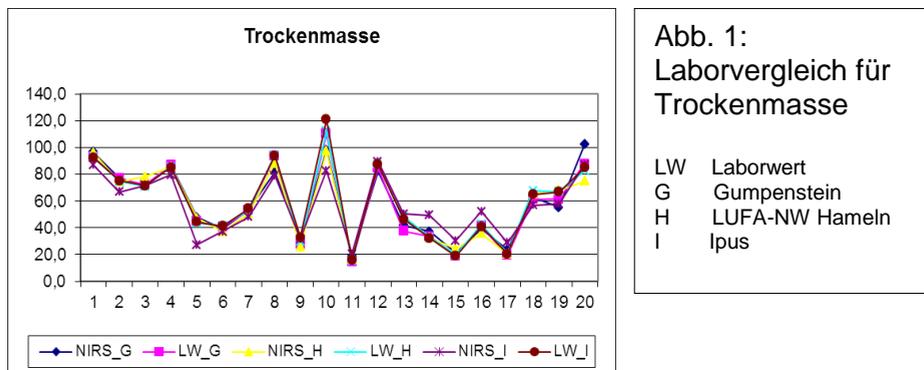
Es wurden Flüssigproben und auf Trägermaterial (Nanobag®) fixierte Proben von jeweils 5 unabhängigen Rinder- und Schweinegülle an die teilnehmenden Prüflabore versandt (Tabelle 1).

Teilnehmer	Parameter	TS	Rohasche	OTS	Ges.- N	NH3- N
LFZ Gumpenstein	Analytisch	X	X	X	X	X
NANOBAG®-Methode	NIRS	X	X	X	X	X
IPUS Rottenmann	Analytisch	X				
NANOBAG®-Methode	NIRS	X	X	X	X	X
LUFA Nord-West	Analytisch	X			X	X
Homogenisat	FTNIR	X			X	X
Umweltberatung Leibnitz	Analytisch					X*

Die LUFA-NORD-WEST (Institut für Düngemittel und Saatgut) in Hameln wendet eine eigene Hausmethode an, bei der die Flüssigprobe homogenisiert und dann mittels FT-NIR vermessen wird. Als Referenz wurden die Flüssigproben auf die Merkmale Trockensubstanz, Asche, Gesamt-N und NH4-N nach den Methoden des VDLUFA-Methodenbuches analysiert.

4. Ergebnisse und Diskussion

Im Hinblick auf Qualitätsfragen der Gülle (C/N-Verhältnis) wird angestrebt, auch die Trockenmasse mit Hilfe der NIRS zu erfassen. Die



Die Abbildung 1 zeigt den Labor- und Methodenvergleich der Trockenmasse wie in der Tab 1. gegliedert. Die klassische Bestimmung erbrachte beispielsweise im Laborvergleich zwischen IPUS und

LUFA-Nord-West einen Korrelationskoeffizienten von $R^2 = 0,9942$ (Abb. 2). Dies ist umso bemerkenswerter, als bei IPUS im Unterschied zur LUFA eine unhomogenisierte Probe entnommen wurde. Die bewährte FT - NIR - Methode der LUFA Nord - West korreliert mit einem Faktor von

$R^2 = 0,9045$ zur Nanobag®-Methode (Abb. 3). Die Ergebnisse der Aschebestimmung sind in Abb. 4 und Abb. 5 dargestellt. Es fällt auf, dass für Asche die Korrelation zwischen spektroskopischem und gravimetrischen Wert und die Vergleichbarkeit der NIRS von einem zum anderen Labor (LFZ - IPUS) einen Koeffizienten von jeweils über 0,8 aufweisen ($R^2 = 0,8092$ und $R^2 = 0,8226$, LW= Laborwerte)

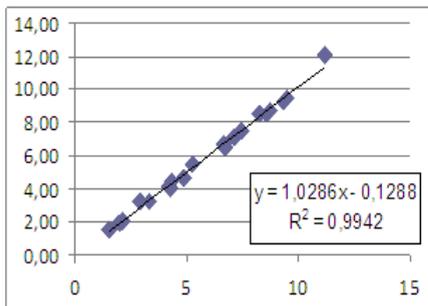


Abb. 2: TS von LUFA-NW-IPUS

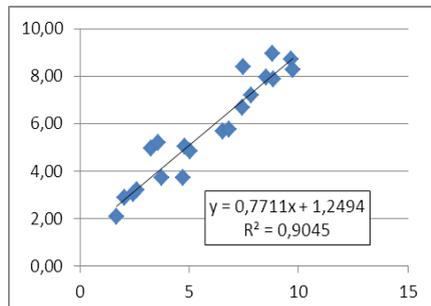


Abb. 3: TS von FTNIR LUFA– IPUS

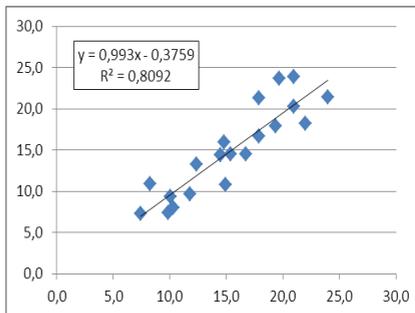


Abb. 4. Asche, LW und NIRS LFZ

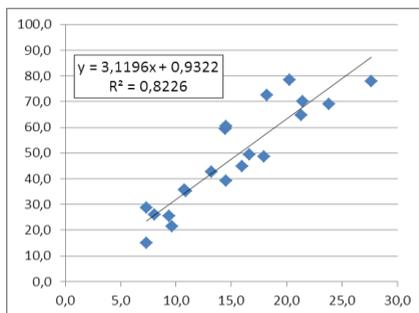


Abb. 5 Asche NIRS LFZ, NIRS IPUS

Die Stickstoffwerte Gesamt-N und Ammonium-N sind zur Beurteilung der Güllequalität wesentlich. Die Abbildungen 6 und 7 sowie Tab. 1 und 2 geben dazu einen Überblick: Der Vergleich der Ergebnisse der NIRS-NANOBAG®-Analytik und der FT-NIR von Homogenisat ergab für Gesamt-N keinen Hinweis auf systematische Abweichungen oder andere Auffälligkeiten bei den einzelnen Labors.

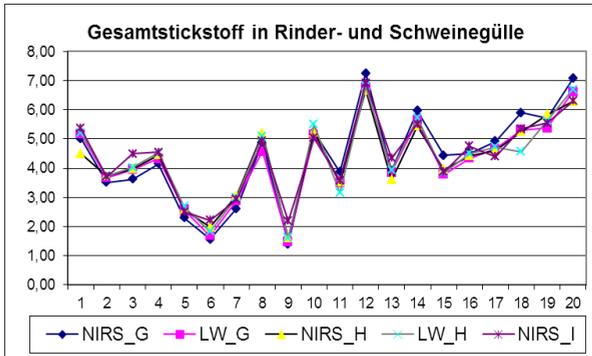


Abb.6
Laborvergleich für
Gesamtstickstoff

LW Laborwert
G Gumpenstein
H LUFA-NW Hameln
I Ipus

Gesamtstickstoffbestimmung	Laborvergleich von	Korrelation: R ²
Kjeldahl- Kjeldahl	LUFA - NW zu LFZ	0,9894
FTNIR - NIRS	LUFA - NW zu LFZ	0,9567
FTNIR - NIRS	LUFA - NW zu IPUS	0,9409
NIRS - NIRS	LFZ zu IPUS	0,9389

Tab. 1: Korrelationskoeffizienten: Vergleich von Gesamtstickstoff

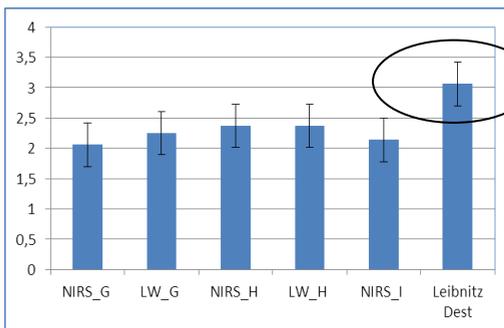


Abb. 7:
Labor- und Methoden
Vergleich für Ammoni-
umstickstoff.

Umweltberatung Leibnitz:
Dest Alkalische Destillation
LW Laborwert
G Gumpenstein
H LUFA-NW Hameln
I Ipus

Die Abweichungen in Abb. 7 sind durch die unterschiedlichen Referenzmethoden für die NH₄-N-Bestimmung gegeben. Durch eine alkalische Wasserdampfdestillation werden zusätzlich Gülleamide (Harnstoff) hydrolysiert und bis zu 30 % mehr Ammoniak erhalten.

Ammoniumbestimmung	Laborvergleich von	Korrelation: R ²
EN ISO 11732 - Nessler	LUFA - NW zu LFZ	0,9511
FTNIR - NIRS	LUFA - NW zu LFZ	0,9743
FTNIR - NIRS	LUFA - NW zu IPUS	0,9304
NIRS - NIRS	LFZ zu IPUS	0,9534

Tab. 2: Korrelationskoeffizienten, Vergleich von Ammoniumstickstoff Die Vergleichsstandardabweichung beträgt in diesem Ringtest für Ammonium 12,13 % anstelle 20,8 % entsprechend dem Vergleichsversuch von 2010 (Tab. 3 und Tab 4).

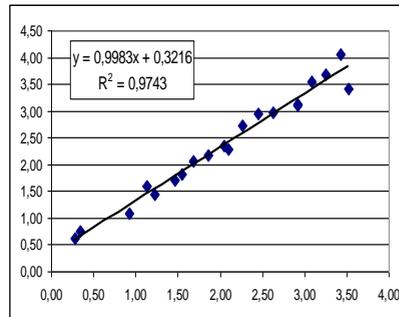
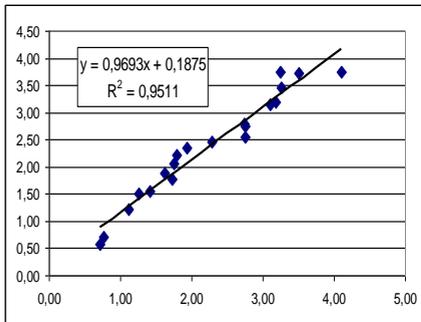


Abb. 8: NH₄-N Nassanalytik LFZ-LUFA Abb. 9: NH₄ NIRS LUFA-LFZ

Merkmal	Referenzmethoden		NIRS-Nanobag®		Mittelwerte Abw. [%]
	s _r [%]	s _R [%]	s _r [%]	s _R [%]	
Trockenmasse	1,5	3,5	5,4	17,4	16,2
Asche	3,1	4,2	4,7	14,2	13,3
N gesamt	3,9	4,2	4,2	17,1	12,6
NH ₄ -N	7,9	17,5	5,3	20,4	20,8

Tab. 3: Mittlere Standardabweichungen der Referenzmethoden und der NIRS-Nanobag®-Methode sowie der Vergleichsmittelwerte (s_r = Wiederholbarkeit; s_R = Vergleichbarkeit) des Ringversuchs 2010

In der Tabelle 4 sind die relativen Abweichungen aller Ergebnisse beider Verfahren angegeben. Es wird gezeigt, dass die Standardabweichungen hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Parameter Trockenmasse und Gesamt-N unter 10 % sowie Asche und Ammonium jeweils unter 12,5 % liegen.

Merkmal	s _R [%]
Trockenmasse	9,60
Asche	12,37
N gesamt	6,25
NH ₄ -N	12,13

Tab. 4: Standardabweichungen im Ringtest 2011

5. Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Bewertung von Gülle werden klassische Buchmethoden und neue spektroskopische Verfahren eingesetzt, die eine Evaluierung erfordern. In diesem Ringversuch wurden für 5 Schweine- und 5 Rindergüllen Routineverfahren und zwei NIR-Methoden verglichen: Gülle auf zeolithischer Trägersubstanz (IPUS - Nanobag®) und die FTNIR-spektroskopische Bestimmung von homogenisierten Proben. Im Rahmen dieser erweiterten Methodenevaluierung wurden hinsichtlich der Vergleichbarkeit folgende Merkmale bestimmt: Trockenmasse, Asche, Gesamt-N und NH₄-N. Die erzielten hohen Übereinstimmungen der verschiedenen Verfahren und Labore sowie das noch offene weitere Optimierungspotenzial lassen die spektroskopischen Methoden mit dem Nanobag® und die direkte Analyse der homogenisierten Probe für die kostengünstige Schnellanalytik von Gülle als sehr gut geeignet erscheinen. NIRS - Methoden können Hofdaten der landwirtschaftlichen Ressourcen kostengünstig bereitstellen und Stoffstromrechnungen und Nährstoffbilanzierungen erleichtern. Betriebliche und umweltrelevante Gegebenheiten können realistischer als mit Tabellenwerten alleine dargestellt werden.

6. Literaturangaben

- Bussink W., Ros G., Persönliche Mitteilung (2011)
Hoffmann A., Persönliche Mitteilung (2011)
Tillmann P., Qualitätssicherung für die NIRS-Analytik - Die Netzwerke des VDLUFA für die Untersuchung von Silomais und Silagen, Jahrestagung 2001, Wolfpassing.
Überbacher B., Tillmann P., Somitsch W., Wenzl W., Steiner B., Haberl L., Ringversuch zur Gülleanalyse nach der nass-chemischen Methode und dem NIRS-NANOBAG-Verfahren, VDLUFA-Tagung 2011.
Wenzl W., Haberl L., Steiner B., Gruber L., 2008: Möglichkeiten und Grenzen der Gülleanalytik mittels NANOBAG® und NIRS. ALVA-Frühjahrstagung, Irdning, 2008.