



Spektroskopische Gülleschnellanalytik: Evaluierung der verfügbaren Methoden

VDLUFA-Tagung 2012 Passau

Ringversuche 2011 und 2012
10 Rinder- und 10 Schweinegülleproben der LUFA Probenahme und
Probenaufbereitung
Institut für Düngemittel und Saatgut
LUFA-Nord-West, HAMELN

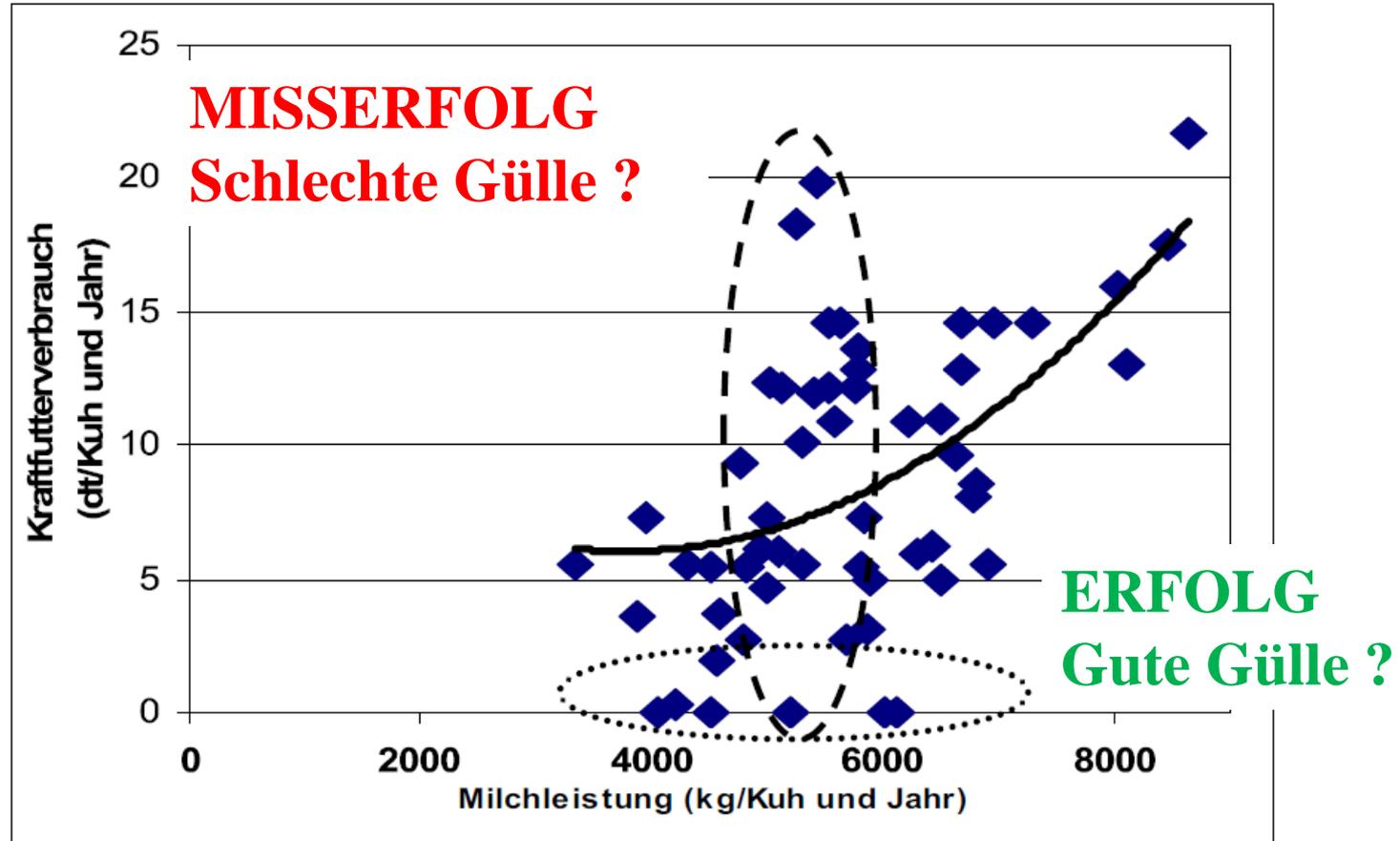
Autoren: W. Wenzl, A. Hoffmann, W. Somitsch, B. Überbacher,
B. Steiner, L. Haberl, M. Kaml, A. Bernsteiner

Welche Hilfen haben wir am Weg zur guten Gülle und gezielten Rückführung der Wertstoffe ?



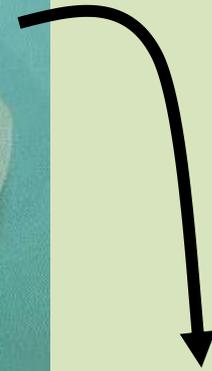
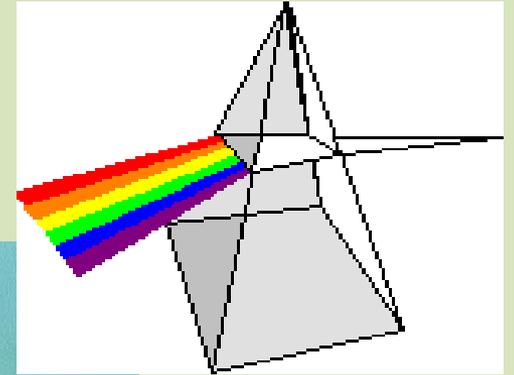
Nährstoffmengen ?
Nährstoffbilanzen ?
Nährstoffverhältnisse ?

Milchleistung und Kraftfutterereinsatz (n = 80)

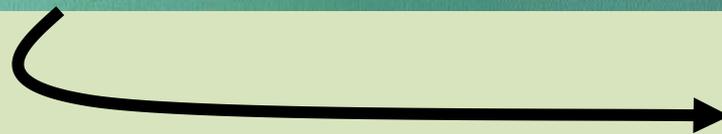


(Rahmann et al. 2004)

Was ist Gülle ?



Trennungsgang
nach SUNTHEIM



Wirkungsprinzip von NANOSILIKAT (Zeolithfraktionen) bei der NANOBAG®-NIRS-TECHNIK

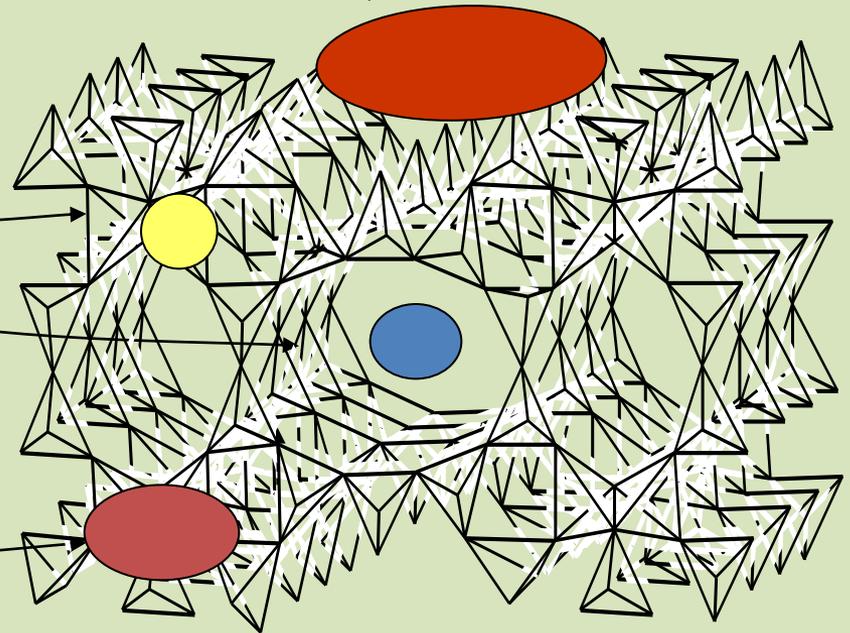
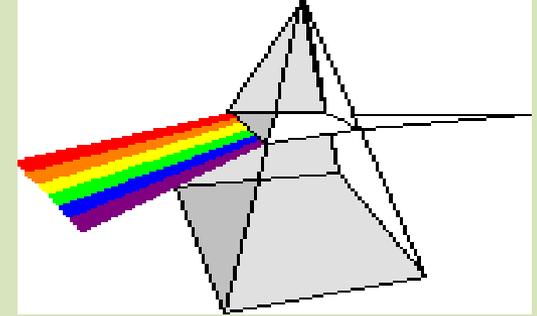
Wechselwirkung von Zeolith und Gülle = Resultat von Kräften, Gestalten und Orientierungen der beteiligten Moleküle

OTS = Pflanzenreste, Zellulose, Lignine,
tote hochmolekulare Biomasse, PAH =
polykondensierte aromatische Hydrocar-
bone, schwarzgrüne, galleähnliche
Abbauprodukte

K

NH₄

PO₄



Bestimmung der Nährstoffe in Gülle mit der NIRS- Trägertechnik

Stickstoff, Trockensubstanz, Asche, Ammonium,



NANOBAG, Trocknung,
Homogenisierung



NIR-SPEKTROMETER
LFZ Raumberg- Gumpenstein

Ringversuch zur Bestimmung von Gülleparametern mit FT-NIR (Direkte Messung) u. NIR (Trägertechnik) im Vergleich zu klassischen Methoden

Enqueteteilnehmer:

1. LFZ Raumberg – Gumpenstein, Analytik
2. IPUS Rottenmann
3. LUFA Nord-West, Institut f. Düngemittel u. Saatgut
4. Umweltberatung Leibnitz

Methoden (FT-NIR,NIR, DIN- u. VDLUFA)

LFZ Raumberg-Gumpenstein

NIR-Spektroskopie (Spectrastar), ALVA- bzw. VDLUFA STANDARD-METHODEN

IPUS Rottenmann

NIR-Spektroskopie (FOSS XDS) DIN-METHODEN

LUFA Nord-West

FTNIR-Spektroskopie (BRUKER) DIN-METHODEN

Umweltberatung Leibnitz

Alkalische Destillation (VDLUFA-STANDARDMETHODE)

* LW= Laborwert, alle Angaben in g/kg FM

Teilnehmer und bestimmte Parameter

Teilnehmer	Parameter	TS	Roh- asche	OTS	Ges.- N	NH3- N	Amid- N	P	K	Ca	pH- Wert
¹ LFZ Raumberg-Gumpenstein	Analytisch	X	X	X	X	X		X	X	X	X
	NIRS	X	X	X	X	X		X	X	X	(X)
² IPUS Rottenmann	Analytisch	X									
	NIRS	X	X	X	X	X	X	X	X	X	(X)
³ LUFA Nord-West	Analytisch	X			X	X					
	FTNIR	X			X	X					
⁴ Umweltberatung Leibnitz	Analytisch					X*	X*				
(x) Richtwert , * alkalische Titration unter Spaltung der Gülleamide (Harnstoff) + 36,6 % N (

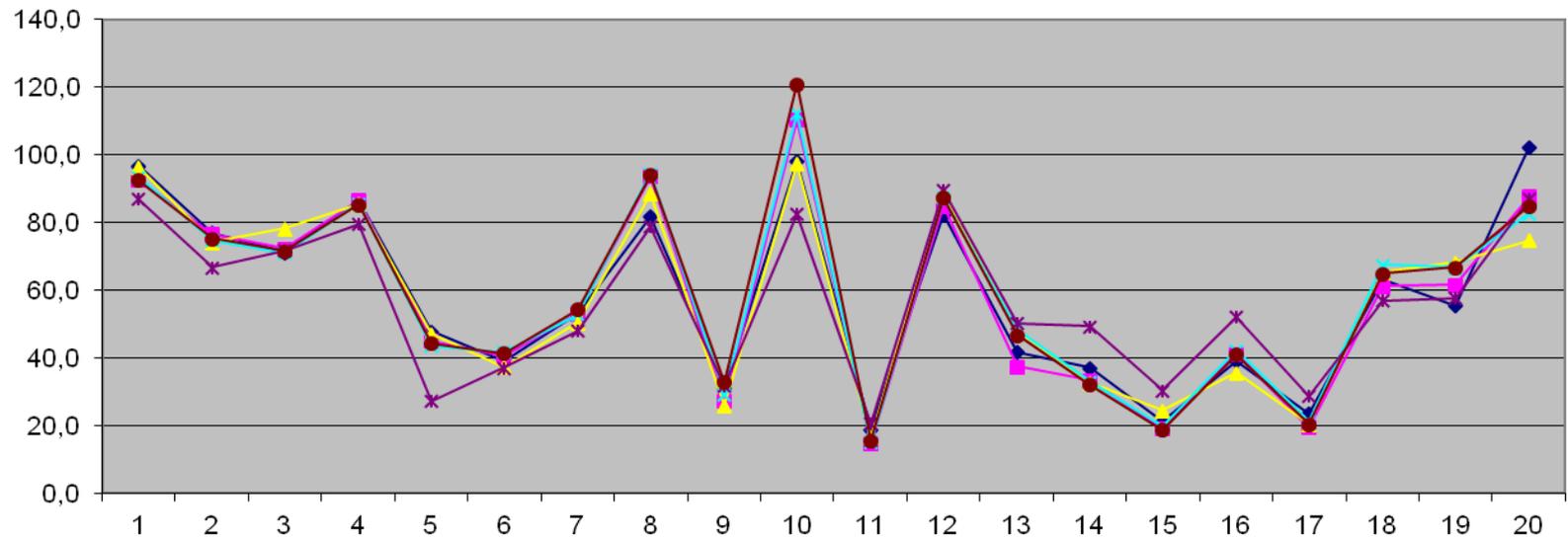
Basisdaten LUFA	TS % FM		ges. N		NH4-N	
	DIN	NIRS	DIN	NIRS	DIN	NIRS
	%	%	kg/t FS	kg/t FS	kg/T FS	kg/t FS
Schwein 1	1,51	1,66	3,15	3,52	2,54	2,72
Schwein 2	8,73	8,83	6,8	6,68	3,75	3,69
Schwein 3	4,84	4,81	3,93	3,6	2,45	2,34
Schwein 4	3,3	3,27	5,72	5,45	3,73	4,05
Schwein 5	1,97	2,45	3,84	3,95	2,75	2,98
Schwein 6	4,24	3,56	4,51	4,43	2,8	2,94
Schwein 7	2,14	2,04	4,73	4,6	3,46	3,55
Schwein 8	6,76	6,52	4,57	5,25	3,14	3,13
Schwein 9	6,68	6,82	5,63	5,83	3,19	3,11
Schwein 10	8,27	7,48	6,7	6,29	3,75	3,42
Rind 1	9,34	9,65	5,21	4,49	1,78	1,81
Rind 2	7,47	7,42	3,73	3,74	1,55	1,44
Rind 3	7,1	7,83	4,02	3,99	1,88	1,7
Rind 4	8,57	8,54	4,52	4,46	2,06	2,06
Rind 5	4,36	4,72	2,68	2,57	1,23	1,09
Rind 6	4,17	3,74	1,83	1,98	0,71	0,76
Rind 7	5,28	5,04	3	3,06	1,5	1,59
Rind 8	9,45	8,84	5,1	5,2	2,35	2,28
Rind 9	2,94	2,6	1,61	1,61	0,57	0,63
Rind 10	11,22	9,73	5,51	5,24	2,22	2,18
MW	5,92	5,78	4,34	4,30	2,37	2,37

Gumpenstein	Trockenm.		Asche		NH4-N		ges.-N	
	Vergleich NIRS	NIRS	LW	NIRS	LW	NIRS	LW	NIRS
Rind 1	96,7	92,8	24,0	21,4	1,55	1,72	5,02	5,17
Rind 2	77,0	76,7	14,5	14,4	1,23	1,42	3,52	3,68
Rind 3	71,2	72,4	15,4	14,5	1,47	1,62	3,62	3,95
Rind 4	86,5	86,7	16,9	21,3	1,69	1,76	4,15	4,33
Rind 5	48,0	45,2	10,1	9,4	0,93	1,12	2,30	2,58
Rind 6	39,0	40,5	8,2	10,9	0,35	0,77	1,57	1,69
Rind 7	53,3	53,1	12,3	13,2	1,13	1,26	2,61	2,89
Rind 8	81,8	93,6	19,6	27,6	2,09	1,94	4,88	4,58
Rind 9	31,1	27,5	7,4	7,3	0,28	0,71	1,40	1,48
Rind 10	98,2	110,3	21,0	23,8	1,86	1,79	5,25	5,14
Schwein 1	19,0	14,9	9,9	7,3	2,27	2,76	3,88	3,50
Schwein 2	82,4	85,0	24,0	18,2	3,25	3,25	7,26	6,78
Schwein 3	41,8	37,5	14,9	10,8	2,05	2,28	3,91	3,86
Schwein 4	37,2	33,4	16,7	14,5	3,43	3,50	5,97	5,64
Schwein 5	21,2	19,2	10,3	8,0	2,63	2,76	4,45	3,79
Schwein 6	39,1	41,2	14,8	16,0	2,46	2,74	4,51	4,34
Schwein 7	23,6	19,6	11,8	9,6	3,09	3,27	4,93	4,66
Schwein 8	63,1	61,1	19,4	17,9	2,92	3,10	5,90	5,31
Schwein 9	55,4	61,6	17,9	16,6	2,92	3,18	5,72	5,38
Schwein 10	102,4	87,8	21,0	20,3	3,52	4,10	7,08	6,62
MW	58,4	58,0	15,5	15,2	2,1	2,3	4,4	4,3

Vergleich	Gumpenstein		Hameln		IPUS	
	Trockenmasse	NIRS_G	LW_G	NIRS_H	LW_H	NIRS_I
Rind 1	96,7	92,8	96,5	93,4	87,0	92,6
Rind 2	77,0	76,7	74,2	74,7	66,8	75,3
Rind 3	71,2	72,4	78,3	71,0	71,8	71,5
Rind 4	86,5	86,7	85,4	85,7	79,6	85,3
Rind 5	48,0	45,2	47,2	43,6	27,3	44,4
Rind 6	39,0	40,5	37,4	41,7	37,2	41,3
Rind 7	53,3	53,1	50,4	52,8	48,1	54,4
Rind 8	81,8	93,6	88,4	94,5	78,9	94,0
Rind 9	31,1	27,5	26,0	29,4	31,8	32,9
Rind 10	98,2	110,3	97,3	112,2	82,6	120,8
Schwein 1	19,0	14,9	16,6	15,1	20,6	15,7
Schwein 2	82,4	85,0	88,3	87,3	89,5	87,4
Schwein 3	41,8	37,5	48,1	48,4	50,3	46,7
Schwein 4	37,2	33,4	32,7	33,0	49,4	32,2
Schwein 5	21,2	19,2	24,5	19,7	30,4	18,8
Schwein 6	39,1	41,2	35,6	42,4	52,1	41,0
Schwein 7	23,6	19,6	20,4	21,4	28,8	20,5
Schwein 8	63,1	61,1	65,2	67,6	56,9	65,0
Schwein 9	55,4	61,6	68,2	66,8	57,7	66,7
Schwein 10	102,4	87,8	74,8	82,7	87,0	85,0
MW	58,4	58,0	57,8	59,2	56,7	59,6

Ergebnis Trockenmasse

Trockenmasse



◆ NIRS_G

■ LW_G

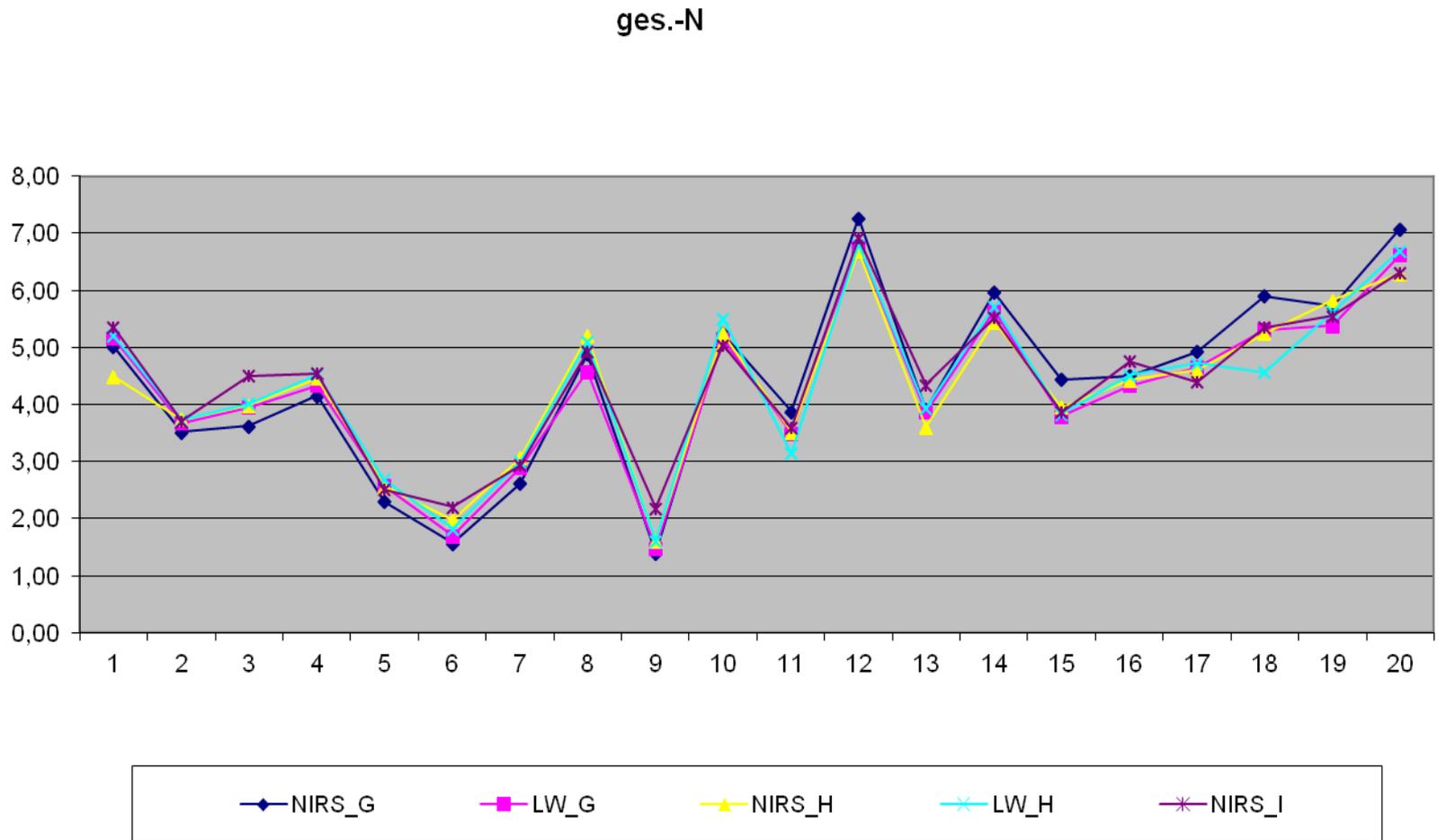
▲ NIRS_H

× LW_H

* NIRS_I

● LW_I

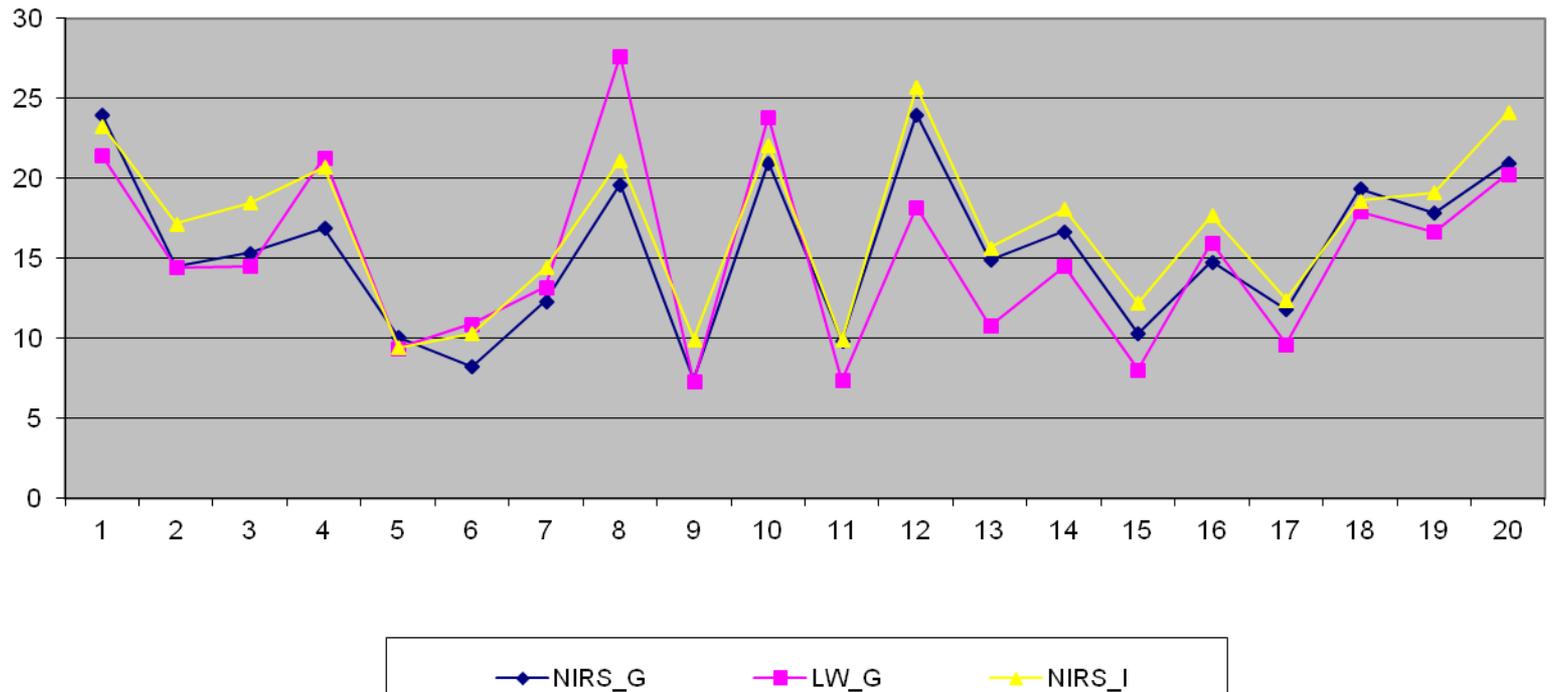
Ergebnis Gesamt-N



Vergleich Asche	Asche		Asche
	NIRS_G	LW_G	NIRS_I
Rind 1	23,98	21,44	23,30
Rind 2	14,46	14,44	17,80
Rind 3	15,36	14,50	18,49
Rind 4	16,90	21,29	20,71
Rind 5	10,08	9,39	9,44
Rind 6	8,25	10,91	10,30
Rind 7	12,34	13,21	14,44
Rind 8	19,65	27,64	21,50
Rind 9	7,40	7,30	9,33
Rind 10	20,97	23,85	22,90
Schwein 1	9,88	7,35	9,92
Schwein 2	24,01	18,19	25,71
Schwein 3	14,92	10,77	15,67
Schwein 4	16,70	14,53	18,08
Schwein 5	10,30	8,04	12,23
Schwein 6	14,77	15,98	16,67
Schwein 7	11,81	9,63	16,67
Schwein 8	19,36	17,93	18,58
Schwein 9	17,86	16,63	19,12
Schwein 10	20,97	20,25	24,12
MW	15,50	15,16	17,25

Ergebnis Rohasche

Asche



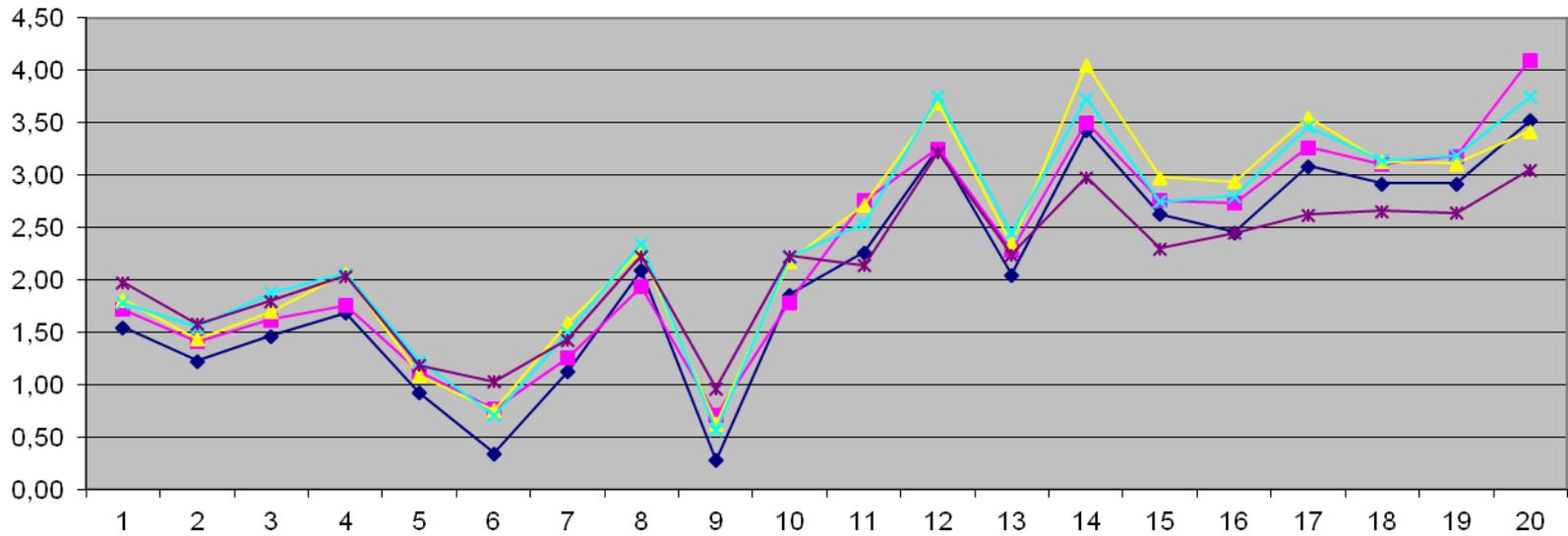
Vergleich	Gumpenstein		Hameln		Ipus	Leibnitz
	Ammonium	NIRS_G	LW_G	NIRS_H	LW_H	NIRS_I
Rind 1	1,55	1,72	1,81	1,78	1,98	2,23
Rind 2	1,23	1,42	1,44	1,55	1,58	1,84
Rind 3	1,47	1,62	1,70	1,88	1,80	2,14
Rind 4	1,69	1,76	2,06	2,06	2,04	2,45
Rind 5	0,93	1,12	1,09	1,23	1,19	1,45
Rind 6	0,35	0,77	0,76	0,71	1,03	1,22
Rind 7	1,13	1,26	1,59	1,50	1,43	1,76
Rind 8	2,09	1,94	2,28	2,35	2,23	3,11
Rind 9	0,28	0,71	0,63	0,57	0,97	0,83
Rind 10	1,86	1,79	2,18	2,22	2,23	2,84
Schwein 1	2,27	2,76	2,72	2,54	2,14	3,32
Schwein 2	3,25	3,25	3,69	3,75	3,22	5,34
Schwein 3	2,05	2,28	2,34	2,45	2,24	2,99
Schwein 4	3,43	3,50	4,05	3,73	2,98	4,55
Schwein 5	2,63	2,76	2,98	2,75	2,30	3,15
Schwein 6	2,46	2,74	2,94	2,80	2,45	4,38
Schwein 7	3,09	3,27	3,55	3,46	2,62	4,10
Schwein 8	2,92	3,10	3,13	3,14	2,66	4,17
Schwein 9	2,92	3,18	3,11	3,19	2,64	4,37
Schwein 10	3,52	4,10	3,42	3,75	3,05	4,97
MW	2,06	2,25	2,37	2,37	2,14	3,06

Ammoniumbestimmung: Sonderstellung des Umweltlabors Leibnitz

Vergleich Ammonium	Gumpenstein Laborwert	Leibnitz Laborwert	+ Differenz zu Gumpenstein	% Differenz Gülleamide
Rind 1	1,72	2,23	0,50	29,24
Rind 2	1,42	1,84	0,42	30,01
Rind 3	1,62	2,14	0,51	31,55
Rind 4	1,76	2,45	0,70	39,66
Rind 5	1,12	1,45	0,33	29,71
Rind 6	0,77	1,22	0,45	58,48
Rind 7	1,26	1,76	0,50	40,06
Rind 8	1,94	3,11	1,17	60,31
Rind 9	0,71	0,83	0,12	16,91
Rind 10	1,79	2,84	1,05	58,66
Schwein 1	2,76	3,32	0,56	20,25
Schwein 2	3,25	5,34	2,09	64,32
Schwein 3	2,28	2,99	0,70	30,81
Schwein 4	3,50	4,55	1,05	30,02
Schwein 5	2,76	3,15	0,39	14,11
Schwein 6	2,74	4,38	1,64	60,02
Schwein 7	3,27	4,10	0,83	25,47
Schwein 8	3,10	4,17	1,07	34,50
Schwein 9	3,18	4,37	1,19	37,29
Schwein 10	4,10	4,97	0,87	21,24
MW	2,25	3,06	0,81	36,63
Min			0,12	14,11
Max			2,09	64,32

Ergebnis Ammonium

NH₄-N



◆ NIRS_G

■ LW_G

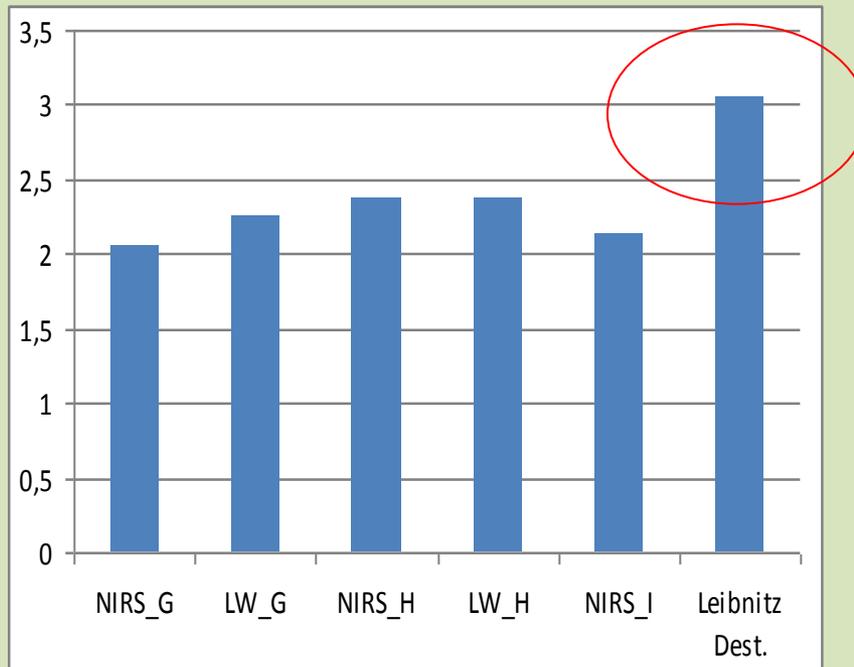
▲ NIRS_H

✕ LW_H

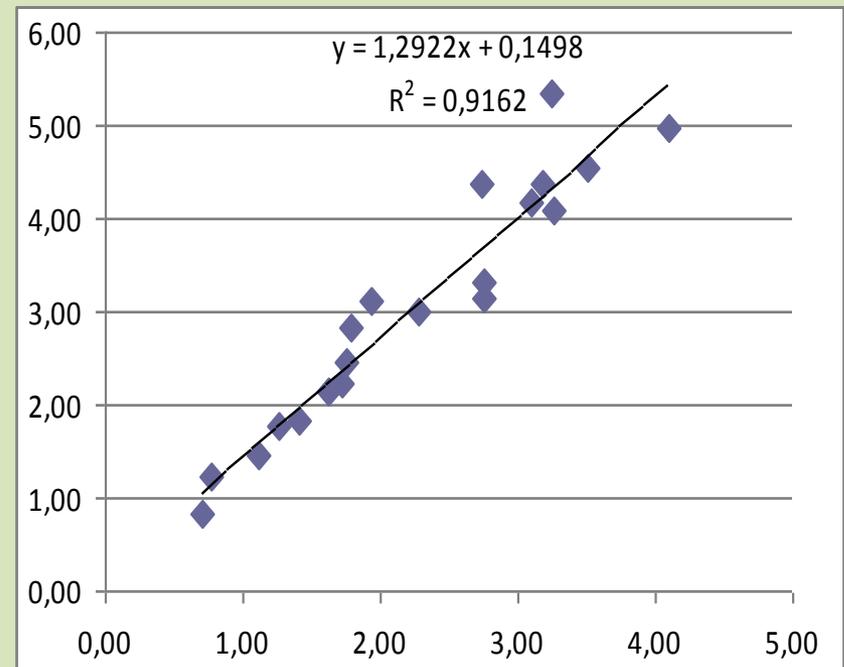
* NIRS_I

Ammoniumbestimmung: Sonderstellung des Umweltlabors Leibnitz durch die Methode der alkalischen Destillation (VDLUFA Methodenbuch Bd. II, 4. Aufl. 1995, Düngemitteluntersuchung 3.2.1.)

MW Vergleich der Labore

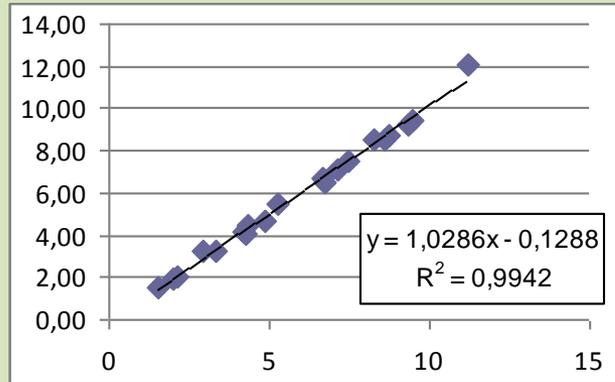


Korrelation LFZ und UB Leibnitz

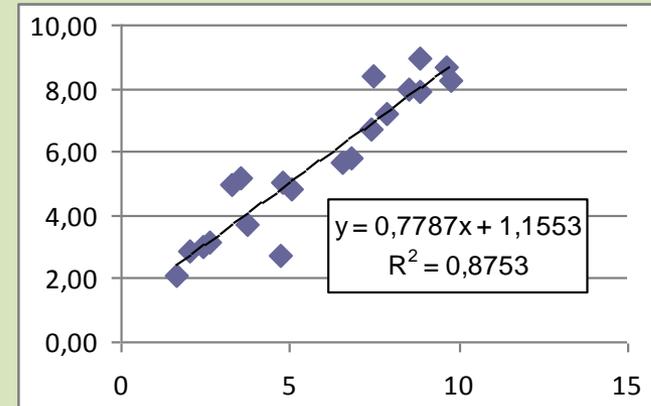


Gülespektroskopie Trockensubstanz: Flüssig (FTNIR) und Trägertechnik (NIR), Vergleich LUFA-Nord-West (FTNIR), LFZ-IPUS (NIR)

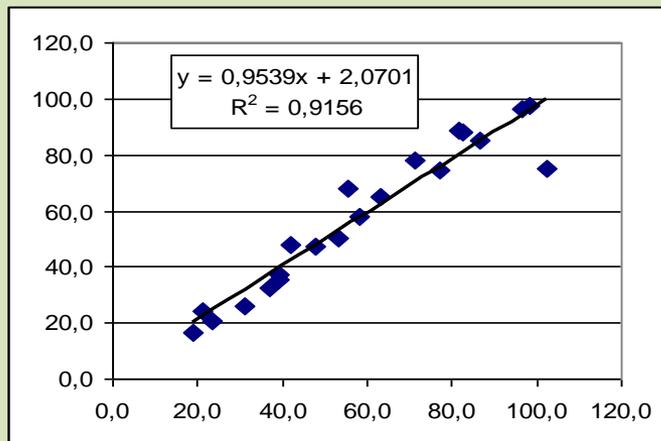
DIN-Methode. LUFA-NORDWEST-IPUS



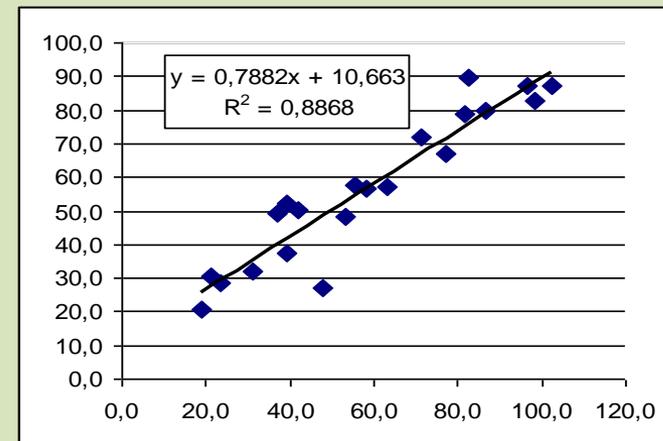
FTNIR LUFA-NORWEST – IPUS (NIR)



LFZ Gumpenstein LUFA-NORDWEST

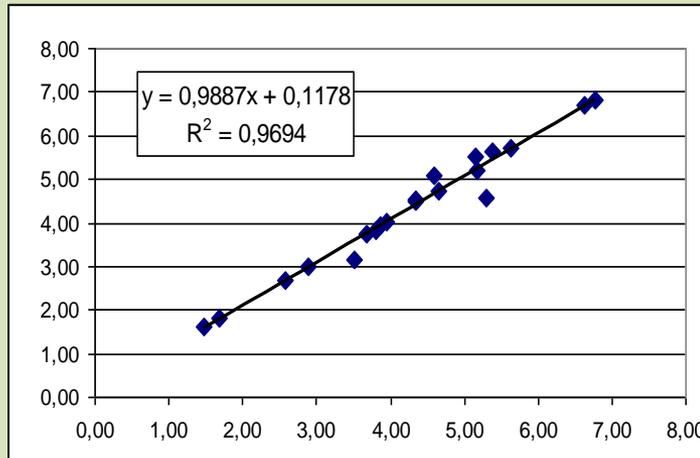


LFZ Gumpenstein-IPUS

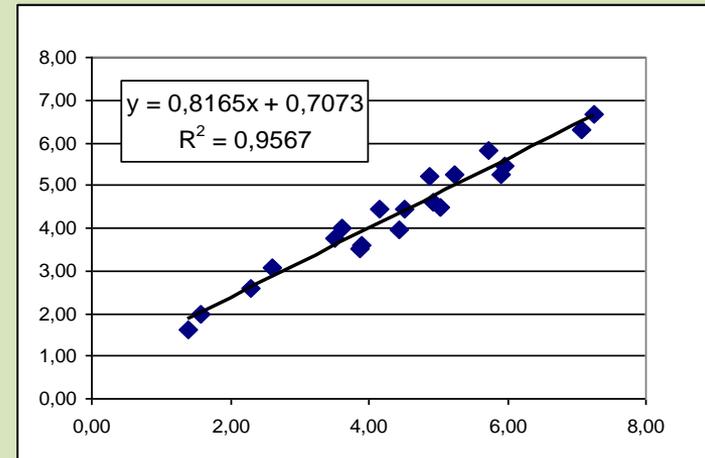


Gülespektroskopie Gesamt-N: Flüssig (FTNIR) und Trägertechnik (NIR), Vergleich LUFA-Nord-West (FTNIR), LFZ- IPUS (NIR)

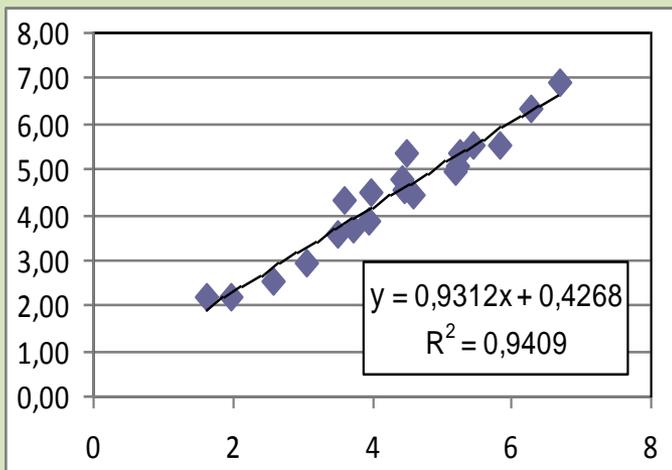
Laborwerte LUFA-Nord-West - Gumpenstein



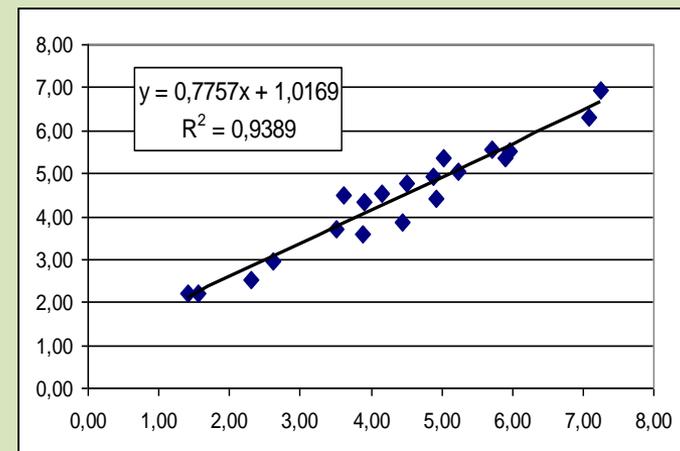
NIRS-Werte LUFA-LFZ Gumpenstein



NIRS-Werte LUFA-Nord-West - IPUS

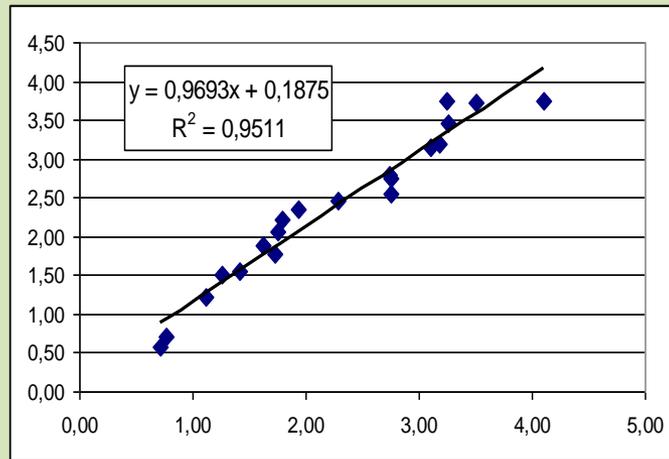


NIRS-Werte LFZ-Gumpenstein - IPUS

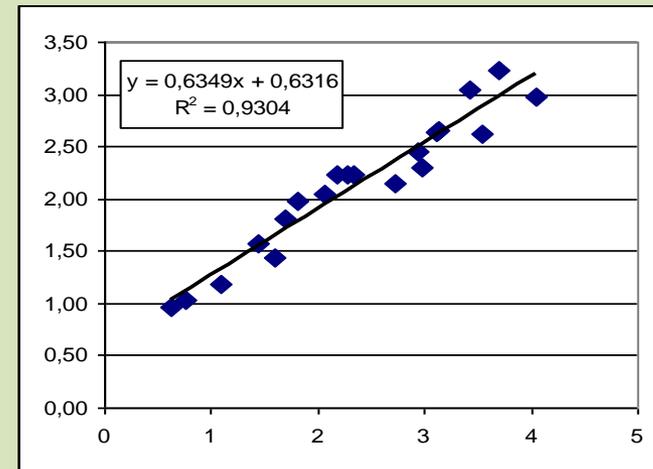


Gülespektroskopie Ammonium : Flüssig (FTNIR) und Trägertechnik (NIR), Vergleich LUFA-Nord-West (FTNIR), LFZ- IPUS (NIR)

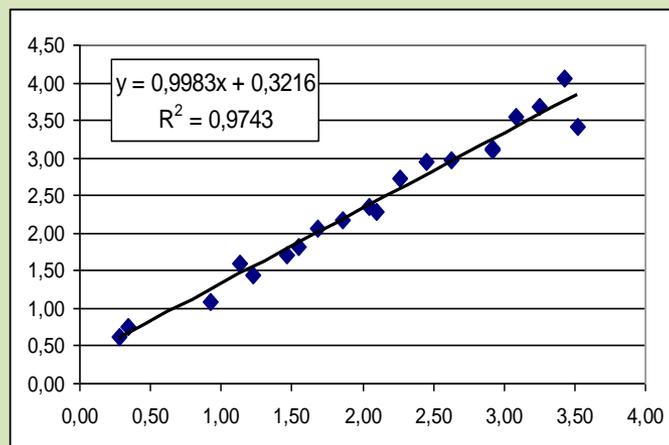
Nassanalytische Laborwerte LFZ-LUFA



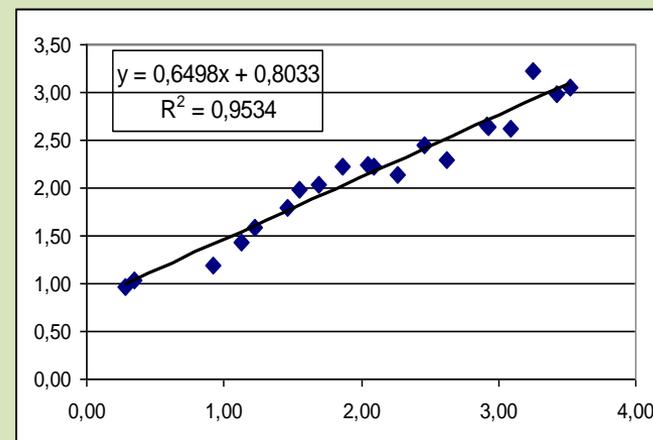
NIRS-Werte LUFA-IPUS



NIRS-Werte LUFA-LFZ

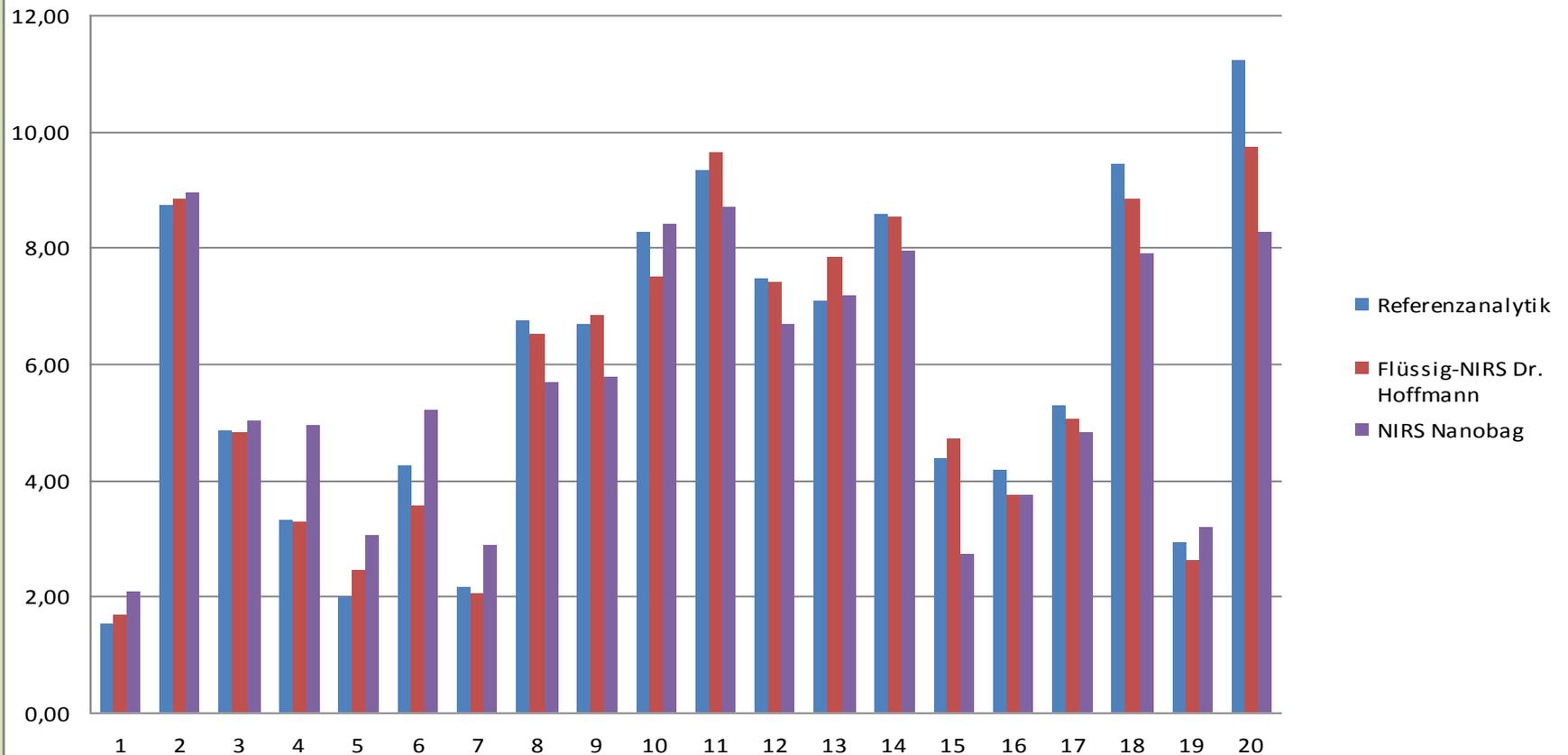


NIRS-Werte LFZ-IPUS

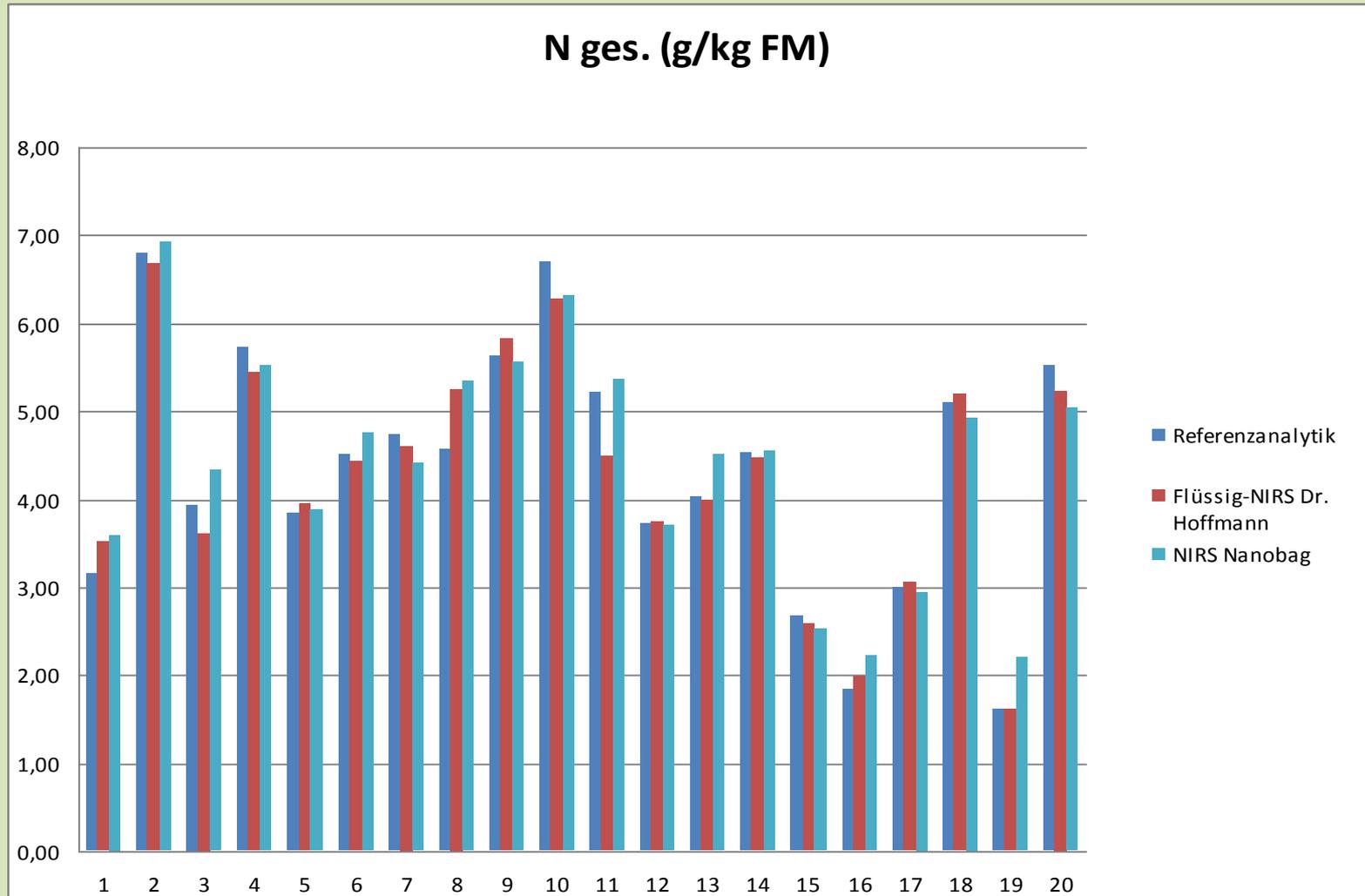


Vergleichsdiagramm für Trockensubstanz LUFA-Hamel und IPUS-Rottenmann

TS (% FM)

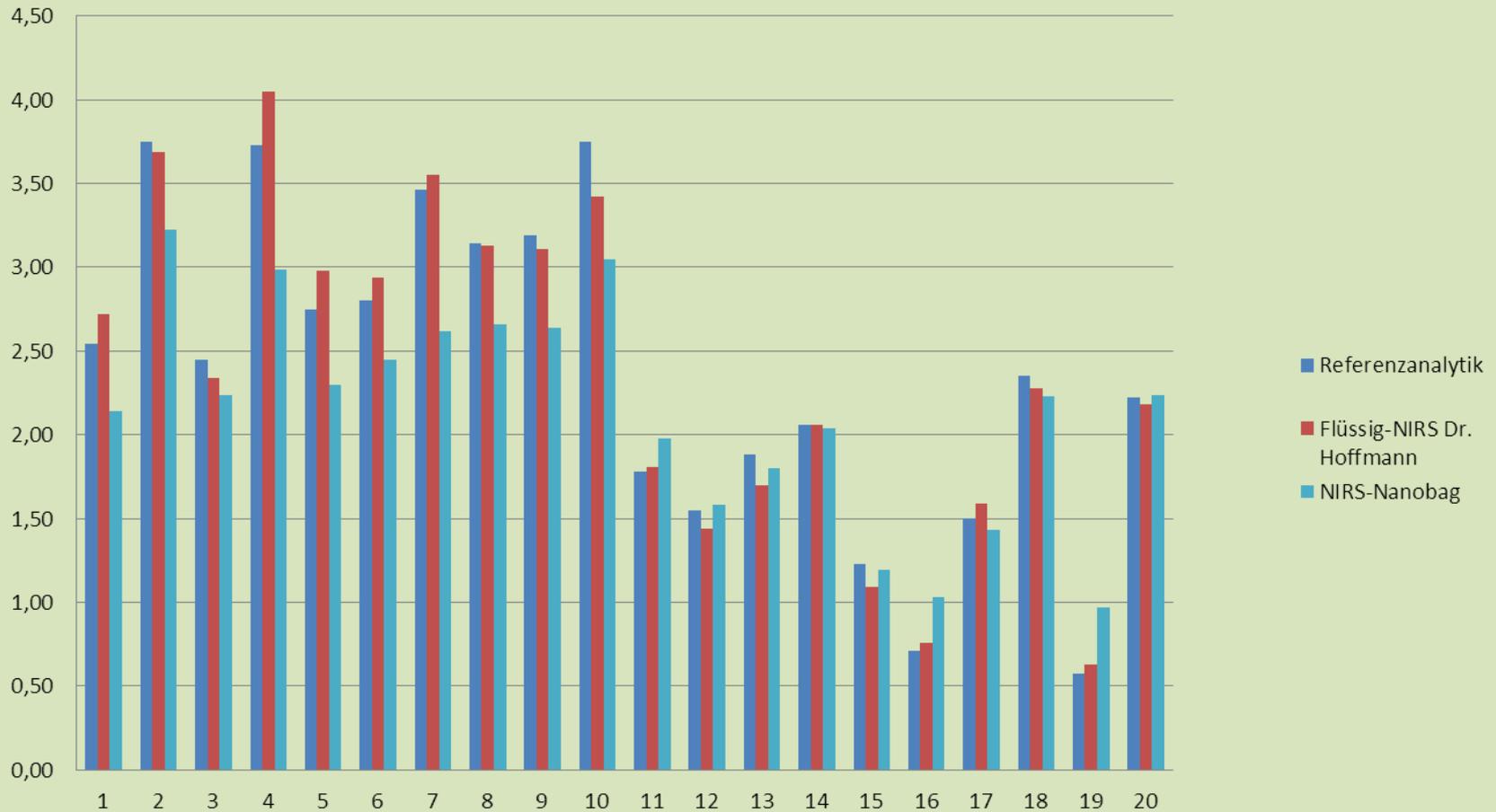


Vergleichsdiagramm für Gesamtstickstoff LUFA-Hamel und IPUS-Rottenmann



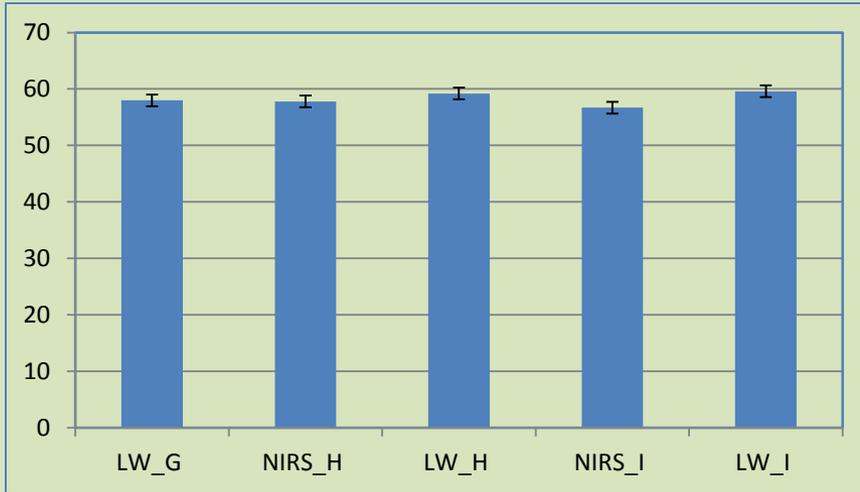
Vergleichsdiagramm für Ammonium LUFA-Hameln und IPUS-Rottenmann

NH₄ (g/kg FM)

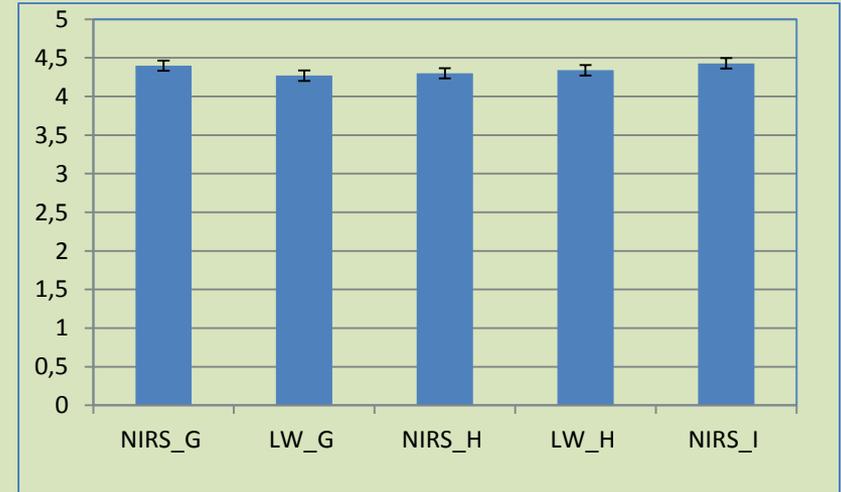


Gesamtergebnis Übersicht (Werte in g/kg FM)

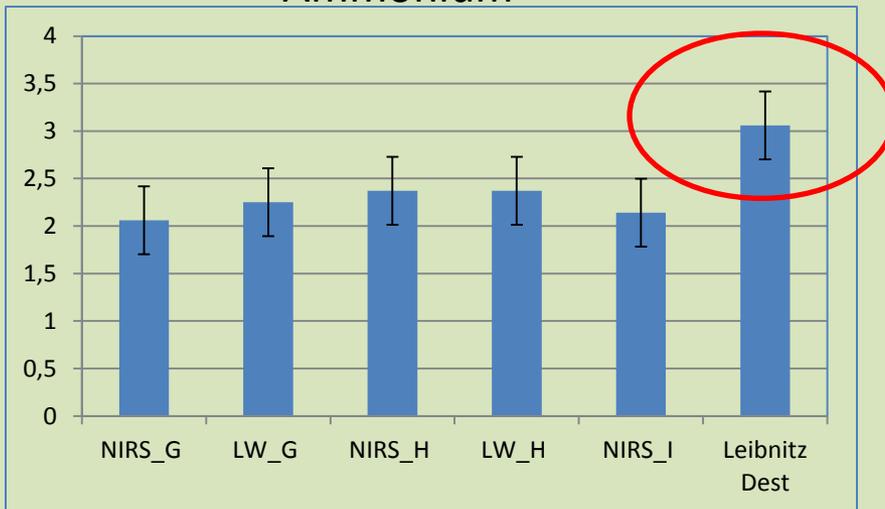
Trockenmasse



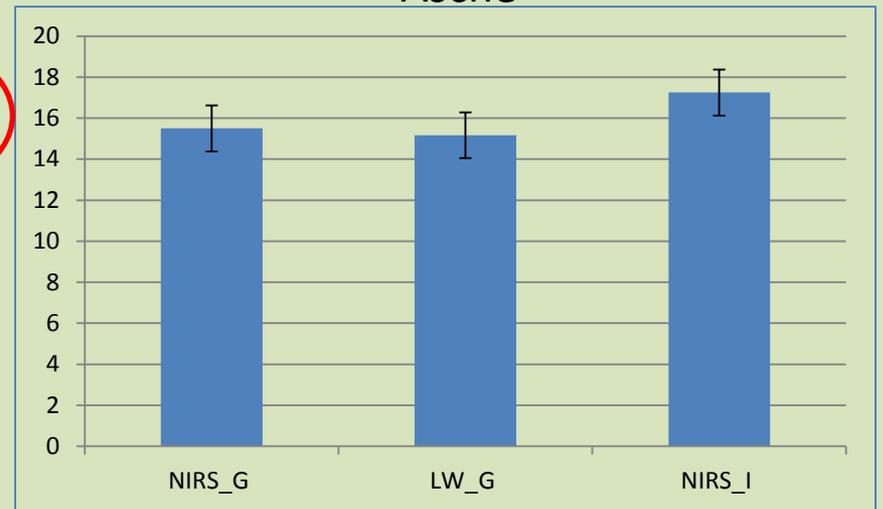
Gesamt-N



Ammonium



Asche



Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichungen der Trägertechnik und der direkten Messung mit der FTNIR-Methode

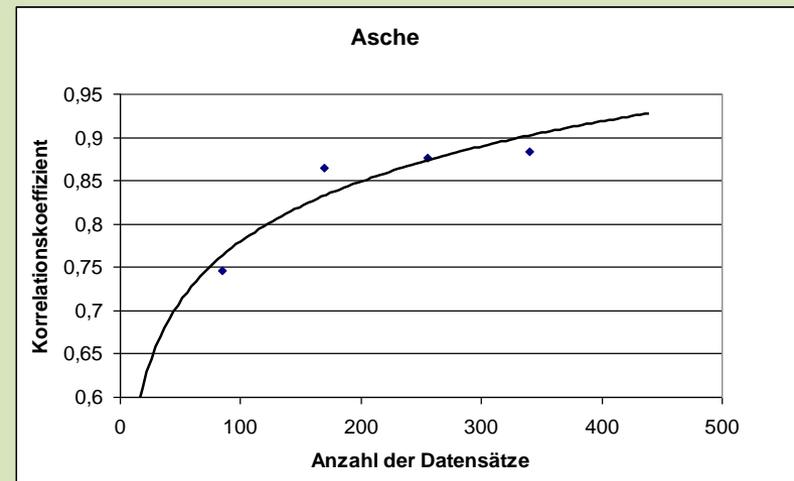
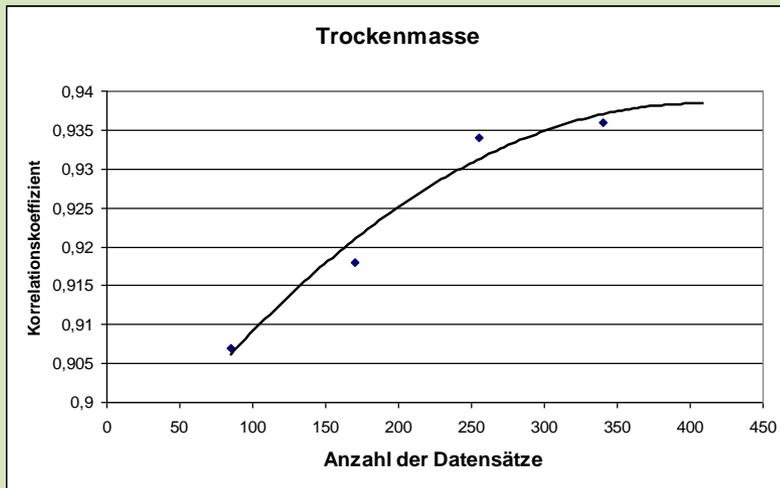
Ringversuch 2011

<i>Merkmal</i>	<i>Referenzanalytik</i>		<i>NIRS-Nanobag-Analytik</i>	
	s_r [%]	s_R [%]	s_r [%]	s_R [%]
<i>Trockenmasse</i>	1,5	3,5	5,4	17,4
<i>Asche</i>	3,1	4,2	4,7	14,2
<i>N gesamt</i>	3,9	4,2	4,2	17,1
<i>NH₄-N</i>	7,9	17,5	5,3	20,4
<i>P₂O₅ (Var. 2)</i>	4,6	8,3	6,3	28,7
<i>K₂O</i>	2,4	7,9	4,8	9,8

Labor- und Methodenvergleich 2012

<i>Merkmal</i>	s_R [%]
<i>Trockenmasse</i>	9,60
<i>Asche</i>	12,37
<i>N gesamt</i>	6,25
<i>NH₄-N</i>	12,13

Entwicklung der Korrelationskoeffizienten mit steigender Anzahl an Datensätzen



Die Verbesserung der Messgenauigkeit bei steigender Anzahl von Datensätzen in der Kalibrierfunktion anhand der Verbesserung des Korrelationskoeffizienten r^2 für die Merkmale TS und Rohasche

Unterschiedliche Probenahme*: Datum, Lager, Probenehmer (MINAMMON-Projekt)

	Probenehmer	Probenort	ges.N [g/kg FM]	NH4+ [g/kg FM]	TM [g/kg FM]	oTS [g/kg FM]
103096	IPUS	RG Vorgrube	2,81	1,11	50,8	38,53
103158	Landwirt	RG Vorgrube	2,88	1,16	57,11	43,04
103154	Landwirt	RG Vorgrube	3,02	1,18	67,5	52,83
103170	Landwirt	RG Vorgrube	2,99	1,18	58,9	44,56
		MW	2,96	1,18	61,17	46,81
103102	IPUS	RG Endlager	2,94	1,3	44,02	32,2
103156	Landwirt	RG Endlager	3,04	1,24	47,98	36,62
103162	Landwirt	RG Endlager	3,22	1,35	46,53	35
103164	Landwirt	RG Endlager	3,08	1,32	46,55	35,07
		MW	3,11	1,31	47,02	35,56
103157	IPUS	RG Spalte	3,76	1,4	70,38	51,35
103160	Landwirt	RG Spalte	3,74	1,37	72,91	52,7
103161	Landwirt	RG Spalte	3,83	1,38	76,24	56,73
103099	Landwirt	RGSpalte	3,47	1,37	63,5	46,12
		MW	3,68	1,37	70,89	51,85

* Hinweise zur Probenahme von Wirtschaftsdüngern (z.B. LUFA ROSTOCK)

Um aussagekräftige Proben zu erhalten, muss die Gülle sorgfältig aufgerührt werden. Bildung der Sammel- und Endprobe: Aus den Einzelproben ist jeweils eine Sammelprobe zu bilden, deren Umfang ca. zehn Liter bei Gülle/Jauche betragen sollte. Die Sammelprobe wird so lange durchmisch, bis sie homogen ist. Dann wird die Versandprobe (3/4 l oder Messbecher) entnommen.

Die Ampel der Praxis bei der Güllerückführung in 10 Betrieben



Fläche ha	kg N	kgN	N/ha	N/ha
	Ist	Tab	Ist	Tab.
30	4055	2580	135	86
78	8989	5057	115	65
17,3	3027	3096	175	179
18,5	1009	1600	55	86
14	1402	929	100	66
10,5	248	619	24	59
23	4579	2580	199	112
19	2645	2064	139	109
39	1742	2580	45	66
42	3565	3767	85	90

Tabellen sind nicht zielführend !

ZUSAMMENFASSUNG

Sowohl die direkte NIRS als auch die NIRS-NANOBAG® - METHODE sind als praktische Schnelltests zur Ermittlung von wertvollen Inhaltsstoffen der Gülle sehr gut geeignet (Stickstoff, TM, Asche, Ammonium, Phosphor und Kalium).

Durch die vergleichsweise sehr günstigen Kosten kann bei einer breiten Anwendung dieser Verfahrens die Düngung mit flüssigem Wirtschaftsdünger wesentlich gezielter als bisher gestaltet werden.

Dadurch entsteht ein unmittelbarer ökonomischer Nutzen und durch eine bessere Bilanzierung der Nährstoffe kann eine Entlastung der Umwelt erwartet werden.

Der Weg zur guten Gülle durch eine mikroaerophile Vergärung wird durch die Kenntnis der Nährstoffe unterstützt. Gülleanalysen erlauben auch wertvolle Rückschlüsse auf die Effizienz der Fütterung.

Danke für die Aufmerksamkeit !



Ko-Tau und
Kotbeschau

In der Scheisse liegt die Wahrheit!

Semences
UFA
Samen

Ihr Saatgutspezialist!

Ko-Tau und
Gülleschau