

# **Abschlussbericht**

## **Entwicklung und Kalibrierung von Schnell-Methoden zur Analyse von Nährstoffen in Gülle (Meta-Gülle)**

(AZ 33702)



**Verfasser:** Prof. Dr. Hans-Werner Olf, M.Sc. Max Piepel, M.Sc. Michael  
Horf und Dr. Sebastian Vogel

**Laufzeit:** 24.10.2017 - 31.12.2021

<p>Projektkennblatt der Deutschen Bundestiftung Umwelt</p>		<p>gefördert durch</p>  <p>Deutsche Bundestiftung Umwelt</p> <p><a href="http://www.dbu.de">www.dbu.de</a></p>	
AZ <b>33702</b>		Referat <b>34</b>	Fördersumme <b>464.652 €</b>
<b>Antragstitel</b>		<b>Entwicklung und Kalibrierung von Schnell-Methoden zur Analyse von Nährstoffen in Gülle (Meta-Gülle)</b>	
<p>Laufzeit: <b>4 Jahre</b></p>	<p>Projektbeginn <b>24.10.2017</b></p>	<p>Projektende <b>31.12.2021</b></p>	<p>Projektphase(n) <b>3</b></p>
<b>Bewilligungsempfänger</b>	<p>Hochschule Osnabrück, Fakultät Agrarwissenschaften und Landschaftsarchitektur, Fachgebiet Pflanzenernährung und Pflanzenbau, Am Krümpel 31, D-49090 Osnabrück</p>		<p>Tel 0541 969-5135 Fax 0541 969-15135 Projektleitung Prof. Dr. H.-W. Olf</p> <p>Bearbeiter Max Piepel (HS Os) Michael Horf (ATB)</p>
<b>Kooperationspartner</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Landwirtschaftskammer Niedersachsen Mars-la-Tour-Straße 6 D-26121 Oldenburg</li> <li>2. Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie e.V Max-Eyth-Allee 100 D-14469 Potsdam</li> </ol>		

## **Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

In der Regel liegen in der landwirtschaftlichen Praxis nur selten aktuelle Angaben über die Nährstoffgehalte der betriebseigenen organischen Dünger vor, da die Einsendung von Wirtschaftsdüngerproben zur Laboranalyse von vielen Landwirten als zu kosten- und zeitaufwendig eingestuft wird. Die Entscheidung über die auszubringende Menge an Wirtschaftsdünger erfolgt daher häufig nur anhand von Faustzahlen. Eine gezielte, umweltschonende Düngung ist deshalb oftmals nicht gewährleistet, da die aktuellen Nährstoffgehalte der betriebseigenen Dünger erheblich schwanken.

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines umfassenden Verfahrens für die praxistaugliche Vorort-Bestimmung von Nährstoffgehalten in flüssigen Wirtschaftsdüngern als Entscheidungsgrundlage für Landwirt\*innen. Dazu wurden einfache physikochemische Ansätze zur Vorort-Charakterisierung sowie spektroskopische Methoden geprüft und schließlich die Verlässlichkeit anhand eines umfangreichen Sortiments an flüssigen organischen Düngern anhand der laboranalytisch ermittelten Nährstoffgehalte beurteilt. Um eine anwenderfreundliche, praxistaugliche Nutzung zu ermöglichen, wurden für den späteren Praxiseinsatz die erhobenen Daten in eine zentrale Datenbank eingespeist. Über eine Smartphone-App soll auf diese Daten zugegriffen werden und so die Nutzung für die Praxis erreicht werden. Die Kombination einfacher Vorort-Verfahren zur Bestimmung von Eigenschaften der aktuellen Gülle mit App-basierter Datenbankauswertung soll die Ableitung der Gülle-Nährstoffgehalte mit hoher Genauigkeit ermöglichen.

## **Arbeitsschritte und Methoden**

In der ersten Projektphase wurden von Praxisbetrieben im Rahmen einer Erhebungsuntersuchung in Nordwest-Deutschland zunächst 62 repräsentative Wirtschaftsdüngerproben eingesammelt. An diesem Probenset wurden verschiedenste Vorort-Schnellmethoden überprüft. Einige dieser physikochemischen Verfahren (u.a. Messung der Viskosität, Zentrifugation zur Trennung von Fest- und Flüssigphase, Phosphatmessung per Reflektometer) zeigten jedoch keine zufriedenstellenden Übereinstimmungen zu den im Labor analysierten Nährstoffgehalten oder wurden aufgrund von Problemen bei der Durchführung als nicht praxistauglich eingestuft und daher nicht weiterverfolgt. Die vielversprechendsten Methoden zum Vorort-Einsatz auf landwirtschaftlichen Betrieben (Quantofix-N-Volumeter; Elektroden-Messungen, Feuchtebestimmung) wurden dann auf den Probensatz der zweiten Projektphase (insgesamt 619 Proben: 64 Bullen-, 75 Milchvieh-, 49 Ferkel-, 110 Sauen-, 232 Mastschweinegüllen und 89 Gärreste) angewendet. Alle Wirtschaftsdüngerproben wurden darüber hinaus spektraloptisch untersucht um aus diesem Datensatz relevante Spektrenregionen im Vis/UV- Bereich zu identifizieren. Weiterhin wurde alle Daten systematisch katalogisiert in eine Datenbank überführt. Schließlich wurden eine App-Anwendung zur Nutzbarmachung der Daten und Korrelationsgleichungen entwickelt.

## **Ergebnisse und Diskussion**

Anhand der Laboruntersuchungen für das umfangreiche Probensortiment lässt sich die extrem große Schwankung aller Parameter für flüssige Wirtschaftsdünger aus Nord-Westdeutschland eindeutig belegen. Diese Region ist durch intensive Tierhaltung aller relevanten Tierarten (Geflügel-, Rinder- und Schweinehaltung mit unterschiedlichsten Intensitätsstufen) und umfangreiche Biogasproduktion gekennzeichnet und kann damit auch als repräsentativ für deutschlandweit in der Praxis anfallende flüssige Wirtschaftsdünger gelten. Daraus kann abgeleitet werden, dass es für Betriebsleiter\*innen unbedingt notwendig ist vor dem Einsatz dieser werthaltigen organischen Dünger verlässliche Daten über die Eigenschaften vorliegen zu haben. Nur so kann sichergestellt werden, dass es zu keiner Unter- oder Überdüngung mit umweltrelevanten Nährstoffen kommt.

Für den Einsatz auf landwirtschaftlichen Betrieben konnten einige der geprüften Vorort-Methoden als prinzipiell geeignet eingestuft werden. Für die Erfassung der Ammonium-N-Gehalte zeigten sich sowohl für das Quantofix-Gerät als auch für die Messung mittels ionenselektiver Ammoniumelektrode sehr gute Übereinstimmungen mit den Laborwerten für den Gesamtdatensatz und auch für Tierarten spezifische Auswertungen ( $R^2$ -Werte 0,83 – 0,93). Zuverlässige Angaben zu den Gesamt-N-Gehalten konnte abgeleitet werden aus der Kombination der Messdaten zum TS-Gehalt und der ionenselektiven Ammoniumelektrode ( $R^2$ -Werte 0,88 – 0,95). Einfachere Methoden wie die Bestimmung des spezifischen Gewichts zusammen mit der elektrischen Leitfähigkeit ergaben keine verlässlichen Gesamt-N-Gehalte. Die Ableitung der P-Gehalte in flüssigen Wirtschafts-

düngern ist mit den bekannten einfachen Vorort-Methoden nur eingeschränkt möglich. Als zu bevorzugender Ansatz ist hier die Ableitung über die Bestimmung der Trockenmasse zu nennen (je nach Tierart  $R^2$ -Werte 0,54 – 0,87), wobei dies für Gärreste nicht zu verlässlichen Ergebnissen führt ( $R^2$ -Wert 0,31). Die K-Gehalte lassen sich sehr gut über die Messung mittels ionenselektiver Kaliumelektrode ableiten (je nach Tierart  $R^2$ -Werte 0,79 – 0,94). Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ergab in der Regel für keinen der für Landwirt\*innen relevanten Parameter hinreichend gute Korrelationen ( $R^2$ -Werte  $< 0,7$ ). Die spektraloptischen Messungen im Vis/UV-Bereich zeigen bei dem gewählten Mess-Setup im Labor und den speziell entwickelten chemometrischen Auswertansätzen zu vielen Parametern eine gute bis sehr gute Korrelation (in der Regel  $R^2$ -Werte  $> 0,75$ ). Die prinzipielle Funktionalität der entwickelten Anwender-App basierend auf Messwerten von Vorort-Methoden konnte gezeigt werden.

### **Öffentlichkeitsarbeit**

Mit der umfangreich aufgestellten Öffentlichkeitsarbeit konnten verschiedene Stakeholder mit landwirtschaftlichen Bezügen (u.a. Berater\*innen, Landwirt\*innen, Wissenschaftler\*innen) auf Fachtagungen und durch Publikationen angesprochen werden. Aufgrund der umfangreichen im Projekt erworbenen Kenntnisse im Themengebiet „Charakterisierung von flüssigen organischen Wirtschaftsdüngern“ konnten auch weitere Projekte eingeworben werden. Zusätzlich werden auch über das Projektende hinaus Möglichkeiten genutzt, die erzielten Ergebnisse öffentlichkeitswirksam dem Fachpublikum vorzustellen und zu publizieren

### **Fazit**

Die schnelle und verlässliche Bestimmung von relevanten Eigenschaften flüssiger organischer Wirtschaftsdünger durch Vorort-Methoden ist ein wichtiger Ansatzpunkt für den zielgerichteten Einsatz dieser Produkte in der Landwirtschaft.

## **INHALTSVERZEICHNIS**

<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>VI</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>VI</b>
<b>1 Anlass des Projekts .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Zielsetzung des Projektes.....</b>	<b>1</b>
<b>3 Physikochemikalische Schnelltestmethoden zur Vorort-Analyse von Gülle.....</b>	<b>2</b>
3.1 Bestimmung der Ammonium-Gehalte .....	4
3.1.1 Material und Methoden .....	6
3.1.2 Ergebnisse und Diskussion.....	7
3.2 Bestimmung der Gesamtstickstoff-Gehalte .....	11
3.2.1 Material und Methoden .....	12
3.2.2 Ergebnisse und Diskussion.....	13
3.3 Bestimmung der Phosphor-Gehalte .....	15
3.3.1 Material und Methoden .....	15
3.3.2 Ergebnisse und Diskussion.....	16
3.4 Bestimmung der Kalium-Gehalte .....	19
3.4.1 Material und Methoden .....	20
3.4.2 Ergebnisse und Diskussion.....	20
<b>4 Spektraloptische Untersuchungen .....</b>	<b>23</b>
4.1 Spektrometerauswahl .....	23
4.2 Rahmenbedingungen für die spektroskopischen Messungen und Überprüfung wichtiger Messparameter.....	23
4.3 Chemometrische Analyse der Spektren .....	25
4.4 Ergebnisse und Diskussion.....	26
4.4.1 Spektren und Ergebnisse der Modell-Validierung unbehandelter Gülle.....	26
4.4.2 Ergebnisse der Modell-Validierung behandelter Gülle.....	30
<b>5 Entwicklung Anwender-App .....</b>	<b>32</b>
<b>6 Öffentlichkeitsarbeit.....</b>	<b>34</b>
<b>7 Fazit.....</b>	<b>36</b>
<b>8 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>38</b>

## **ABBILDUNGSVERZEICHNIS**

Abb. 1: Ausgewählte Gerätschaften für ein mögliches physikochemikalisches Test-Set....	4
Abb. 2: Regressionsmodelle Ammonium-Gehalte vs. elektrische Leitfähigkeit .....	7
Abb. 3: Regressionsmodelle Ammonium-Gehalte vs. Quantofix-N-Volumeter .....	8
Abb. 4: Regressionsmodelle Ammonium-Gehalte vs. ionenselektive Elektrode.....	9
Abb. 5: Regressionsmodelle Phosphorgehalte vs. spezifisches Gewicht.....	17
Abb. 6: Regressionsmodelle Phosphorgehalte vs. Trockensubstanz Feuchtebestimmer.	18
Abb. 7: Regressionsmodelle Kaliumgehalte vs. elektrische Leitfähigkeit .....	21
Abb. 8: Regressionsmodelle Kaliumgehalte vs. ionenselektive Kaliumelektrode .....	21

## **TABELLENVERZEICHNIS**

Tab. 1: Regressionsmodelle zur Ammonium-Gehaltbestimmung .....	11
Tab. 2: Regressionsmodelle zur Gesamtstickstoffgehaltbestimmung .....	14
Tab. 3: Regressionsmodelle zur Phosphorgehaltbestimmung .....	19
Tab. 4: Regressionsmodelle zur Gesamtstickstoffgehaltbestimmung .....	22

## **1 ANLASS DES PROJEKTS**

In der landwirtschaftlichen Praxis liegen in der Regel nur selten aktuelle Angaben über die Nährstoffgehalte der betriebseigenen organischen Dünger vor. Die Einsendung von Wirtschaftsdüngerproben zur Laboranalyse der Nährstoffgehalte wird von vielen Landwirten als zu kostenaufwendig eingestuft. Zudem ist die Zeitspanne zwischen Versendung der Proben an das Labor und der Rückmeldung der Analyseergebnisse für das operative Geschäft von Landwirten und Dienstleistern oft zu lang. Daher erfolgt die Entscheidung über die auszubringende Menge an Wirtschaftsdünger häufig anhand von Faustzahlen. Die aktuellen Nährstoffgehalte der betriebseigenen organischen Dünger können jedoch erheblich davon abweichen. Eine gezielte und damit umweltschonende Düngung ist deshalb oftmals nicht gewährleistet. Die nicht bedarfsgerechte Zufuhr von Nährstoffen führt insbesondere für die Nährstoffe Stickstoff und Phosphor zu gravierenden Umweltproblemen (u.a. Nitrat-Auswaschung aus landwirtschaftlich genutzten Böden in das Grundwasser, P-Anreicherung im Oberboden und damit verbunden erhöhte Risiken der Eutrophierung von nicht-agrarischen Ökosystemen durch Wind- und Wassererosion). Eine effizientere Nutzung der Nährstoffe in Wirtschaftsdüngern würde weiterhin dazu beitragen, limitierte Rohstoffreserven (z.B. Rohphosphat, Kaliumsalze) zu schonen, da weniger Mineraldünger in der landwirtschaftlichen Pflanzenproduktion eingesetzt werden müssten.

## **2 ZIELSETZUNG DES PROJEKTES**

Im Rahmen des Forschungsvorhabens „Entwicklung und Kalibrierung von Schnell-Methoden zur Analyse von Nährstoffen in Gülle“ sollte ein umfassendes Verfahren für die praxistaugliche Vorort-Bestimmung der Nährstoffgehalte in flüssigen organischen Wirtschaftsdüngern entwickelt werden. Dazu wurden in der ersten Projektphase verschiedene methodische Ansätze zur Vorort-Charakterisierung flüssiger Wirtschaftsdünger getestet und in Beziehung zu laboranalytisch ermittelten Nährstoffgehalten gesetzt. Im Rahmen des ATB-Teilprojekts wurden weiterhin Methoden auf Basis der optischen Spektroskopie entwickelt, die ebenfalls eine Gülleanalyse auf dem landwirtschaftlichen Betrieb erlauben sollen. Konzeptionell wurde ausdrücklich nicht auf ein einzelnes Messverfahren, sondern auf ein Set von methodischen Verfahren zur Charakterisierung von flüssigen Wirtschaftsdüngern fokussiert. Die als besonders geeignet eingestuften Vorort-Methoden wurden anschließend in der zweiten Projektphase an einem umfangreichen Sortiment von flüssigen organischen Düngern anhand der laboranalytisch ermittelten Nährstoffgehalte kalibriert.

Um eine anwenderfreundliche, praxistaugliche Nutzung der ermittelten Messparameter zu ermöglichen, sollten für den späteren Einsatz auf landwirtschaftlichen Betrieben die erhobenen

Daten in eine zentrale Datenbank eingespeist werden und über eine zu entwickelnde Smartphone-App die Nutzung für die Praxis erreicht werden. So wird eine umfassende und für die landwirtschaftliche Praxis verständliche Interpretation ermöglicht. Die Rückmeldung der Nährstoffgehalte der Vorort untersuchten flüssigen Wirtschaftsdünger an den Landwirt erfolgt dabei umgehend ebenfalls über diese App. Landwirte und alle weiteren Akteure in der Gülle-Logistikkette werden durch dieses innovative Konzept (Kombination einfacher Vorort-Verfahren zur Bestimmung von Eigenschaften der aktuellen Gülle mit App basierter Datenbankauswertung) somit innerhalb weniger Minuten in die Lage versetzt, die Nährstoffgehalte ihrer Gülle mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

### **3 PHYSIKOCHEMICALISCHE SCHNELLTESTMETHODEN ZUR VORORT-ANALYSE VON GÜLLEN**

Physikochemikalische Schnelltestmethoden wurden erstmals in den 1970er Jahren beschrieben (Tunney 1979). Das Grundprinzip beruht darauf, einfach zu bestimmende Parameter in Wirtschaftsdüngern zu messen und im Anschluss Nährstoffgehalte mittels Regressionsmodellen abzuleiten. Aufgrund von Unterschieden an den Erzeugungs- und Lagerungsorten der Wirtschaftsdünger sowie in den Produktionssystemen sind die Regressionsmodelle jedoch in der Regel nicht universell anwendbar. In den letzten 50 Jahren wurden diverse Regressionsmodelle veröffentlicht, die auf verschiedenste Wirtschaftsdünger(herkünfte) anwendbar sind (u.a. van Kessel und Reeves 2000; Yagüe und Quílez 2012; Moral et al. 2005). Die meisten Modelle wurden jedoch nur in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht, sodass die Nutzung für Landwirt\*innen auf Praxisbetrieben nicht gegeben ist. So müssten Nutzer\*innen beispielsweise in der Lage sein korrekt einzuordnen, ob ein Modell für den jeweiligen Wirtschaftsdünger tatsächlich anwendbar ist. Außerdem bedarf es ausreichender statistischer Erfahrungen um die publizierten Regressionsmodelle richtig anzuwenden.

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedenste Schnellmethoden an den im Rahmen einer Erhebungsuntersuchung in Nordwest-Deutschland eingesammelten Wirtschaftsdüngern überprüft. Dies geschah zunächst mit 62 Proben, die in der ersten Projektphase von Praxisbetrieben eingesammelt wurden. Einige dieser physikochemischen Verfahren (u.a. Messung der Viskosität, Zentrifugation zur Trennung von Fest- und Flüssigphase, Phosphatmessung per Reflektometer) lieferten jedoch keine zufriedenstellenden Modellanpassungen oder wurden aufgrund von Problemen bei der Durchführung als nicht praxistauglich eingestuft und daher in der zweiten Projektphase nicht weiterverfolgt.

So wurde zur Erfassung der Viskosität das Rotations-Viskosimeter PCE-RVI 2 der Firma PCE Instruments (Meschede, Deutschland) verwendet. Nach dem Homogenisieren der flüssigen

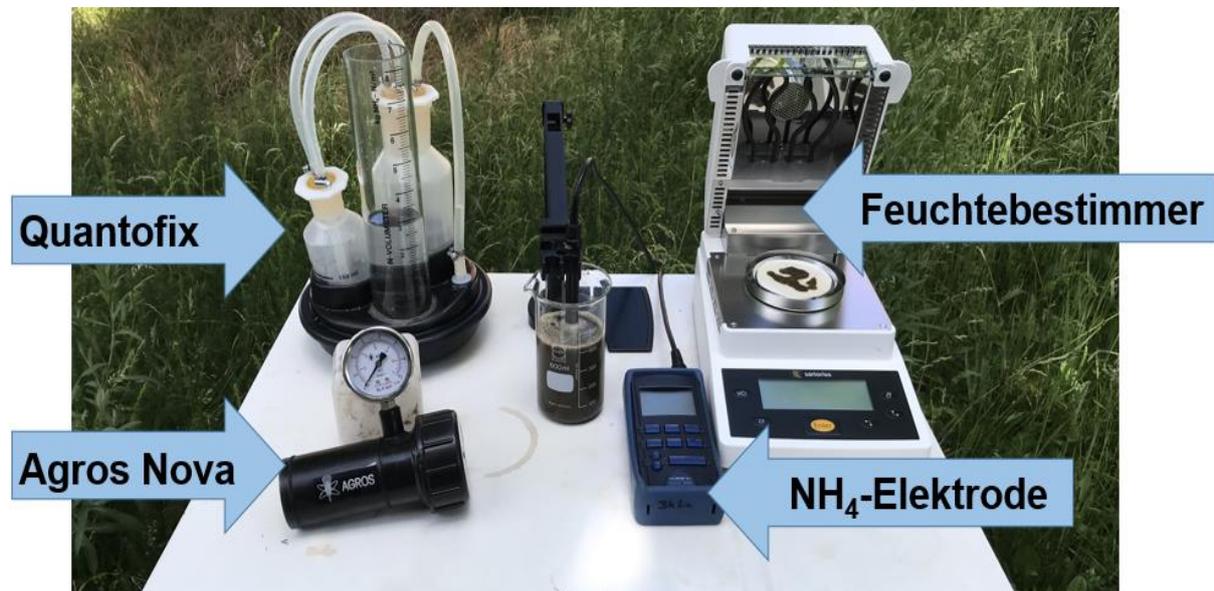
Wirtschaftsdüngerproben musste eine Kombination aus Rotationsspindel und Umdrehungsgeschwindigkeit gewählt werden. Lag die Viskosität der zumessenden Probe nicht im Messbereich des Gerätes, wurde zunächst die Umdrehungsgeschwindigkeit schrittweise gedrosselt. Konnte die Probe auch bei der geringsten Umdrehungsgeschwindigkeit nicht gemessen werden, wurde die nächst größere Spindel eingesetzt, bis schließlich eine Kombination gefunden wurde, mit der Messergebnisse ermittelt werden konnten. Dieser Auswahlprozess erwies sich als sehr zeitaufwendig und ist den Anwender\*innen unter Praxisbedingungen nicht zuzumuten. Weiterhin konnten mit den Messwerten zur Viskosität keine zufriedenstellenden Modellanpassungen zu den praxisrelevanten Eigenschaften von flüssigen Wirtschaftsdüngern (Trockenmasse, Gesamt-N, Ammonium-N, P, K, pH-Wert) ermittelt werden und daher wurde dieser methodische Ansatz nicht weiterverfolgt.

Weiterhin wurde über die Auftrennung in Fest- und Flüssigphase die Ableitung des TS-Gehaltes, als wichtigem Indikator für die Gehalte an Gesamt-N und -P in flüssigen Wirtschaftsdüngern, geprüft. Dazu wurden je 80 g der Gülleprobe in einem Zentrifugen-Röhrchen eingewogen und anschließend 10 Minuten bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3000 U/min zentrifugiert. Anschließend wurde die flüssige Phase dekantiert und sowohl die Röhrchen mit der verbliebenen Festphase, sowie die Flüssigphase separat gewogen. Schließlich wurde das Gewicht der Röhrchen abgezogen und die Anteile von Fest- und Flüssigphase berechnet. Trotz ansprechender Bestimmtheitsmaße für die berechneten Modellanpassungen wurde dieses Verfahren nicht weitergeführt, da die Kosten für die benötigte Hochleistungszentrifuge für landwirtschaftliche Betriebe für den vorgesehenen Anwendungsbereich als zu hoch einzustufen sind und darüber hinaus das Handling als nicht praxistauglich eingestuft wurde.

Da die Phosphor-Gehalte in flüssigen Wirtschaftsdüngern sowohl aus Sicht der Nährstoffzufuhr für Pflanzenbestände als auch mit Blick auf die durch Phosphoreintrag bedingte Eutrophierung nicht agrarischer Ökosysteme von großer Bedeutung sind, wurde geprüft, ob die Messung von Phosphat mit einem handelsüblichen Testset zur Wasseranalytik möglich ist. Dazu wurden 2 g einer Teilprobe pro Gülle in einem 1-l-Meßkolben 1:500 (m/v) mit destilliertem Wasser verdünnt und anschließend mit einem sogenannten Spritzenfilter (0,45 µm; Produktnummer 7647581; TH.GEYER, Lohmar, Deutschland) filtriert. Für die Phosphat-Bestimmung im Filtrat wurden der Reflectoquant plus Küvettentest (Phosphattest 117942; Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) zur Bestimmung der Orthophosphat-Konzentration (Messbereich 0,03 – 1,63 mg P l<sup>-1</sup>) eingesetzt. Die Probe wurde in eine Küvette pipettiert und in das Reflektometer gegeben. Nach Ablauf der Reaktionszeit (5 Sekunden) wurde das Ergebnis in mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> l<sup>-1</sup> angezeigt. Aufgrund der starken (und somit fehleranfälligen) Verdünnung sowie dem aufwendigen Filtrieren wurde die Methode als nicht praxisgeeignet eingestuft. Zudem ergaben

auf diesen Messwerten basierende Berechnungen keine zufriedenstellenden Modellanpassungen und somit war eine Vorhersage der P-Gehalte mit guter Vergleichbarkeit zu den Labordaten nicht möglich.

Die vielversprechendsten Methoden zum Einsatz Vorort auf landwirtschaftlichen Betrieben (s. Abb. 1) wurden dann auf den Probensatz der zweiten Projektphase angewendet und die Ergebnisse statistisch ausgewertet. Dabei wurden insgesamt 619 Proben bestehend aus 64 Bullen-, 75 Milchvieh-, 49 Ferkel-, 110 Sauen-, 232 Mastschweinegüllen und 89 Gärresten verwendet.



**Abb. 1:** Ausgewählte Gerätschaften für ein mögliches physikochemisches Test-Set

### 3.1 Bestimmung der Ammonium-Gehalte

Ammonium liegt in organischen Wirtschaftsdüngern im Wesentlichen gelöst in Form von  $\text{NH}_4^+$ -Ionen vor. Vorort auf landwirtschaftlichen Betrieben kann der Ammonium-Gehalt mittels unterschiedlicher physikochemischer Bestimmungsmöglichkeiten „direkt“ oder „indirekt“ ermittelt werden.

Die am häufigsten in der Literatur beschriebene direkte Messtechnik sind die sogenannten „Hypochlorit-Methoden“. Hier beruht das Messprinzip darauf, das Ammonium nach Zugabe eines stark alkalisch wirkenden Reaktionsmittels zu Luftstickstoff umgewandelt. Der entstehende Gasdruck wird gemessen und der Ammonium-Gehalt mittels einer Skala bestimmt. Die beiden marktverfügbaren Geräte (s. Abb. 1) sind das Quantofix-N-Volumeter (Terraflor GmbH, Iserlohn, Germany) und das Agros Nova (Agros, Lidköping, Schweden). Die Messungen mit

diesen Geräten einschließlich der notwendigen Reinigung nimmt je Probe bis zu 10 Minuten in Anspruch.

Im Projekt wurden alle Gülleproben mit beiden „Hypochlorit-Methoden“ untersucht, aber im Folgenden werden nur die Ergebnisse für das Quantofix-N-Volumeter dargestellt. Im Handling und in der praktischen Zuverlässigkeit zeigte das Agros Nova deutliche Nachteile. So ist u.a. das Befüllen der Apparatur mit der Gülle bzw. den Chemikalien deutlich schwieriger, da mit kleineren Messgeräten und geringeren Mengen hantiert werden muss. Als zusätzliches Problem hat sich herausgestellt, dass es im Praxiseinsatz häufiger zu unerklärlichen Undichtigkeiten kommt, dass die Öffnung zum Druckventil häufiger durch das Gülle-Chemikalien-Gemisch verstopft wurde und dass das Manometer häufiger ausgetauscht werden musste. Für den dauerhaften Praxiseinsatz auf landwirtschaftlichen Betrieben ist das Agros Nova daher ungeeignet.

Zur direkten Messung des Ammonium-Gehaltes in flüssigen Wirtschaftsdüngern ist auch der Einsatz Ionenselektive Elektroden möglich. Diese Messtechnik wurde bereits in den 1980er und 1990er Jahren zur Messung von Ammonium-Gehalten in Rinder- und Schweinegülle verwendet. Dabei wurden sogar Modelle erstellt, die sowohl Rinder- als auch Schweinegülle enthielten. Trotz insgesamt guter Anpassung der Modelle wurden ammoniumselektive Elektroden seitdem in der landwirtschaftlichen Praxis nicht mehr eingesetzt, da sich häufig Probleme bei der Messtechnik und/oder bei der praktischen Umsetzung ergaben. Zum einen wurden ionenselektive Ammoniak-Elektroden verwendet, bei deren Verwendung das Ammonium zunächst in Ammoniak umzuwandeln ist, wozu der pH-Werte auf  $>12$  eingestellt werden muss. Zum anderen waren ionenselektive Ammonium-Elektroden zu dieser Zeit technisch sensibel und bei der Messung zeigte sich häufig eine bedeutende Drift der Messsignale. Da sich die Elektrodentechnik in den letzten 30 Jahren weiterentwickelt, hat wurden ionenselektive Elektroden im Rahmen der umfangreichen Praxiserhebung erneut an verschiedenen Wirtschaftsdüngern getestet.

Bei der indirekten Bestimmung wird der Ammonium-Gehalt aus einem schnellbestimmbaren physikochemikalischen Parameter abgeleitet. Theoretisch ist dabei jeder Parameter verwendbar und es wurden bereits verschiedenste statistische Modelle basierend beispielsweise auf der Messung der Dichte oder der Trockensubstanz erstellt (Moral et al. 2005; Suresh et al. 2009). Der vielversprechendste Parameter zur indirekten Ableitung der  $\text{NH}_4$ -Gehalte in flüssigen Wirtschaftsdüngern scheint jedoch die elektrische Leitfähigkeit zu sein.

Durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wird die allgemeine Ionenstärke in Flüssigkeiten bestimmt, d.h. neben den Ammonium-Ionen werden auch andere Ionen (u.a.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) gemessen. Da sich die Ionenzusammensetzungen zwischen verschiedenen Wirtschaftsdüngern teilweise sehr deutlich unterscheiden können, ergeben sich auch für die Mo-

delanpassung eventuell gravierende Abweichungen und dementsprechend schlechte Vorhersagewerte für die Ammonium-Gehalte. Je ähnlicher sich die Wirtschaftsdünger, die für die Erstellung der Kalibration verwendet wurden, sind, desto besser ist in der Regel auch die Modelanpassung. Allerdings lassen sich mit solchen Modellen im Anschluss auch nur Wirtschaftsdüngerproben messen, die der eingeschränkten Variabilität des Kalibriersortimentes möglichst gut entsprechen. In der Durchführung ist die Messung der elektrischen Leitfähigkeit sehr einfach. Die Messelektrode kann direkt in den Wirtschaftsdünger gehalten werden und nach wenigen Sekunden liegt ein Messwert vor. Schwierig ist es jedoch einzuschätzen, ob sich der Ammonium-Gehalt eines bestimmten Wirtschaftsdüngers mit einem in der Literatur beschriebenen Modell berechnen lässt.

### **3.1.1 Material und Methoden**

#### **Messung der elektrischen Leitfähigkeit**

Die Leitfähigkeitsmessung erfolgte bei 25 °C mit einem TetraCon 325, das an ein Cond 3110 (Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, Weilheim, Deutschland) angeschlossen war. Eine 50-ml-Portion der homogenisierten Wirtschaftsdüngerprobe wurde gemessen, wobei darauf geachtet wurde, dass die Elektrode nicht mit dem Probenbehälter in Berührung kam.

#### **Messung mit dem Quantofix-N-Volumeter**

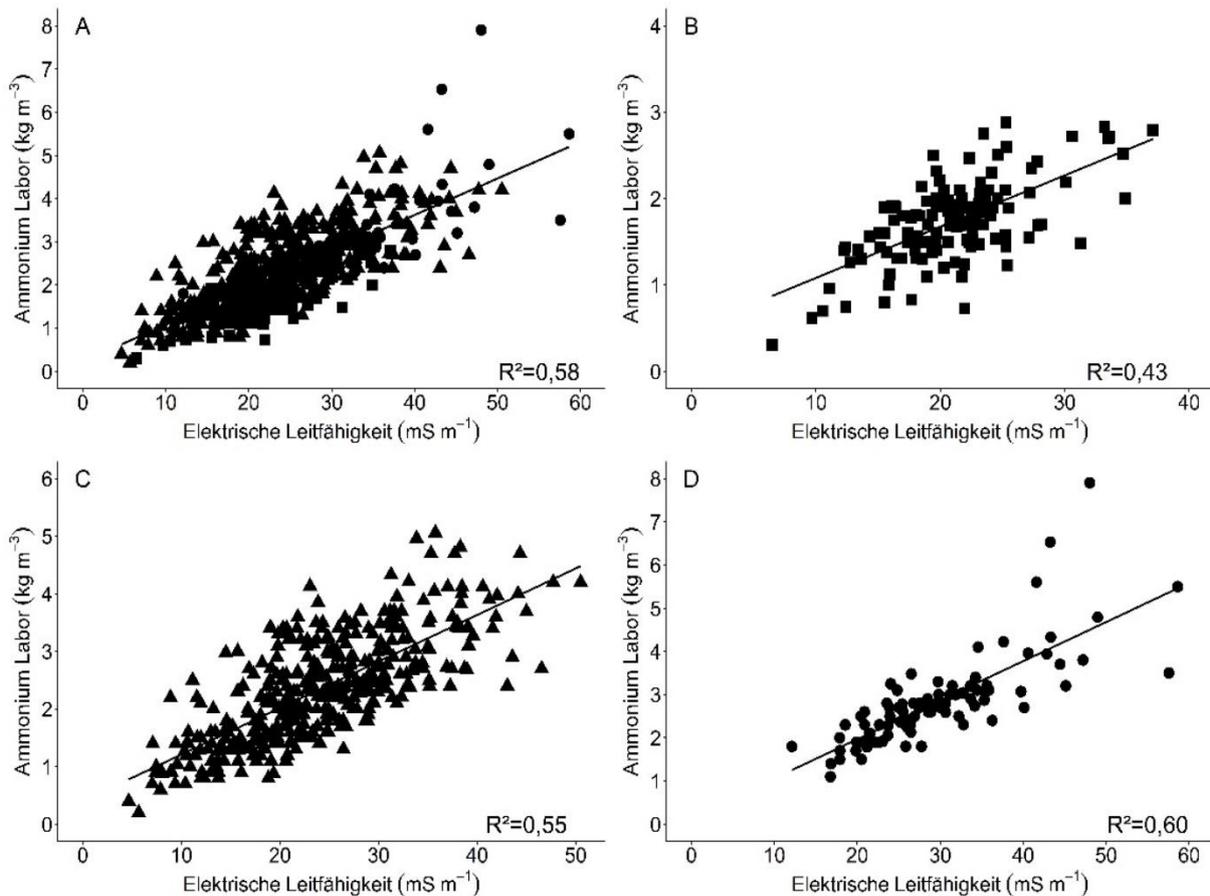
Die Messungen mit dem Quantofix-N-Volumeter (Terraflor GmbH, Iserlohn, Deutschland) wurden entsprechend der Gebrauchsanweisung durchgeführt: 100 ml Gülle wurden 1:2 mit destilliertem Wasser verdünnt und 150 ml Natriumhypochlorit hinzugefügt. Das aus dem oxidierten  $\text{NH}_4^+$  stammende  $\text{N}_2$  erhöhte den Druck im luftdichten Reaktionsgefäß des Quantofix-N-Volumeters und hob eine Wassersäule an, so dass der Ammonium-Wert an einer geeichten Skala abgelesen werden konnte.

#### **Messung mit der ionenselektiven Elektrode**

Für die Elektrodenmessungen wurden das Ionenmeter Seven2Go pH/Ionenmeter S8, die Referenzelektrode pH Elektrode InLab Reference und der Temperatursensor ATC NTC 30k Ohm verwendet. Für die Ammonium-Messung wurde eine DX218-NH4 ISE Halbzellenelektrode (alle Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) verwendet. Für die Probenvorbereitung wurden 10 ml  $\text{MgSO}_4$  ( $250 \text{ mmol l}^{-1}$ ) zu 10 g Wirtschaftsdünger hinzugefügt um die Ionenstärke der Lösung insgesamt zu erhöhen. Anschließend wurde die Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt, da die Messwerte für die untersuchten Wirtschaftsdünger ansonsten außerhalb des Messbereichs der Elektroden (maximal  $1 \text{ mol l}^{-1}$ ) gelegen hätten. Die Proben wurden bei 25°C mit den Elektroden gemessen und dabei mit einem Magnetfisch gerührt.

### 3.1.2 Ergebnisse und Diskussion

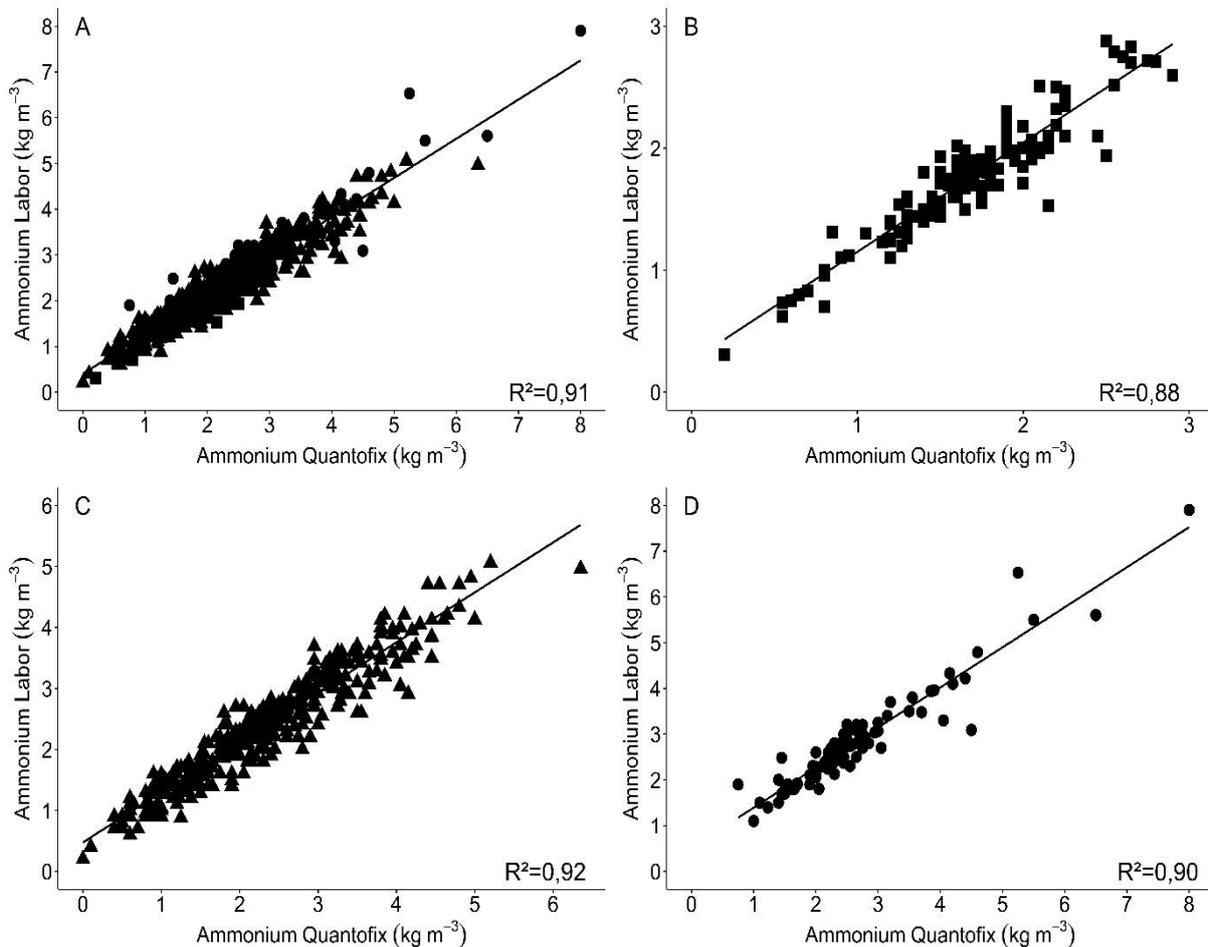
Für jede der 3 Methoden wurden insgesamt 9 verschiedene Regressionsmodelle berechnet. Dies ermöglicht die Einschätzung inwiefern die Methoden geeignet sind Ammonium-Gehalte mit und ohne Einschränkung der Probenvariabilität zu bestimmen. Im Optimalfall lässt sich für eine Methode ein gut angepasstes Modell berechnen, in dem verschiedenste organische Wirtschaftsdünger verwendet werden können. Dies hat den Vorteil, dass Landwirt\*innen in die Lage versetzt werden die Methode auf verschiedene organische Wirtschaftsdünger anzuwenden, ohne vorher eine detaillierte Modellauswahl durchführen zu müssen. Eine sinnvolle (aber lediglich geringfügige) Einschränkung der Variabilität ist die Trennung der Wirtschaftsdüngertypen in „Rind“, „Schwein“ und „Gärrest“. Diese Unterteilung ist für Landwirt\*innen einfach durchführbar und ein entsprechend angepasstes Modell kann somit ohne weiteren Aufwand in der landwirtschaftlichen Praxis eingesetzt werden. Die jeweiligen Gesamtmodelle, sowie die 3 Modelle für Rindergüllen, Schweinegüllen und Gärreste sind für die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 2), das Quantofix (Abb. 3) und die ionenselektive Elektrode (Abb. 4) dargestellt. Weitere Unterteilungen je nach Wirtschaftsdüngertyp sind in Tab. 1 zusammengestellt.



**Abb. 5:** Regressionsmodelle zwischen den im Labor gemessenen Ammonium-Gehalten und den mittels elektrischer Leitfähigkeit bestimmten Ammonium-Gehalten für (A) den Gesamtdatensatz, (B) Rindergüllen ■, (C) Schweinegüllen ▲ und (D) Gärreste ●

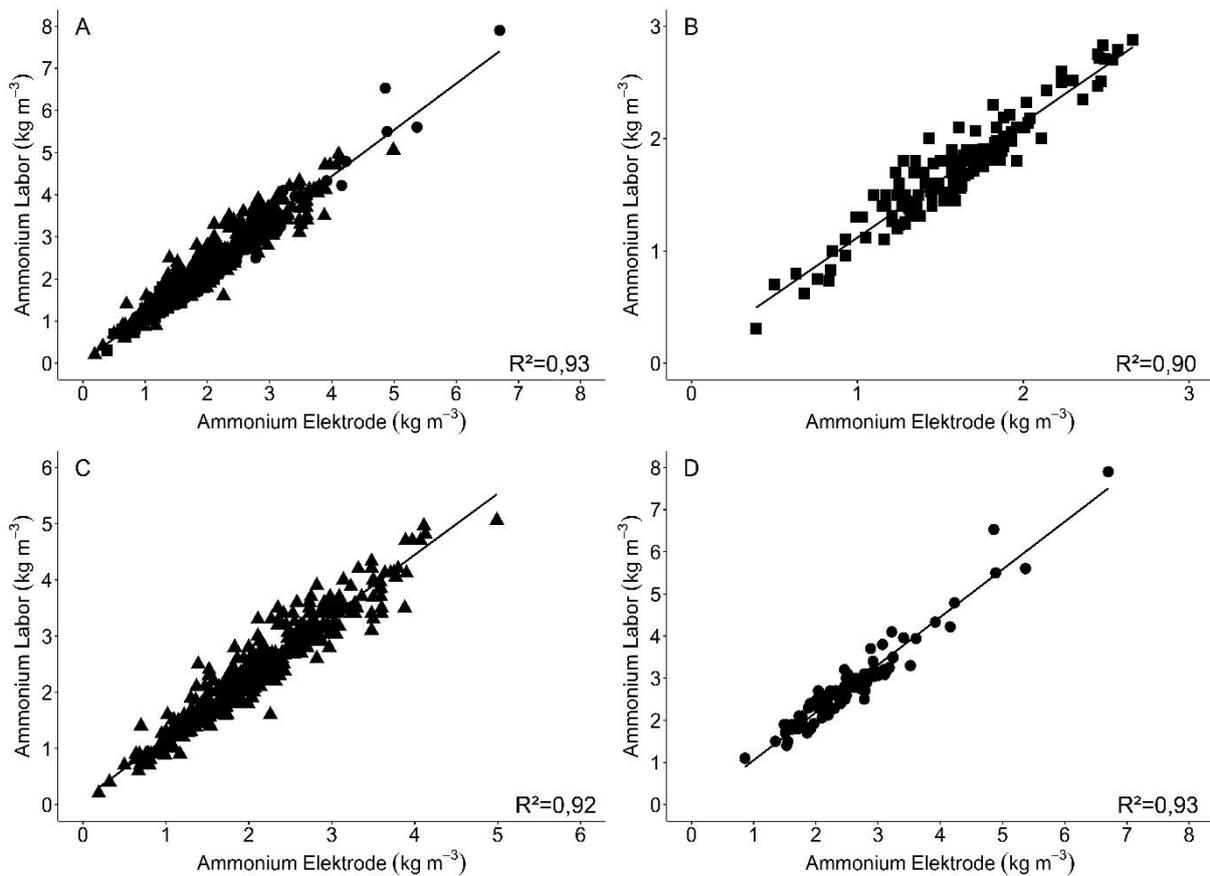
Das  $R^2$  der Regressionsgeraden zur Ableitung der Ammonium-Gehalte aus den Messwerten der elektrischen Leitfähigkeit liegt auf Basis des gesamten Probensortiments bei 0,58. Nach der Unterteilung in die Wirtschaftsdüngertypen bleiben die  $R^2$  der Modelle der elektrischen Leitfähigkeit im Wesentlichen auf einem vergleichbaren Niveau. Bei den Rinder- und Schweinegülle zeigen sich im Schnitt etwas geringere  $R^2$ -Werte, während bei den Gärresten der  $R^2$ -Wert geringfügig steigt. Das höchste  $R^2$  für die Korrelation der elektrischen Leitfähigkeit und den Ammonium-Gehalten in diesem Projekt konnte mit 0,70 für die Ferkelgülle berechnet werden (Tab. 2).

Das Gesamtmodell des Quantofix besitzt ein  $R^2$  von 0,91. Es ist somit etwas höher als das des Modells der Rindergülle (0,88) und der Gärreste (0,90). Das  $R^2$  der Schweinegülle ist mit 0,92 sogar noch etwas höher als das aller Wirtschaftsdünger (Abb. 6). Durch die Einteilung in die Unterkategorien konnten die  $R^2$  der Modelle des Quantofix nicht merklich gesteigert werden. Das Modell aller Schweine ist das Modell mit dem höchsten  $R^2$ , dass in diesem Projekt berechnet werden konnte (Tab. 3).



**Abb. 7:** Regressionsmodelle zwischen den im Labor gemessenen Ammonium-Gehalten und den mittels Quantofix-N-Volumeter bestimmten Ammonium-Gehalten für (A) den Gesamtdatensatz, (B) Rindergülle ■, (C) Schweinegülle ▲ und (D) Gärreste ●

Das Gesamtmodell der ionenselektiven Elektrode besitzt ein  $R^2$  von 0,93. Obwohl alle Wirtschaftsdünger verwendet werden und somit die größte Probenvariabilität vorhanden ist, ist es sowohl das Modell mit dem höchsten  $R^2$  aller ionenselektiven Elektroden Modelle als auch das Modell mit dem höchsten  $R^2$  für die Ammonium-Bestimmung. Auch die  $R^2$ -Werte der Modelle für die Messungen der anderen Wirtschaftsdüngertypen sind allesamt  $> 0,90$  (Abb. 8). Lediglich die Modelle der Milchviehgüllen, der Mastschweinegüllen und der Ferkelgüllen haben ein  $R^2 < 0,90$  (Tab. 4).



**Abb. 9:** Regressionsmodelle zwischen den im Labor gemessenen Ammonium-Gehalten und den mittels ionenselektiver Elektrode bestimmten Ammonium-Gehalten für (A) den Gesamtdatensatz, (B) Rindergüllen ■, (C) Schweinegüllen ▲ und (D) Gärreste ●

Die 3 angewendeten Schnelltestmethoden unterscheiden sich in der Art ihrer Durchführung als auch in den Modellanpassungen. Aufgrund der schnell durchführbaren Messung gab es in den Jahren 2000 – 2012 viele wissenschaftliche Publikationen, in denen Modelle basierend auf der elektrischen Leitfähigkeit berechnet wurden mit teilweise  $R^2$ -Werten  $> 0,9$  (Martínez-Suller et al. 2008; Suresh et al. 2009). Eine vergleichbar gute Übereinstimmung zu den Laborwerten konnte im MetaGülle-Projekt jedoch nicht erreicht werden. Dies dürfte zum einen erklärbar sein durch das sehr umfangreiche Probensortiment, welches die Praxisbedingungen

wesentlich besser abbildet. Zum anderen wurde die Probenvariabilität in anderen Untersuchungsserien oftmals gezielt eingeschränkt, um die Modellanpassung zu verbessern. Je größer diese Eingrenzung der Probenherkünfte jedoch ist, desto komplizierter ist es für Landwirt\*innen einzuschätzen, ob ein bestimmtes Modell auf eine bestimmte Probe des jeweiligen Betriebs anwendbar ist. Bei der Verwendung eines nicht auf die spezifische Probe des landwirtschaftlichen Betriebs zugeschnittenen Modells kann aber der berechnete Ammonium-Gehalt deutlich vom tatsächlichen Laborwert abweichen.

Anders verhält es sich beim Quantofix. Das Gesamtmodell hat ein  $R^2$  von 0,91. Dies ist deutlich höher als die  $R^2$ -Werte aller Modelle der elektrischen Leitfähigkeit. Dieses Modell kann sowohl auf Rinder- und Schweinegülle als auch auf Gärreste und damit ohne Kenntnis weiterer Eigenschaften der jeweiligen Probe angewendet werden. Lediglich das Modell aller Schweinegülle besitzt mit 0,92 ein noch etwas höheres Bestimmtheitsmaß.

Die Ergebnisse der durchgeführten Erhebungsuntersuchung bestätigen die Ergebnisse älterer wissenschaftlicher Publikationen. Piccinini und Bortone (1991) und Williams et al. (1996) berechneten ebenfalls Modelle für Rinder- und Schweinegülle mit  $R^2$ -Werten  $> 0,90$ . Die vorliegenden Daten belegen darüber hinaus, dass der Einsatz des Quantofix-Gerätes zur Bestimmung der Ammonium-Gehalte auch für Gärreste möglich ist. Im Gegensatz zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit benötigt der Einsatz des Quantofix jedoch etwas mehr Zeit. Außerdem wird ein alkalisches Reaktionsmittel benötigt, welches vom Anwender mit großer Sorgfalt verwendet werden muss.

Die ionenselektive Elektrodenmessung kann die Vorteile der beiden vorgenannten Methoden vereinen, d.h. sowohl die Probenvorbereitung als auch die Messung kann schnell und ohne Einsatz von potentiell gefährlichen Reaktionsmitteln erfolgen. Zudem ist mit der Vorbereitung der Probe für die Ammonium-Messung zeitgleich auch der Kalium-Gehalt messbar (siehe Kapitel 3.4). Mit den Messwerten der ionenselektiven Elektrode konnte das Modell mit dem höchsten  $R^2$  für die Ammonium-Bestimmung berechnet werden. Verglichen mit den in den 1980er und 1990er Jahren eingesetzten ionenselektiven Elektroden war die Messung nicht von Driftproblemen beeinflusst und benötigte auch keine Anpassung des pH-Wertes wie von Chescheir et al. (1985) und Williams et al. (1996) beschrieben.

Wie erläutert erfolgten die Messungen mit allen hier geprüften Vorort-Methoden auf dem landwirtschaftlichen Versuchsbetrieb der Hochschule Osnabrück und konnten unter quasi praxisähnlichen Bedingungen problemlos durchgeführt werden. Für den späteren Einsatz ionenselektiver Elektroden auf landwirtschaftlichen Praxisbetrieben wäre es wünschenswert, wenn die Robustheit der eingesetzten Elektroden verbessert werden würde.

**Tab. 5:** Regressionsmodelle zur Bestimmung der Ammonium-Gehalte mittels verschiedener Vorort-Methoden (Funktionsgleichungen und Bestimmtheitsmaße).

<b>Elektrische Leitfähigkeit (EL)</b>		
<b>Datensatz</b>	<b>Funktionsgleichung</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Gesamt	$AN = 0,233 + 0,085 * EL$	0,58
Rind-Gesamt	$AN = 0,489 + 0,059 * EL$	0,43
Bullen	$AN = 0,496 + 0,061 * EL$	0,44
Milchvieh	$AN = 0,563 + 0,054 * EL$	0,36
Schwein-Gesamt	$AN = 0,405 + 0,081 * EL$	0,55
Mastschwein	$AN = 1,159 + 0,060 * EL$	0,34
Ferkel	$AN = 0,283 + 0,073 * EL$	0,70
Sau	$AN = 0,288 + 0,072 * EL$	0,57
Gärrest	$AN = 0,159 + 0,090 * EL$	0,60
<b>Quantofix-N-Volumeter (Q)</b>		
<b>Datensatz</b>	<b>Funktionsgleichung</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Gesamt	$AN = 0,402 + 0,856 * Q$	0,91
Rind-Gesamt	$AN = 0,254 + 0,896 * Q$	0,88
Bullen	$AN = 0,177 + 0,942 * Q$	0,90
Milchvieh	$AN = 0,333 + 0,843 * Q$	0,84
Schwein-Gesamt	$AN = 0,475 + 0,820 * Q$	0,92
Mastschwein	$AN = 0,630 + 0,779 * Q$	0,87
Ferkel	$AN = 0,407 + 0,811 * Q$	0,91
Sau	$AN = 0,496 + 0,771 * Q$	0,87
Gärrest	$AN = 0,517 + 0,876 * Q$	0,90
<b>Ionenselektive Ammoniumelektrode (ISE AN)</b>		
<b>Datensatz</b>	<b>Funktionsgleichung</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Gesamt	$AN = 0,039 + 1,100 * ISE AN$	0,93
Rind-Gesamt	$AN = 0,096 + 1,022 * ISE AN$	0,90
Bullen	$AN = 0,103 + 1,041 * ISE AN$	0,90
Milchvieh	$AN = 0,136 + 0,975 * ISE AN$	0,89
Schwein-Gesamt	$AN = 0,095 + 1,088 * ISE AN$	0,92
Mastschwein	$AN = 0,254 + 1,038 * ISE AN$	0,87
Ferkel	$AN = 0,079 + 1,056 * ISE AN$	0,88
Sau	$AN = 0,111 + 1,044 * ISE AN$	0,90
Gärrest	$AN = -0,078 + 1,132 * ISE AN$	0,93

### 3.2 Bestimmung der Gesamtstickstoff-Gehalte

Eine physikochemikalische Schnellmethode zur direkten Messung der Gesamtstickstoff-Gehalte in flüssigen Wirtschaftsdüngern ist bisher nicht verfügbar. Dabei ist zu berücksichtigen,

dass sich der Gesamtstickstoff-Gehalt in solchen Wirtschaftsdüngern aus einer mineralischen Komponente (Ammonium-N) und einer Vielzahl verschiedenster organischer Verbindungen zusammensetzt. Der mineralische Anteil kann mittels der bereits beschriebenen Schnellmethoden zur Ammonium-Bestimmung (s. Kap. 3.1) ermittelt werden, aber der organisch gebundene N ist nicht direkt messbar. In einigen Untersuchungen wurde jedoch erprobt den Gesamt-N-Gehalt über eine indirekte Ableitung anhand der Trockenmasse der flüssigen Wirtschaftsdünger vorzunehmen. Dabei wurde die Trockenmasse in der Regel durch Verdampfen des Wasseranteils in der Probe bei ca. 100 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz bestimmt, was in der Regel mindestens 24 Stunden in Anspruch nimmt. Alternativ kann die Trockenmasse aber auch aus der spezifischen Dichte abgeleitet werden, dessen Messung nur wenige Sekunden dauert. Im MetaGülle-Projekt wurde nach Möglichkeiten gesucht die Trockenmasse schneller zu bestimmen. Dazu wurde u.a. getestet inwiefern es möglich ist mittels eines kommerziell verfügbaren, automatischen Labor-Feuchtebestimmungsgerätes den Trockensubstanzgehalt innerhalb kurzer Zeit zu messen.

### **3.2.1 Material und Methoden**

#### **Messung der elektrischen Leitfähigkeit**

Die Bestimmung der Leitfähigkeit wurde mit einem TetraCon 325 in Verbindung mit einem Cond 3110 (Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, Weilheim, Deutschland) bei 25 °C durchgeführt. Zur Messung wurde eine 50-ml-Portion der homogenisierten Wirtschaftsdüngerprobe verwendet, wobei darauf geachtet wurde, dass die Elektrode nicht mit der Wandung des Probenbehälters in Berührung kommt.

#### **Messung mit der ionenselektiven Elektrode**

Für die Messungen mittels ionenselektiver Elektroden wurden das Ionenmeter Seven2Go pH/Ionenmeter S8 in Kombination mit der Referenzelektrode pH Elektrode InLab Reference, dem Temperatursensor ATC NTC 30k Ohm und für die Ammonium-Messung die Halbzellelektrode DX218-NH4 ISE (alle Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) verwendet. Um die Ionenstärke der Lösung zu erhöhen wurden 10 ml  $\text{MgSO}_4$  ( $250 \text{ mmol l}^{-1}$ ) zu 10 g Wirtschaftsdünger hinzugefügt. Anschließend wurde diese Lösung mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, um sicherzustellen dass die Messwerte für die Wirtschaftsdünger innerhalb des Messbereichs der Elektroden (maximal  $1 \text{ mol l}^{-1}$ ) lagen. Die Elektroden-Messung erfolgte dann bei 25°C, wobei die Probe kontinuierlich mit einem Magnetfisch gerührt wurde.

#### **Messung des spezifischen Gewichts**

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts erfolgte mit einem Aräometer (Dichte-Aräometer DIN 12791, Serie M 100, Geco-Gering, Hofgeismar, Deutschland). Dazu wurden jeweils 500 ml homogenisierte Gülle in einen Messzylinder gefüllt, anschließend das Aräometer vorsichtig

in den flüssigen Wirtschaftsdünger eingetaucht und das spezifische Gewicht an der Skala abgelesen. Falls das Aräometer nicht in die Probe eintauchte weil die Dichte zu hoch war, wurde die Probe 1:1 oder 1:2 (v/v) mit Wasser verdünnt.

### **Messung der Trockenmasse mit dem Feuchtebestimmer**

Für die Schnellbestimmung der Trockensubstanz wurde der infrarotbeheizte elektronische Feuchtebestimmer MA35 der Firma Sartorius (Göttingen, Deutschland) verwendet. Für die Messung wurden mit der im Gerät integrierten Waage ca. 3 g Probenmaterial abgewogen. Das Gerät erhitzt die Probe auf 105 °C und misst automatisch den aufgrund der Verdunstung entstehenden Gewichtsverlust der Probe. Sobald keine Gewichtsveränderung mehr feststellbar ist, beendete das Gerät die Messung automatisch und zeigt den Trockenmassegehalt in % an. Keine der unter praxisnahen Rahmenbedingungen durchgeführten Vorort-Messungen mit dem Feuchtebestimmer benötigte länger als 15 Minuten.

### **3.2.2 Ergebnisse und Diskussion**

Zwei ausgewählte Kombinationen aus je zwei Schnelltests zur Ableitung des Gesamtstickstoff-Gehaltes wurden an dem Probensortiment des MetaGülle-Projektes erprobt:

- elektrische Leitfähigkeit und spezifisches Gewicht
- ionenselektive Ammoniumelektrode und Trockenmasse (mittels Feuchtebestimmer).

Bei den Modellanpassungen der ersten Kombination zeigen sich deutliche Unterschiede (Tab. 6). Das Gesamtmodell hat ein  $R^2$  von 0,68. Die  $R^2$ -Werte der 3 Modelle der Rindergüllen (alle Rindergüllen, Bullengüllen, Milchviehgüllen) liegen bei 0,43 bis 0,44 und somit unter dem des Gesamtmodells für das gesamte Probensortiment. Die Modellanpassungen für die Mast-schweine- und Sauengüllen liegen mit 0,65 auf dem Niveau des Gesamtmodells. Das Bestimmtheitsmaß des Modells für die Ferkelgüllen ist mit 0,85 deutlich höher, während für das Gärrest-Modell ein  $R^2$  von 0,60 berechnet wurde.

Die Bestimmtheitsmaße der Modelle basierend auf ionenselektiver Ammoniumelektrode und Bestimmung der Trockenmasse mittels automatischem Feuchtebestimmer sind insgesamt deutlich höher ( $R^2$  0,88 – 0,95; Tab. 7). Das Modell für das gesamte Probensortiment hat ein  $R^2$  von 0,94. Alle 4 Modelle für die Schweinegüllen (gesamt, Mastschweine, Ferkel, Sauen) liegen ebenfalls auf diesem Niveau. Für die Modelle für die Rindergüllen und Gärreste hingegen zeigen sich etwas schlechtere Modellanpassungen.

Die Kombination aus elektrischer Leitfähigkeit und spezifischem Gewicht lässt sich auf einem landwirtschaftlichen Betrieb zwar schneller durchführen als die beiden Messungen mittels ionenselektiver Elektrode und Feuchtebestimmer, aber die Modellanpassungen sind deutlich schlechter. Das Modell für die Ferkelgüllen zeigt, dass sich die Modellanpassung durch eine

Einschränkung der Probenherkünfte steigern lassen kann. Dies gelang auch Yang et al. (2006) indem sie 216 Proben von 21 ähnlich strukturierten Betrieben für die Entwicklung ihres Modell verwendeten. Die Variabilität des Betriebsmanagements wurde so eingeschränkt und dies zeigt sich dann in einer verbesserten Modelgüte ( $R^2 = 0,80$ ). Weitere Modelle mit der Kombination „elektrische Leitfähigkeit und spezifisches Gewicht“ sind nicht publiziert worden.

**Tab. 8:** Regressionsmodelle zur Bestimmung der Gesamtstickstoff-Gehalt (Funktionsgleichungen und Bestimmtheitsmaße).

<b>Spezifisches Gewicht (SG) und elektrische Leitfähigkeit (EL)</b>		
<b>Datensatz</b>	<b>Funktionsgleichung</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Gesamt	$TN = -71.737 + 71.899 * SG + 0.087 * EL$	0.68
Rind-Gesamt	$TN = -37.238 + 38.745 * SG + 0.054 * EL$	0.44
Bullen	$TN = -30.059 + 31.636 * SG + 0.065 * EL$	0.43
Milchvieh	$TN = -43.111 + 44.724 * SG + 0.036 * EL$	0.44
Schwein-Gesamt	$TN = -96.240 + 96.393 * SG + 0.067 * EL$	0.75
Mastschwein	$TN = -92.617 + 93.376 * SG + 0.052 * EL$	0.65
Ferkel	$TN = -104.802 + 105.129 * SG + 0.051 * EL$	0.85
Sau	$TN = -78.381 + 78.487 * SG + 0.069 * EL$	0.65
Gärrest	$TN = -32.261 + 33.692 * SG + 0.100 * EL$	0.60
<b>Trockensubstanz Feuchtebestimmer (TSF) und Ammoniumelektrode (ISE AN)</b>		
<b>Datensatz</b>	<b>Funktionsgleichung</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Gesamt	$TN = 0.030 + 0.242 * TSF + 1.371 * ISE AN$	0.94
Rind-Gesamt	$TN = 0.379 + 0.211 * TSF + 1.190 * ISE AN$	0.89
Bullen	$TN = 0.459 + 0.197 * TSF + 1.231 * ISE AN$	0.90
Milchvieh	$TN = 0.382 + 0.217 * TSF + 1.132 * ISE AN$	0.88
Schwein-Gesamt	$TN = 0.205 + 0.273 * TSF + 1.231 * ISE AN$	0.95
Mastschwein	$TN = 0.318 + 0.260 * TSF + 1.214 * ISE AN$	0.93
Ferkel	$TN = 0.018 + 0.313 * TSF + 1.329 * ISE AN$	0.94
Sau	$TN = 0.249 + 0.295 * TSF + 1.118 * ISE AN$	0.94
Gärrest	$TN = 0.055 + 0.261 * TSF + 1.424 * ISE AN$	0.89

Singh und Bicudo (2005) und Zhu et al. (2003) gelang es den Gesamtstickstoff-Gehalt nur aus der spezifischen Dichte abzuleiten (die Bestimmtheitsmaße wurden mit  $> 0,90$  angegeben). Allerdings wurden die Proben für diese beiden Untersuchungen nur von wenigen Betrieben gesammelt. Dies zeigt, dass die Kombination „elektrische Leitfähigkeit und spezifisches Ge-

wicht“ durchaus noch ein größeres Potential für eine sehr stark eingeschränkte Probenvariabilität haben kann, aber bei sehr unbeständiger Probenherkunft (wie in der MetaGülle-Erhebung) deutlich in der Modellgüte abnimmt. Anders hingegen verhält es sich bei der Kombination aus ionenselektiver Elektrode und Trockensubstanz-Ermittlung mittels Feuchtebestimmer. Das Gesamtmodell mit einem  $R^2$  von 0,94 zeigt, dass die Kombination auf verschiedenste flüssige Wirtschaftsdünger anwendbar ist. Die beiden Messungen lassen sich für eine Probe in weniger als 15 Minuten durchführen, da der Feuchtebestimmer nach Einwaage und Start der Messung der Prozess automatisiert abläuft und nach Abschluss der Trocknung der Trockensubstanz-Gehalt selbstständig ausgegeben wird. Während des Betriebs des Feuchtebestimmers lässt sich dann die Elektrodenmessung problemlos durchführen.

### **3.3 Bestimmung der Phosphor-Gehalte**

Da es bisher keine direkte physikochemikalische Schnelltestmethode zur Messung von Phosphorgehalten in flüssigen organischen Wirtschaftsdüngern gibt (s. Einleitung zu Kap. 3), bleibt nur die Option den Phosphorgehalt aus anderen schnell bestimmbareren Parametern abzuleiten. Da der größte Teil des Phosphors in organischen Bindungsformen vorliegt und nur ein kleiner Teil des P als Phosphat-Ionen, könnte die indirekte Ableitung über den Trockensubstanz-Gehalt für diesen Zweck geeignet sein. Wie bereits im Kapitel 3.2 zu den Gesamtstickstoff-Gehalten beschrieben wurde, benötigt die herkömmliche gravimetrische Bestimmung der Trockensubstanz jedoch in der Regel mehr als 24 Stunden. Dabei könnte die Bestimmung des spezifischen Gewichts als Hilfsgröße verwendet werden, um die Trockensubstanz daraus abzuleiten. In der Literatur finden sich dazu mehrere Modelle (z.B. Tunney 1979; Piccinini und Bortone 1991). Dabei ist zu bedenken, dass hier gewissermaßen eine „doppelt indirekte“ Berechnung erfolgt. Dies muss bei der Beurteilung von Modellen zur Ableitung des Phosphorgehaltes in flüssigen Wirtschaftsdüngern basierend auf Vorort-Methoden berücksichtigt werden. Im Projekt wurde daher der schon beschriebene automatische Feuchtebestimmer zur Messung des Trockensubstanzgehalt von flüssigen Wirtschaftsdüngern eingesetzt, um anschließend den Phosphorgehalt aus der Trockensubstanz abzuleiten.

#### **3.3.1 Material und Methoden**

##### **Messung des spezifischen Gewichts**

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde ein Messzylinder mit 500 ml homogenisierter flüssiger Wirtschaftsdünger gefüllt und anschließend ein Aräometer (Dichte-Aräometer DIN 12791, Serie M 100, Geco Gering, Hofgeismar, Deutschland) eingetaucht. In den Fällen, in denen das Aräometer nicht in die Probe eintauchte weil die Dichte zu hoch war, wurde die

Probe 1:1 oder 1:2 (v/v) mit Wasser verdünnt. Das spezifische Gewicht wurde an der Skala des Aräometers abgelesen.

### **Messung der Trockenmasse mit dem Feuchtebestimmer**

Die Schnellbestimmung der Trockensubstanz erfolgte mit dem infrarotbeheizten Feuchtebestimmer MA35 der Firma Sartorius (Göttingen, Deutschland). Dazu wurden ca. 3 g Probenmaterial mit der im Gerät integrierten Waage abgewogen. Nach dem Start der Trocknung wird das Material auf 105°C erhitzt und Wasser verdampft. Nach 10 – 15 Minuten ist in der Regel kein Gewichtsverlust mehr feststellbar, die Trocknung wird automatisch beendet und der Trockenmassegehalt in % angezeigt.

### **3.3.2 Ergebnisse und Diskussion**

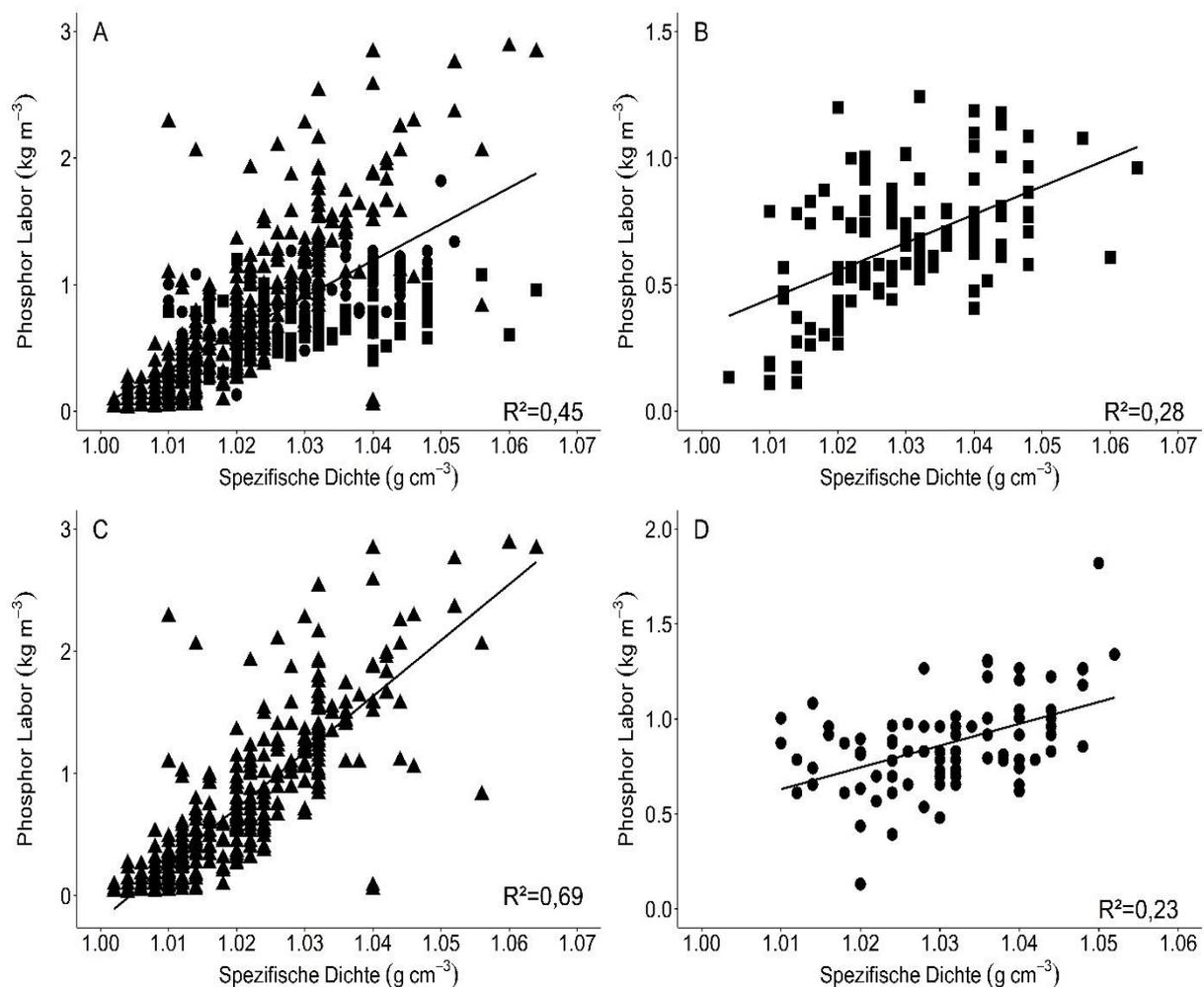
Zur Ableitung der Phosphorgehalte in Wirtschaftsdüngern Vorort auf landwirtschaftlichen Betrieben gibt es zurzeit keine effiziente Schnellmethode, daher wurde im MetaGülle-Projekt der Ansatz gewählt den Phosphorgehalt aus der Trockenmasse abzuleiten. Da die normale Trocknungsmethode zur Bestimmung des Trockenmassegehaltes jedoch sehr langwierig ist (in der Regel ist eine Trocknungszeit von mehr als 24 Stunden zu erwarten), wurden zwei Verfahren gewählt, die sich schnell vor Ort durchführen lassen können.

Zum einen wurde das spezifische Gewicht der Wirtschaftsdünger mit einem Aräometer bestimmt. Das Gesamtmodell für das komplette Probesortiment und die Modelle für die 3 Wirtschaftsdüngertypen Rind, Schwein bzw. Gärrest zeigen Unterschiede in ihren Anpassungen. Für das Gesamtmodell konnte ein  $R^2$  von 0,45 berechnet werden. Gerade bei höheren Phosphorgehalten wird die Abweichung der Messungen zur Trendlinie immer größer (Abb. 10). Die Modelle für die Rindergüllen und die Gärreste sind sogar noch schlechter angepasst und haben  $R^2$ -Werte von 0,28 bzw. 0,23. Das Modell für die Schweinegüllen hingegen hat mit 0,69 ein deutlich höheres  $R^2$  als das Gesamtmodell (Abb. 11).

Nach einer weiteren Aufteilung in die Untergruppen zeigt sich, dass weder bei den Bullengüllen noch bei den Milchviehgüllen das  $R^2$  gesteigert werden konnte, während bei den Ferkelgüllen das berechnete Modell mit 0,81 ein höheres  $R^2$  als das Modell für das gesamte Schweinegüllensortiment und somit das höchste  $R^2$  aller 9 Modelle aufweist (Tab. 9).

Das Gesamtmodell zur Ableitung der Phosphor-Gehalte basierend auf den mittels automatischem Feuchtebestimmer gemessenen Trockensubstanz-Gehalten hat ein  $R^2$  von 0,54 (Abb. 12; Tab. 10). Das  $R^2$  der Rindergüllen ist mit 0,6 etwas besser als das Bestimmtheitsmaß für das Gesamtmodell. Für die Schweinegüllen konnte mit 0,86 der höchste  $R^2$ -Wert aller Wirtschaftsdüngertypen bestimmt werden. Das  $R^2$  für das Gärreste-Modell ist hingegen mit 0,31 deutlich niedriger. Nach der weiteren Unterteilung in die jeweiligen Untergruppen ergab sich

ein vergleichbares Bild. Das Bestimmtheitsmaß des Modells für die Bullengüllen im Vergleich zu dem Gesamtmodell Rindergüllen erhöhte sich auf 0,67. Bei den Mastschweinegüllen war das  $R^2$  mit 0,87 ebenfalls noch etwas höher als das Bestimmtheitsmaß für das gesamte Probensortiment Schweinegüllen und erwies sich insgesamt als das beste berechnete  $R^2$  für die Schnellbestimmung des Phosphorgehaltes mittels physikochemikalischer Methoden.

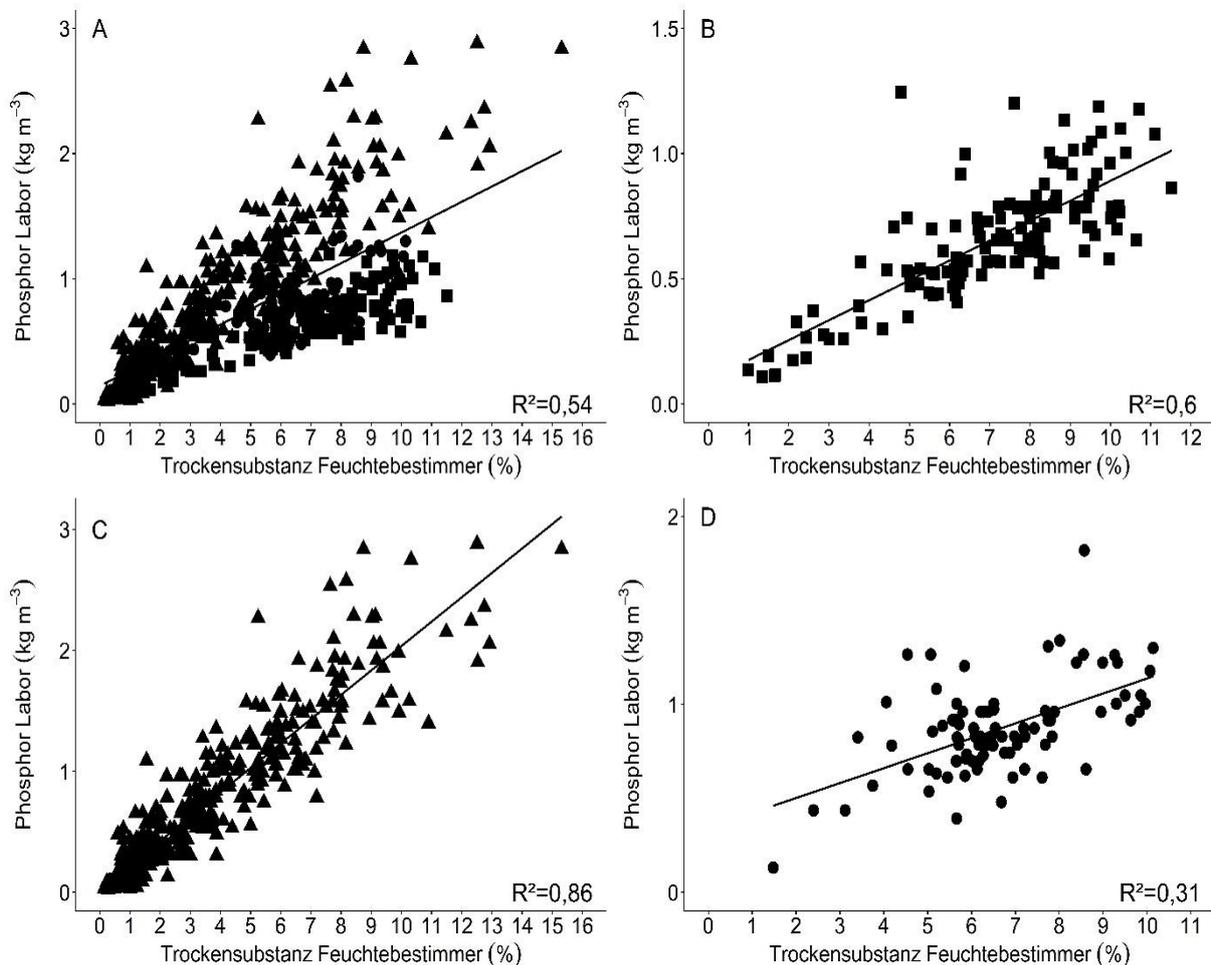


**Abb. 13:** Regressionsmodelle zwischen den im Labor gemessenen Phosphor-Gehalten und den mittels spezifischem Gewicht bestimmten Phosphor-Gehalten für (A) den Gesamtdatensatz, (B) Rindergüllen ■, (C) Schweinegüllen ▲ und (D) Gärreste ●

Im direkten Vergleich ist die Bestimmung des spezifischen Gewichts die einfachere Messmethode. Das Ergebnis kann nach wenigen Sekunden vom Aräometer abgelesen werden. Die Messung mit dem Feuchtebestimmer hingegen dauert inklusive aller Vor- und Nacharbeiten bis zu maximal 20 Minuten bis das Ergebnis vorliegt. Die Modelle zeigen jedoch, dass die Ableitung des Phosphorgehaltes aus der Trockensubstanz bestimmt mittels Feuchtebestimmer die deutlich besseren Modellanpassungen liefert, da die  $R^2$ -Werte aller 9 Modelle höher sind als die Werte basierend auf der Messung der spezifischen Dichte.

Auch wenn die Bestimmtheitsmaße für die mit den Messwerte des Feuchtebestimmers berechneten Modelle nicht so hoch sind, wie die Modelle für andere Nährstoffe, hat sich dennoch gezeigt, dass es mit dieser Methode möglich ist Modelle zu berechnen, deren Anpassungen so gut sind, wie die publizierten Modelle, die mittels herkömmlich im Trockenschrank gemessener TS-Gehalte berechnet wurden (Martínez-Suller et al. 2008; Marino et al. 2008).

Allerdings sollte die auf der TS-Bestimmung basierte Ableitung der Phosphor-Gehalte aufgrund des niedrigen  $R^2$ -Wertes nicht für Gärreste verwendet werden. Bei Schweinegülle hingegen kann das Modell in der landwirtschaftlichen Praxis zu annähernd genauen Angaben führen. Besonders bei niedrigen Trockensubstanzgehalten sind keine größeren Abweichungen vom tatsächlich im Labor bestimmten Phosphor-Gehalten zu erwarten, wie Abb. 14 zeigt.



**Abb. 15:** Regressionsmodelle zwischen den im Labor gemessenen Phosphor-Gehalten und den mittels Trockensubstanz Feuchtebestimmer bestimmten Phosphor-Gehalten für (A) den Gesamtdatensatz, (B) Rindergülle ■, (C) Schweinegülle ▲ und (D) Gärreste ●

**Tab. 11:** Regressionsmodelle zur Bestimmung der Phosphor-Gehalte mittels verschiedener Vorort-Methoden (Funktionsgleichungen und Bestimmtheitsmaße).

<b>Spezifisches Gewicht (SG)</b>		
<b>Datensatz</b>	<b>Funktionsgleichung</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Gesamt	$TP = -28.632 + 28.676 * SG$	0.45
Rind-Gesamt	$TP = -10.786 + 11.118 * SG$	0.28
Bullen	$TP = -10.568 + 10.936 * SG$	0.27
Milchvieh	$TP = -10.709 + 11.018 * SG$	0.29
Schwein-Gesamt	$TP = -45.99 + 45.79 * SG$	0.69
Mastschwein	$TP = -47.841 + 47.580 * SG$	0.68
Ferkel	$TP = -43.648 + 43.489 * SG$	0.81
Sau	$TP = -45.781 + 45.619 * SG$	0.56
Gärrest	$TP = -10.962 + 11.478 * SG$	0.23
<b>Trockensubstanz Feuchtebestimmer (TSF)</b>		
<b>Datensatz</b>	<b>Funktionsgleichung</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Gesamt	$TP = 0.145 + 0.122 * TSF$	0.54
Rind-Gesamt	$TP = 0.096 + 0.079 * TSF$	0.60
Bullen	$TP = 0.039 + 0.090 * TSF$	0.67
Milchvieh	$TP = 0.144 + 0.070 * TSF$	0.54
Schwein-Gesamt	$TP = 0.020 + 0.202 * TSF$	0.86
Mastschwein	$TP = 0.012 + 0.202 * TSF$	0.87
Ferkel	$TP = 0.007 + 0.187 * TSF$	0.84
Sau	$TP = 0.027 + 0.217 * TSF$	0.79
Gärrest	$TP = 0.343 + 0.080 * TSF$	0.31

### 3.4 Bestimmung der Kalium-Gehalte

Kalium liegt in flüssigen organischen Wirtschaftsdünger im Wesentlichen als Ion in der flüssigen Phase vor. Daher ist die elektrische Leitfähigkeit, wie auch beim Ammonium, der am häufigsten in der Literatur verwendete Parameter, um Kalium-Gehalte abzuleiten. Zur analytischen Vorort-Erfassung des Kalium-Gehaltes ist bisher jedoch keine direkte Messmethode (wie bspw. die Hypochlorit-Methode für Ammonium) publiziert worden. Wie bereits erläutert bestimmt die elektrische Leitfähigkeit die „allgemeine Ionenstärke“ in der Flüssigphase der Wirtschaftsdünger. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich die Ionenverhältnisse aufgrund verschiedener Einflussfaktoren (u.a. Fütterung, Tränkewasserzulauf) sehr deutlich unterscheiden können. Für die Abschätzung der K-Gehalte in flüssigen Wirtschaftsdüngern wurden bereits diverse Modelle für verschiedene Güllen publiziert (Martínez-Suller et al. 2008; Marino et al. 2008; Suresh et al. 2009). Im Projekt MetaGülle wurde überprüft inwiefern die elektrische Leitfähigkeit geeignet ist Kalium-Gehalte in Probensätzen verschiedenster Herkünfte zu bestimmen und inwieweit Messungen mit einer ionenselektiven Kalium-Elektrode zu verlässlichen Angaben zu den K-Gehalten führen können. Ein solches direktes Messverfahren ist bisher für

die Erfassung der Kalium-Gehalte in flüssigen Wirtschaftsdüngern in der Literatur noch nicht beschrieben.

### **3.4.1 Material und Methoden**

#### **Messung der elektrischen Leitfähigkeit**

Zur Leitfähigkeitsmessung wurde ein TetraCon 325 in Kombination mit einem Cond 3110 (Xylem Analytics Germany Sales GmbH & Co. KG, Weilheim, Deutschland) eingesetzt. Für die Messung wurden 50 ml der homogenisierten Wirtschaftsdüngerprobe in eine Plastikflasche gefüllt. Die Messung wurde bei 25 °C durchgeführt. Es musste darauf geachtet werden, dass die Elektrode nicht mit der Wandung des Probenbehälters in Berührung kam.

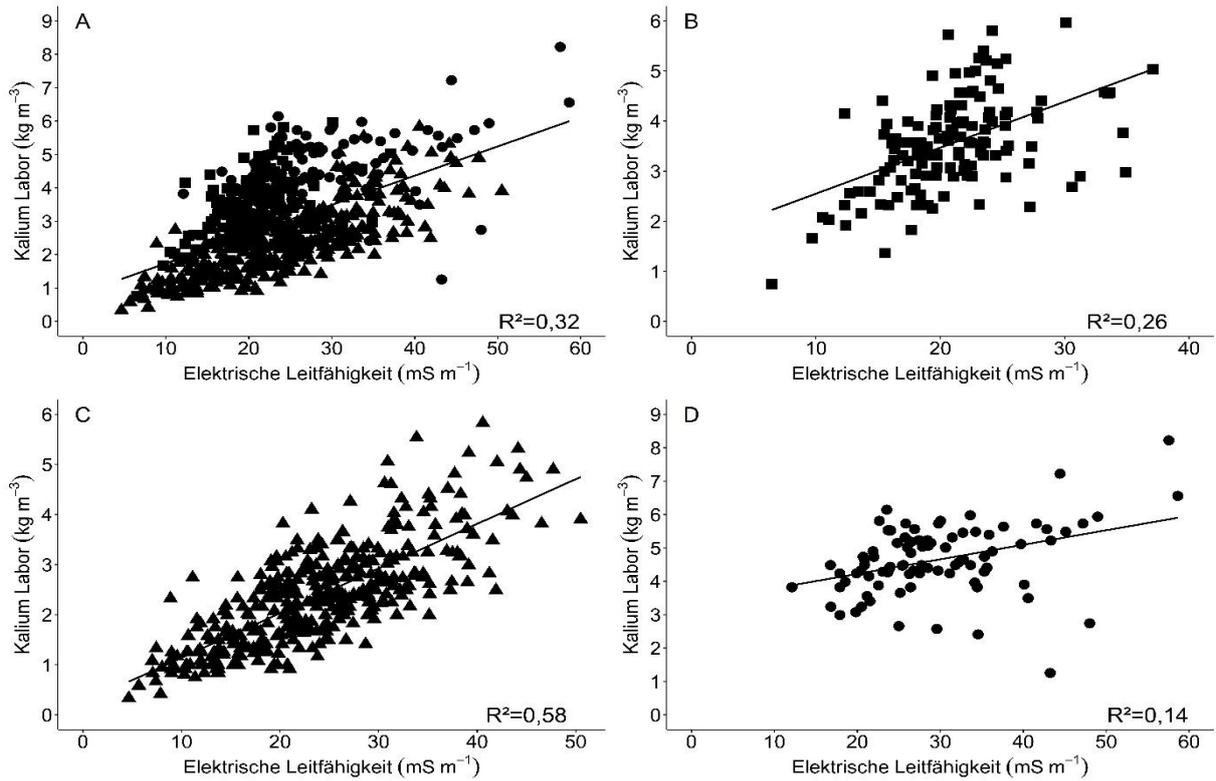
#### **Messung mit der ionenselektiven Elektrode**

Für die Kalium-Messung wurde eine DX239-K ISE ISE Halbzellelektrode in Kombination mit dem Ionenmeter Seven2Go pH/Ionenmeter S8, der Referenzelektrode pH Elektrode InLab Reference und dem Temperatursensor ATC NTC 30k Ohm (alle Mettler Toledo, Gießen, Deutschland) verwendet. Um die Ionenstärke der Flüssigphase der Probe zu erhöhen wurden 10 ml  $\text{MgSO}_4$  ( $250 \text{ mmol l}^{-1}$ ) zu 10 g Wirtschaftsdünger hinzugefügt und mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt, um den Messbereichs der Elektroden (maximal  $1 \text{ mol l}^{-1}$ ) einzuhalten. Unter stetigem Umrühren mit einem Magnetfisch wurden die Proben dann bei 25°C vermessen.

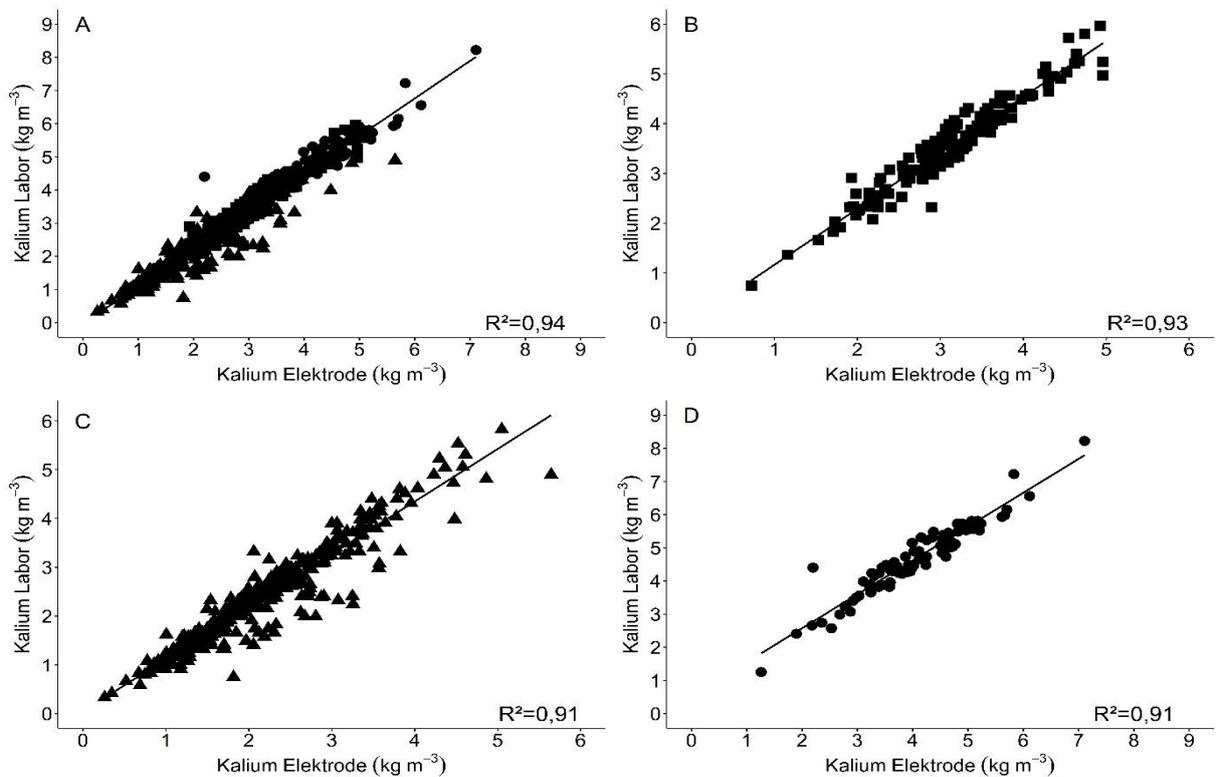
### **3.4.2 Ergebnisse und Diskussion**

Die basierend auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Modelle sind insgesamt als wenig verlässlich einzustufen (Abb. 16). Das Modell für das gesamte Probensortiment hat ein  $R^2$  von 0,32. Das Modell für die Rindergüllen hat ein noch geringes  $R^2$  von 0,26 und das Modell für die Gärreste sogar nur ein  $R^2$  von 0,14. Für das Modell für die Schweinegüllen konnte hingegen mit 0,58 ein höheres  $R^2$  als für das Gesamtmodell berechnet werden. Nach weiterer Unterteilung konnte für die Ferkelgüllen mit 0,67 wiederum ein höheres  $R^2$  als das des übergeordneten Modells für alle Schweinegüllen berechnet werden (Tab. 12).

Das Gesamtmodell basierend auf den Messungen mit der ionenselektiven Kalium-Elektrode hat mit 0,94 das höchste  $R^2$  aller Kaliummodelle. Aber auch die Bestimmtheitsmaße der Modelle der Wirtschaftsdüngertypen Rind (0,93), Schwein (0,91) und Gärrest belegen die hervorragende Güte der Modellrechnung (Abb. 17). Auch nach der weiteren Unterteilung besitzen insgesamt 8 der 9 Modelle ein  $R^2 > 0,90$ . Lediglich das Einzelmodell der Sauen hat ein  $R^2$  von nur 0,79, da einige Proben von der Elektrode überschätzt wurden (Tab. 13).



**Abb. 18:** Regressionsmodelle zwischen den im Labor gemessenen Kalium-Gehalten und den mittels elektrische Leitfähigkeit bestimmten Kalium-Gehalten für (A) den Gesamtdatensatz, (B) Rindergüllen ■, (C) Schweinegülle ▲ und (D) Gärreste ●



**Abb. 19:** Regressionsmodelle zwischen den im Labor gemessenen Kalium-Gehalten und den mittels ionenselektiver Kaliumelektrode bestimmten Kalium-Gehalten für (A) den Gesamtdatensatz, (B) Rindergüllen ■, (C) Schweinegülle ▲ und (D) Gärreste ●

**Tab. 14:** Regressionsmodelle zur Bestimmung der Gesamtstickstoff-Gehalte mittels verschiedener Vorort-Methoden (Funktionsgleichungen und Bestimmtheitsmaße).

<b>Elektrische Leitfähigkeit (EL)</b>		
<b>Datensatz</b>	<b>Funktionsgleichung</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Gesamt	$K = 0.861 + 0.088 * EL$	0.32
Rind-Gesamt	$K = 1.631 + 0.092 * EL$	0.26
Bullen	$K = 2.016 + 0.084 * EL$	0.25
Milchvieh	$K = 1.609 + 0.084 * EL$	0.21
Schwein-Gesamt	$K = 0.245 + 0.089 * EL$	0.58
Mastschwein	$K = 0.854 + 0.073 * EL$	0.43
Ferkel	$K = 0.149 + 0.090 * EL$	0.67
Sau	$K = 0.377 + 0.064 * EL$	0.46
Gärrest	$K = 3.353 + 0.044 * EL$	0.14
<b>Ionenselektive Kaliumelektrode (ISE K)</b>		
<b>Datensatz</b>	<b>Funktionsgleichung</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Gesamt	$K = -0.032 + 1.132 * ISE K$	0.94
Rind-Gesamt	$K = 0.039 + 1.125 * ISE K$	0.93
Bullen	$K = 0.092 + 1.121 * ISE K$	0.93
Milchvieh	$K = 0.076 + 1.101 * ISE K$	0.91
Schwein-Gesamt	$K = 0.043 + 1.077 * ISE K$	0.91
Mastschwein	$K = 0.179 + 1.051 * ISE K$	0.91
Ferkel	$K = -0.022 + 1.125 * ISE K$	0.92
Sau	$K = 0.306 + 0.809 * ISE K$	0.79
Gärrest	$K = 0.534 + 1.021 * ISE K$	0.91

Bezogen auf den vorliegenden Probensatz konnte die elektrische Leitfähigkeit für die Ableitung von Kalium-Gehalten nicht überzeugen. Die ermittelten R<sup>2</sup>-Werte passen zu den großen Schwankungen, die zu Bestimmtheitsmaße in der Literatur berichtet wurden (u.a. Marino et al. 2008; Provolo und Martínez-Suller 2007). Wie auch schon bei der Ableitung der Ammonium-Gehalte angemerkt wurde, sind auch für Kalium-Gehalte gute Modellanpassungen möglich. Allerdings müssten dazu auch die Probenherkünfte entsprechend eingeschränkt werden, was dann aber auch die praktische Anwendung für Landwirt\*innen einschränken würde.

Die Modellanpassungen basierend auf den Messungen mittels ionenselektiver Kalium-Elektrode zeigen (bis auf das Modell für die Sauengüllen) gute bis sehr gute Vorhersageeignungen. Durch die selektive Messung der Kalium-Ionen ist es nicht notwendig die Probenherkünfte einzuschränken. Das beste Modell wurde für den Datensatz basierend auf dem gesamten Probensortiment berechnet. Da die Proben für die K-Messung in der gleichen Art und Weise aufbereitet werden wie für die Messung mit der ionenselektiven Ammonium-Elektrode, können

diese beiden Messung ohne Zusatzaufwand miteinander kombiniert werden. Wünschenswert wäre allerdings, dass Elektroden mit einer robusteren Bauweise für den Einsatz auf landwirtschaftlichen Betrieben entwickelt werden.

## **4 SPEKTRALOPTISCHE UNTERSUCHUNGEN**

### **4.1 Spektrometerauswahl**

Das Spektrometer stellt den zentralen Bestandteil spektraloptischer Gülle- und Gärrestanalysen dar. Aus diesem Grund wurden zunächst zahlreiche Testmessungen mit den 62 Proben aus der ersten Projektphase an verschiedensten Spektrometertypen durchgeführt. Aus diesen Voruntersuchungen ergab sich, dass das ARCOptix-Spektrometer trotz gewisser Einschränkungen (u.a. teilweise nicht lineare Messfähigkeit, Probleme mit der automatische Dunkelstromkorrektur) als bestmöglichen Option für umfassende spektraloptische Messungen mit dem gesamten Probensortiment einzustufen war. Bei diesem Spektrometer handelt es sich um ein mittelpreisiges kompaktes Breitbandspektrometer für den ultravioletten, visuellen und Nahinfrarotbereich (UV-VIS-NIR). Im Einzelnen besteht das Spektrometer aus einer Kombination eines Fourier-Transformations-Spektrometers (FT-NIR) und eines Dioden-Array-Detektor-Grating-UV-VIS-Spektrometers. Es wurde insbesondere wegen seiner hohen Auflösung ( $< 5$  nm im UV-VIS-Bereich,  $8 \text{ cm}^{-1}$  im NIR-Bereich), seines großen Messbereichs (200 – 2600 nm in interpolierten 1-nm-Schritten) und seiner kurzen Messzeite ausgewählt. So konnte die Zielsetzung umgesetzt werden die mögliche Messgenauigkeit von Inhaltsstoffen in Wirtschaftsdüngern festzustellen und gleichzeitig diejenigen Wellenlängen zu identifizieren, die den größten Anteil an der Vorhersagequalität der Inhaltstoffe beitragen. Diese Wellenlängen können anschließend zur Spezifikation eines kostengünstigeren optischen Sensors genutzt werden.

Als Low-Cost Spektrometer wurden schließlich zwei Produkte der Firma InSION GmbH (Oberulm) ausgewählt: InSION VIS (dispersives Dioden-Array Spektrometer; Messbereich von 330 – 900 nm mit einer spektralen Auflösung von ca. 8 nm und einer dispersiven Auflösung von 3.5 nm pro Pixel) und InSION NT 1.7 (dispersives Dioden-Array Spektrometer; Messbereich von 900–1700 nm mit einer spektralen Auflösung von ca. 14 – 7 nm und einer dispersiven Auflösung von 8.2 nm pro Pixel).

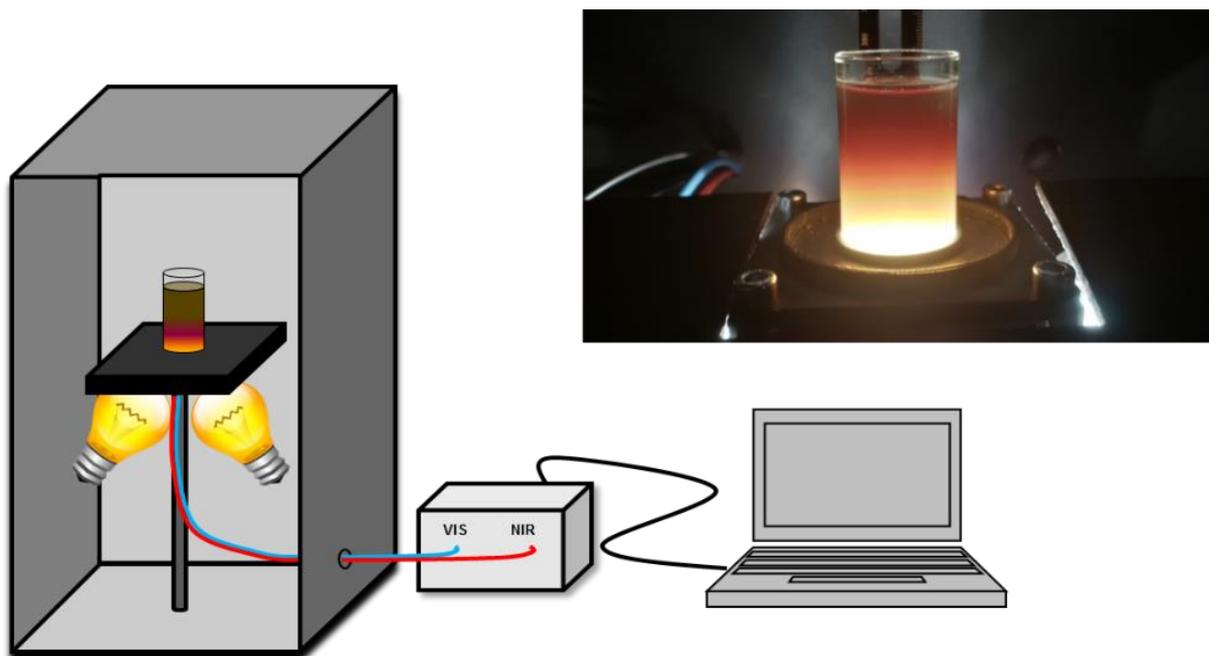
### **4.2 Rahmenbedingungen für die spektroskopischen Messungen und Überprüfung wichtiger Messparameter**

In Projektphase I wurden u.a. zahlreiche Untersuchungen zur Auswahl geeigneter Probengefäße, Lichtquellen, Reflexionsstandards, Glasfaserkabel, Messmodi sowie Messvorrichtungen

und Probenkonditionierungen durchgeführt. Die dabei erzielten bestmöglichen Messparameter wurden in Projektphase II am gesamten Probensatz angewendet.

Prinzipiell ist Saphirglas aufgrund geringerer Absorptionseigenschaften gegenüber Borosilikatglas zu bevorzugen, allerdings konnten keine geeigneten Saphirgefäße mit planarem Boden gefunden werden. Daher wurden als Probengefäße Einwegvials der Firma Metrohm AG (Herisau, Schweiz) aus Borosilikatglas für alle weiteren Messungen verwendet. Als Reflexionsstandard wurde eine Keramikfliese mit mattem Grauton verwendet, die auf die passende Größe der Probengefäße zugeschnitten wurde. Diese wurde mit einem diffusen Reflexionsstandard aus Zenith Polymer® von der Firma LakePhotonics (Uhlidingen-Mühlhofen) referenziert. Ein zertifizierter Reflexionsstandard wurde nicht im dauerhaften Messbetrieb verwendet, da er sowohl sehr teuer als auch sehr empfindlich für Verunreinigungen ist. Weiterhin hat er einen zu großen Durchmesser und passt daher nicht in die Metrohm Einwegvials.

Als Lichtquellen haben sich zwei handelsübliche Tungsten-Halogenlampen im Winkel von  $45^\circ$  zum Probengefäß als beste Beleuchtung erwiesen. Zur Weiterleitung des reflektierten Lichtes zum Spektrometer wurden zwei verschiedene Glasfaserkabel verwendet. Ein handelsübliches Glasfaserkabel für den visuellen Bereich und ein spezielles Glasfaserkabel für eine hohe Lichtdurchlässigkeit im NIR-Bereich. Als Messmodus erhielt die diffuse Reflexion den Vorzug vor der Transflexion. Als Messvorrichtung wurde ein verschließbarer, innen schwarzer ausgekleideter Messraum konstruiert, der eine Probenhalterung, einen Ventilator und die zwei Halogenlampen beinhaltet. Die beiden Glasfaserkabel führen das vom Boden der Probengefäße diffus in einem Winkel von  $45^\circ$  reflektierte Licht zum Spektrometer, welches durch einen PC bedient wird (Abb. 9).



**Abb. 9:** Aufbau des spektrooptischen Messapparates mit Messbox, Spektrometer und PC

Unmittelbar vor jeder Messung wurde der flüssige Inhalt des Probengefäßes mit einem zellulosebasierten Stäbchen gründlich homogenisiert. Ohne diese Vorbehandlung würde die Messgenauigkeit der spektraloptischen Messung rapide abnehmen. Zusätzlich wurden verschiedene Probenkonditionierungen auf ihre Wirksamkeit getestet. Dazu gehörten neben der Trocknung und Filtration auch die Zentrifugation der flüssigen Wirtschaftsdünger.

### 4.3 Chemometrische Analyse der Spektren

Die Rohspektren wurden zunächst durch Abzug des Dunkelstroms ins Verhältnis der jeweiligen Referenzspektren gesetzt und als Reflektanz (R) in % angegeben. Zusätzlich wurden die Reflektanz-Spektren in pseudo-Absorbanz-Spektren (pA; Gleichung 1) und Kubelka-Munk-Reflektanz-Spektren (KM; Gleichung 2) konvertiert.

$$pA = \log\left(\frac{1}{R}\right) \quad \text{Gleichung 1}$$

$$KM = (1 - R)^2 / (2 * R) \quad \text{Gleichung 2}$$

Für den häufig auftretenden Versatz zwischen VIS- und NIR-Spektren wurde keine mathematische Korrektur zur fließenden Verbindung der Spektren durchgeführt, da es für jede mathematische Veränderung keinen Beweis für das wahre Reflexionsvermögen der Probe im Übergangsbereich gibt. In der Literatur ist dieser nichtlineare Übergang des Spektrums zwischen zwei Spektrometern nicht ungewöhnlich und insbesondere bei Reflexionsmessungen mit Gülle oft zu finden (Malley et al. 2002; Reeves und van Kessel 2000; Saeys et al. 2005).

Zur chemometrischen Auswertung wurden mit der frei verfügbaren Programmiersoftware R umfangreiche Skripte erstellt, mit denen zahlreiche Spektrenvorbehandlungsverfahren und Regressionsverfahren zur Anwendung kamen. Dazu zählten gängige sogenannte Preprocessing Methoden wie die erste Ableitung nach Savitzky-Golay (SG1), die zweite Ableitung nach Savitzky-Golay (SG2), Multiple Scatter Correction (MSC), die standardisierte Normalverteilung (SNV), aber auch seltenere Verfahren wie die orthogonale Signalkorrektur (OSC) und zwei völlig neue innovative Verfahren, die sich an die Berechnung von Vegetationsindizes anlehnen und für die nachfolgenden Auswertungen als „Normalisierte Differenzen“ (ND) und „Simple Ratios“ (SR) bezeichnet wurden. Diese sind wie folgt definiert:

$ND = (y_i + y_j)/(y_i - y_j)$ , wobei  $i$  von 1 bis  $n$  geht und  $j$  von  $i+1$  bis  $n$ ;  $n$ =Anzahl der Spektralwerte eines Spektrums

$SR = y_i/y_j$ , wobei  $i$  von 1 bis  $n$  geht und  $j$  von  $i+1$  bis  $n$ ;  $n$ =Anzahl der Spektralwerte eines Spektrums

Zur Ermittlung der Nährstoffgehalte der Gülle wurden folgende Kalibrierverfahren bzw. Regressionsmodelle angewendet:

- Partial Least Square Regression (PLS1)
- Canonical Powered Partial Least Square Regression (CP)
- Lasso Regression (LASSO)
- Least Angle Regression (LAR)
- Random Forest Regression (RF)
- Forward Stagewise Regression (FS)
- Elastic Net Regression (Elastic)
- Ridge Regression (Ridge)

In allen vorliegenden Fällen wurden 75% der Proben zur Kalibrierung und die restlichen 25% für eine unabhängige Validierung verwendet. Für detaillierte Erläuterungen der spektralen Pre-processing Methoden und Regressionsverfahren sei auf den Zwischenbericht 2019 verwiesen.

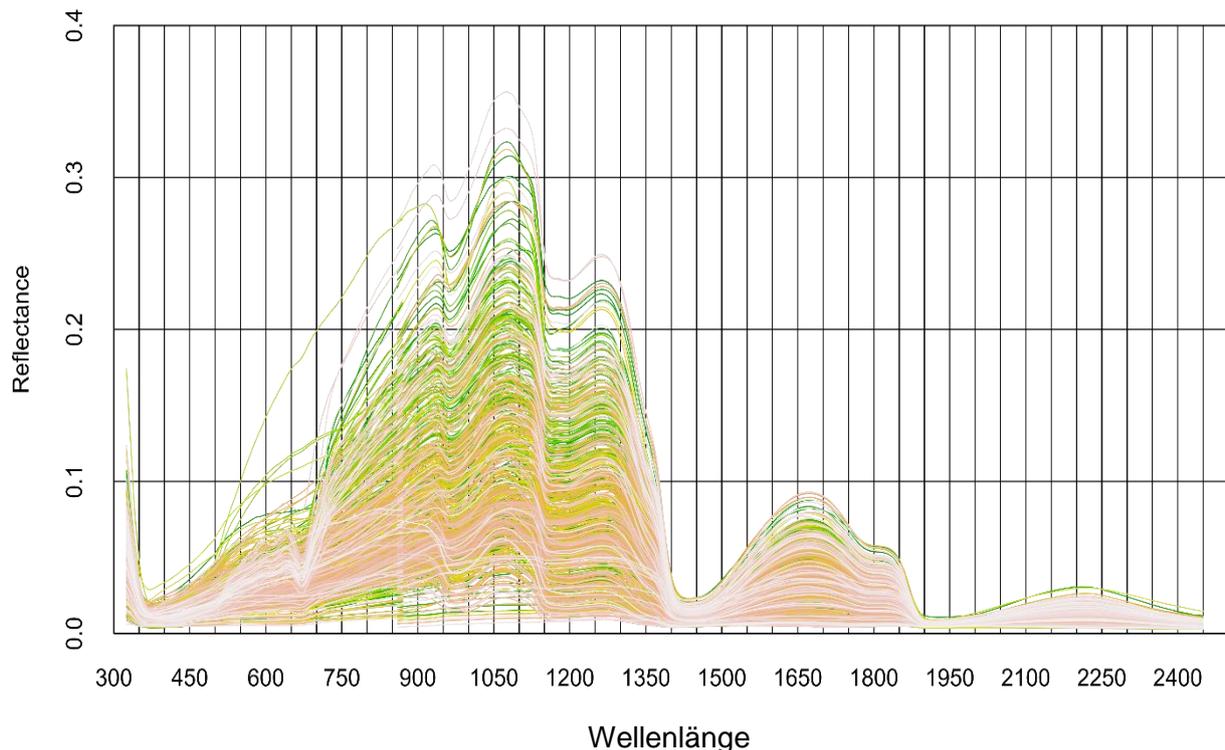
## **4.4 Ergebnisse und Diskussion**

### **4.4.1 Spektren und Ergebnisse der Modell-Validierung unbehandelter Gülle**

Die Spektren von 638 flüssigen Wirtschaftsdüngern aus Abb. 10 wurden insgesamt auf 14 Zielparameter chemometrisch analysiert. Zu den Zielparametern zählten neben Stickstoff (Gesamtstickstoff (TN) bzw. pflanzenverfügbares Ammonium (NH<sub>4</sub>-N)), Phosphor (P), Kalium (K), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Schwefel (S) weiterhin die Spurennährstoffe Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Mangan (Mn) und Bor (B) sowie der Trockensubstanzgehalte (TS) und der pH-Wert.

Von den umfangreichen Ergebnissen sind in den nachfolgenden Tabellen auszugsweise die besten erhaltenen Korrelationen für TS und die wichtigsten Makronährstoffe TN, NH<sub>4</sub>-N, P und K dargestellt. Als Gütemaß wurde in erster Linie das Bestimmtheitsmaß ( $R^2$ ) herangezogen. Ebenso wurde bei der Evaluierung der mittlere Quadratische Fehler der Vorhersage (RMSEP), der mittlere absolute Fehler (MAE), der mit dem Median normalisierte MAE ( $nMAE_{md}$ ), das

Verhältnis zwischen dem Interquartilsabstand und dem RMSEP (RPIQ), die Anzahl der verwendeten Komponenten, die Steigung und der Achsenabschnitt, der Bias und die Anzahl der Ausreißer (sowohl in der Verteilung der Response Variablen [sogenannte „r outlier“] als auch bei Abweichung zwischen berechnetem Wert und Referenzwert in der Validierungsphase [sogenannte „p outlier“]) herangezogen. Es wurden außerdem die 10 besten Preprocessing Methoden und das Regressionsverfahren für Schweinegülle, Rindergülle, Gärreste sowie eine Kombination aus diesen Klassen zusammengefasst.

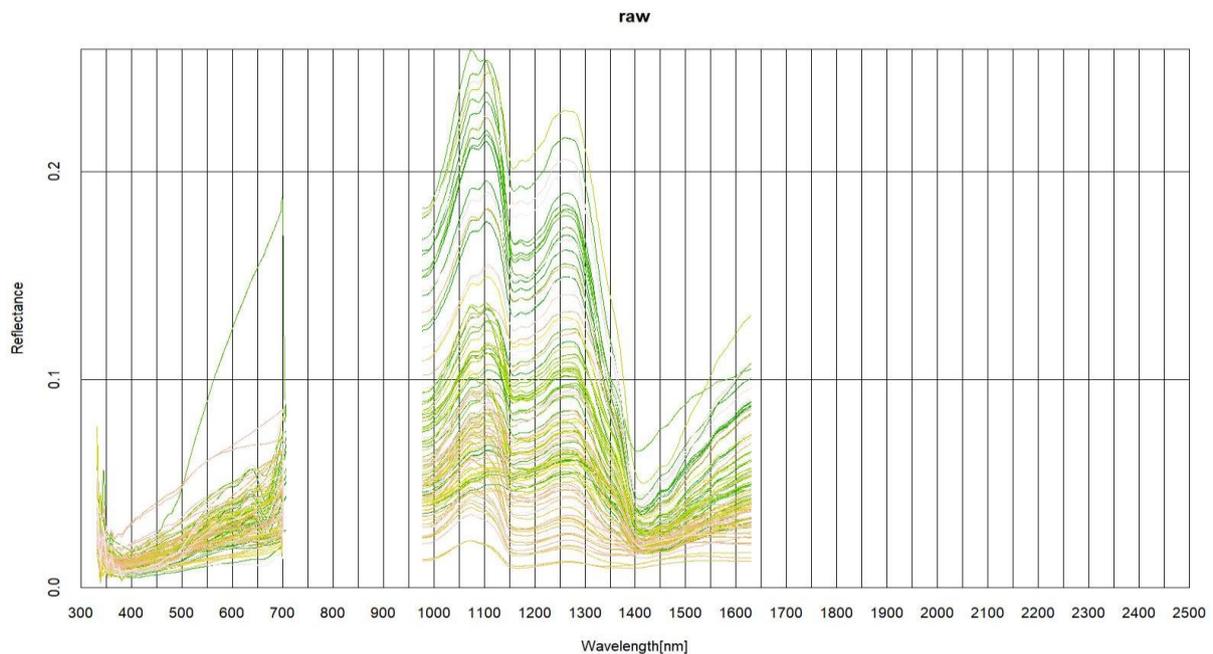


**Abb. 10:** Reflektanzen der 638 verwendeten Wirtschaftsdüngerproben

Erwartungsgemäß konnten die besten Korrelationen erzielt werden, wenn der gesamte Spektralbereich von 325 – 2450 nm bei den Berechnungen berücksichtigt wurde. In der Regel sollte eine Reduktion des Spektralbereichs zu schlechterer (oder zu maximal gleichwertiger) Vorhersagegenauigkeiten führen, da durch das Regressionsverfahren irrelevante Wellenlängen automatisch nicht in das Modell eingebunden werden. Dies konnte bei zahlreichen Modelldurchläufen mit ausgewählten Spektralbereichen bestätigt werden. Nur bei der Vorhersage von Magnesium in Gärresten führte das Entfernen irrelevanter Wellenlängen zu einer signifikant verbesserten Vorhersage mit einem  $R^2$  von 0.85 bei 975 – 1700 nm im Vergleich zu 0.72 bei 325 – 2450 nm.

Die Auswertungen ergaben weiterhin, dass bestimmte NIR-Bereiche unerlässlich für eine hohe Messgenauigkeit sind, im Gegensatz zum VIS-Bereich, der für einige Zielparameter zwar wertvolle aber nicht zwingend notwendige Informationen liefert.

Außerdem konnte gezeigt werden, dass der Bereich von 975 – 1700 nm ähnlich gute Werte für alle 14 untersuchten Zielparameter (TS, pH, TN, P, K, Mg, Ca, S, Fe, Mn, Cu, Zn und B mit Ausnahme von  $\text{NH}_4\text{-N}$ ) liefert und zwar sowohl für Schweine- und Rindergülle als auch für Gärreste. Damit wäre dieser Bereich prädestiniert für die Auswahl eines geeigneten Low-Cost-Spektrometers. Das dafür getestete Insion NT 1.7 konnte allerdings in keiner Weise überzeugen. Zum einen konnten nicht in der gesamten vom Hersteller angegebenen Bandbreite von 900 – 1700 nm korrekte Reflexionswerte gemessen werden, zum anderen zeigten sich zahlreiche kleinere sogenannte „Geisterpeaks“ (bei Wellenlängen um 1100, 1175 und 1450 nm; Abb. 11) und größere Abweichungen im Bereich niedrigerer Reflexionswerte bei ca. 1425 nm. Obwohl zusätzlich Spektren mit dem Insion VIS Spektrometer im visuellen Bereich von 330 – 700 nm hinzugefügt wurden, konnten für keinen Zielparameter annähernd so gute Korrelationen wie für das hochwertige Labor-Spektrometer mit den chemischen Referenzwerten gefunden werden.



**Abb. 11:** Reflektanzen von ca. 100 Wirtschaftsdüngern, gemessen mit den Spektrometern Insion VIS (330 – 700 nm) und Insion NT 1.7 (975 – 1630 nm). Zu sehen sind zahlreiche kleinere sogenannte „Geisterpeaks“ bei ca. 1100, 1175 und 1450 nm, deren Ursache nicht geklärt werden konnte.

Nichtsdestotrotz wird die Verwendung von Low-Cost Spektrometern im Bereich 975 – 1700 nm als potentielle Alternative für die Messung von Wirtschaftsdüngern zu den zurzeit auf dem

Markt verwendeten Spektrometern gesehen, zumal für die Detektion der breiten Obertonschwingungen relevanter Molekülbindungen von über 10 nm kein hochauflösendes Spektrometer unterhalb von 10 nm benötigt wird. Beispielsweise käme das dispersive AvaSpec Mini NIR200-1.6 von Avantes B.V. (Apeldoorn, Niederlande) mit einer Auflösung von 12 nm für weitere Tests infrage.

Für die Berechnung der Ammonium-Konzentrationen mussten durch die Reduktion auf den Bereich von 975 – 1700 nm deutliche Qualitätsverluste in der Messgenauigkeit festgestellt werden (insbesondere für Schweinegülle mit einem  $R^2$  von 0.92 auf 0.76). Hier konnten durch die Berücksichtigung des Bereichs von 1300 – 2450 nm deutlich bessere  $R^2$ -Werte berechnet werden. Dieser Bereich beinhaltet insbesondere die beiden starken Wasserabsorptionsbanden bei ca. 1450 und 1920 nm und konnte auch für die anderen Makronährstoffe und die meisten Mikronährstoffe sehr gute Ergebnisse liefern. Aus diesen Gründen ist auch dieser Bereich für Low-Cost-Spektrometer denkbar, beispielweise das Fourier-Transformationspektrometer NeoSpectra Micro der Firma NeoSpectra (Paris, Frankreich), welches für den Bereich von 1300 – 2600 nm konstruiert wurde und eine Auflösung von 16 nm besitzt. Auch das unter Mitwirkung des Fraunhofer Instituts entwickelte irSys® E MEMS MiniSpektrometer der Firma TQ-Group GmbH (Seefeld) käme mit seinen sehr flexiblen Wellenlängenbereichen für Untersuchungen an flüssigen Wirtschaftsdüngern infrage.

Bezüglich der mathematischen Modelle konnte festgestellt werden, dass die neuen Vorbehandlungsmethoden Normalisierte Differenzen (ND) und Simple Ratios (SR) für das im Rahmen des Projektes ausgewertete umfangreiche Probensortiment häufig die besten Ergebnisse geliefert haben. Es ist zu vermuten, dass dies auch für die zur Auswertung der Spektren der in Deutschland zurzeit bereits kommerziell eingesetzten NIRS-Systeme von m-u-t GmbH oder John Deere verwendeten Modelle von Bedeutung sein kann. Als die besten Regressionsmodelle haben sich PLSR, LAR und LASSO herausgestellt, allerdings konnten in einzelnen Fällen auch Random Forest oder Forward Stagewise Regression überzeugen.

Interessant war weiterhin, dass sich die Vorhersagequalität von Kalium und Mangan in Schweine- und Rindergülle sowie Gärresten durch den Bezug der chemischen Referenzwerte auf die Trockenmasse anstelle der Feuchtmasse deutlich erhöhte.

In einem innovativen Ansatz wurde außerdem festgestellt, dass sich der pH-Wert für Schweine- und Rindergülle deutlich besser vorhersagen lässt, wenn man ihn in Bezug zur Trockenmasse setzt (Anstieg der Bestimmtheitsmaße von etwa 0,7 auf 0,95). Für Gärreste konnte in einem weiteren innovativen Ansatz (Umrechnung des pH-Wertes in  $-1/\ln$  der Wasserstoffionenkonzentration) das  $R^2$  von 0,77 auf 0,84 erhöht werden.

#### 4.4.2 Ergebnisse der Modell-Validierung behandelter Gülle

Die aufwendigen Probenvorbereitungsschritte zur Separation von Flüssig- und Festphase durch Filtration oder Zentrifugation konnten in der Regel nicht zu einer relevanten Verbesserung der Messgenauigkeit beitragen. Ausnahmen gab es erstaunlicherweise für die Vorhersage von Kalium in Rindergülle, bei der durch spektrale Vermessung der Zentrifugenrückstände von über 50 Proben das Bestimmtheitsmaß deutlich von 0,61 auf 0,86 angehoben werden konnte. Auch für die Bestimmung von B war eine Zentrifugation vorteilhaft. Bei der Auswertung von 50 Schweine- und Rindergüllen konnte das  $R^2$  durch Vermessung der Zentrifugenrückstände von 0,65 auf 0,71 bzw. von 0,63 auf 0,88 verbessert werden. Auch durch Filtration von über 40 Schweinegülleproben konnte die Vorhersage von B von 0,57 auf 0,76  $R^2$  verbessert werden. Bei Mn kam es durch Zentrifugation für Rindergülle und bei Zn durch Filtration von Schweingülle zu leichten Verbesserungen. Nennenswert ist auch die Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes von Ammonium in Rindergülle von 0,91 auf 0,98 durch Zentrifugation. Das Trocknen von Rinder- und Schweinegülle konnte hingegen keine Vorteile bringen.

Trotz einzelner Verbesserungen bei der Messgenauigkeit hauptsächlich von Mikronährstoffen, rechtfertigen diese aufwendigen Probenvorbereitungsschritte nicht die (teils nur marginalen) Verbesserungen der Korrelationsergebnisse. Aus spektraloptischer Perspektive ist der Nachteil der Separation in Flüssig- und Festphase deutlich größer als der Nutzen.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass insgesamt sehr gute Korrelationen zu chemischen Referenzwerten für fast alle 14 Zielparameter sowohl für Schweinegülle ( $R^2$  von 0.87 – 0.96 bei 391 Proben) und Rindergüllen ( $R^2$  von 0.84 – 0.96 bei 155 Proben) als auch für Gärreste ( $R^2$  von 0.76 – 0.96 bei 89 Proben) hergestellt werden konnten. Die erzielten Korrelationen stimmen mit den besten publizierten Vorhersagen für die untersuchten Parameter überein. Nur für Bor konnten auch zu Projektende mit keiner Methode eine nennenswerte Vorhersagegenauigkeiten ermittelt werden.

**Tab. 5:** Übersicht zu den besten Modellergebnissen aller 14 Zielparameter. Schlechtere Werte unterhalb von 0.75  $R^2$  sind grau hinterlegt.

Zielparameter	Wirtschaftsdünger	$R^2$	+/- 95% Intervall	Ø-prozentuale Abweichung
TS	Schwein	0.962	0.98	13.9
	Rind	0.959	0.95	5.0
	Gärrest	0.802	1.75	9.6
pH	Schwein	0.954	1.42	22.6
	Rind	0.947	0.16	6.5
	Gärrest	0.844	0.00	1.2

TN	Schwein	0.913	0.94	10.7
	Rind	0.923	0.53	5.5
	Gärrest	0.916	0.63	5.3
NH <sub>4</sub> -N	Schwein	<b>0.923</b>	0.53	<b>9.2</b>
	Rind	<b>0.924</b>	0.23	<b>5.2</b>
	Gärrest	<b>0.956</b>	0.35	<b>5.7</b>
P	Schwein	0.942	0.63	19.8
	Rind	0.887	0.38	18.0
	Gärrest	0.584	0.81	16.4
K	Schwein	0.923	0.38	15.9
	Rind	0.764	0.20	13.8
	Gärrest	0.756	0.22	11.2
Mg	Schwein	0.924	0.36	24.2
	Rind	0.897	0.21	8.6
	Gärrest	0.847	0.23	9.2
Ca	Schwein	0.929	0.60	19.7
	Rind	0.594	1.47	24.5
	Gärrest	0.655	0.95	19.2
S	Schwein	0.856	0.17	24.8
	Rind	0.843	0.11	11.6
	Gärrest	0.858	0.10	9.7
Mn	Schwein	0.909	4.97	19.3
	Rind	0.934	2.88	26.2
	Gärrest	0.895	24.81	64.8
Fe	Schwein	0.943	23.80	29.8
	Rind	0.934	22.76	14.6
	Gärrest	0.936	66.18	51.4
Cu	Schwein	0.870	5.37	31.0
	Rind	0.878	1.78	16.2
	Gärrest	0.617	4.16	34.1
Zn	Schwein	0.907	15.44	24.8
	Rind	0.678	9.69	18.1
	Gärrest	0.701	13.88	23.9
B	Schwein	0.472	2.33	47.2
	Rind	0.666	1.03	22.3
	Gärrest	0.646	1.42	23.8

## 5 ENTWICKLUNG ANWENDER-APP

Für eine schnellere Umsetzung dieses Ansatzes auf landwirtschaftlichen Betrieben sollte eine Anwendung für mobile Geräte (z.B. Smartphones, Tablets) mit einfacher Benutzerführung und übersichtlichem Design entwickelt werden. Ziel war es, dass Betriebsleiter\*innen die Nährstoffkonzentrationen in flüssigen Wirtschaftsdüngern (und weitere Eigenschaften) Vorort auf dem landwirtschaftlichen Betrieb anhand von Schnelltests (s. Kap. 3) in Kombination mit statistischen Zusammenhängen aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen ableiten können. Die Softwareentwickler des Auftragnehmers iotec GmbH (Osnabrück) nutzten dazu das sogenannte "Flutter-Framework", eine innovative Cross-Plattform von Google. Auf Basis mehrerer interaktiver Workshops wurde die Benutzeroberfläche sowie die Struktur der App entworfen und eine "Surface Prototype"-Version erstellt.

Bei der Verwendung der MetaGülle-App sollen die Berechnungen mit den aktuell ermittelten Eingabewerten der jeweiligen Vorort-Methode durchgeführt werden. Daher wurden Formeln und Datentabellen (z.B. für die Auswahl von Parametern) programmiert und in den Softwarecode der App implementiert. Schließlich wurde die App internen Benutzertests unterzogen. In der finalen Version der Smartphone-App wird der/die Benutzer\*in durch verschiedene Bildschirme geführt, um bestimmte Parameter auszuwählen oder erforderliche Informationen einzugeben, um schließlich die Nährstoffkonzentrationen von Gülleproben zu berechnen (Abb. 12).

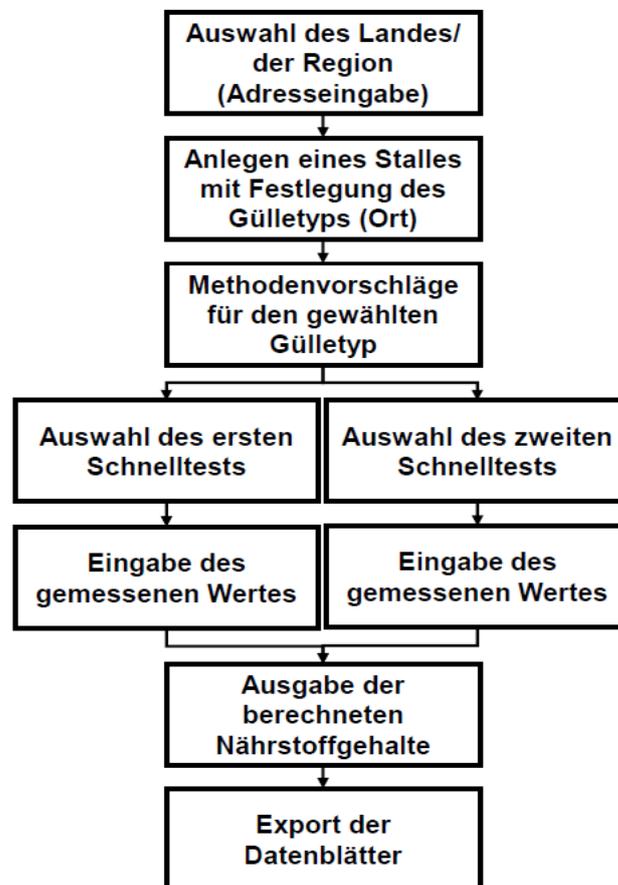


Abb. 12: Entscheidungsstruktur MetaGülle App

Da die Struktur der App prinzipiell auch eine Nutzung außerhalb Deutschlands ermöglichen sollte, muss zunächst die Adresse des Betriebes eingegeben werden. In späteren Versionen soll es möglich sein, über die Adresseingabe den bestmöglichen Datensatz für die Berechnung der Daten automatisch für bestimmte Regionen oder Standorte zu ermitteln. Entsprechende Datensätze und/oder Regressionsformeln müssen dafür in die App implementiert werden. Als nächstes wird die Gülleart festgelegt (z.B. Schwein, Rind, Gärrest). Dies geschieht über das Anlegen eines „Ortes“, womit eine Bezeichnung und Beschreibung eines Stalls oder Wirtschaftsdüngerlagers angelegt wird. Wird nun eine Abfrage durchgeführt, muss in der nächsten Maske der zuvor eingespeicherte Ort ausgewählt werden. Nun gibt die App Empfehlungen für die Auswahl von ein (oder zwei) Schnelltests (z.B. Trockenmassebestimmung + Quantofix) unter Berücksichtigung der verfügbaren Informationen über die Wirtschaftsdüngerart.



**Abb. 13:** Screenshots der MetaGülle App

Grundsätzlich soll die MetaGülle App die Ableitung der Gesamtstickstoff-, Ammonium-, Phosphor- und Kalium-Gehalte ermöglichen. Soll jedoch z.B. nur der Ammonium-Gehalt bestimmt werden, kann auch mit nur einem Test (in diesem Fall dann das Quantofix-Messverfahren) gearbeitet werden. Dann müssen die Schnelltests durchgeführt und die Messwerte eingegeben werden. Die App errechnet nun mit den implementierten Regressionsformeln die Konzentrationen der verschiedenen Inhaltsstoffe der Probe. Für die vorliegende App-Version werden die besten verfügbaren Regressions auf der Grundlage der Ergebnisse für die Gülleproben aus dem MetaGülle-Projekt für den Auswahlprozess verwendet (d.

h. je nach dem Ziel-Nährstoff können Gleichungen ausgewählt werden, die aus dem gesamten Proben-satz oder aus einem der Teilprobensätze „Rind“, „Schwein“ oder „Biogas“ abgeleitet wurden). Schließlich werden die Ergebnisse der Berechnung auf dem Speicherchip des Smartphones gespeichert. Der Export der Daten als PDF zur Dokumentation oder Archivierung ist ebenfalls möglich. Aufgrund der vielfältigen Anforderungen an IT-basierte Angebote der LWK Niedersachsen im Zusammenhang mit der Novellierung der Düngeverordnung 2017/2020 konnte eine tatsächliche Freischaltung der App über die LWK-Homepage noch nicht realisiert werden.

## **6 ÖFFENTLICHKEITSARBEIT**

Mit einer umfangreich aufgestellten Öffentlichkeitsarbeit sollten verschiedene Zielgruppen mit engen Bezügen zur landwirtschaftlichen Praxis (Landwirt\*innen, Berater\*innen), aber auch die wissenschaftlichen Community angesprochen werden. Neben wissenschaftlichen Publikationen in ausgewählten Fachzeitschriften konnte die Thematik auf ausgewählten Fachtagungen vorgestellt werden. So fanden unter anderem öffentlichkeitswirksame Projektpräsentationen durch Vorträge bei der GIL-Jahrestagung 2021, dem PhD-Day des Leibniz-Instituts für Agrartechnik sowie der VDLUFA-Tagung statt. Aufgrund der Corona bedingten Einschränkungen konnten einige Fachtagungen in den letzten 2 Jahren jedoch nicht stattfinden (z.B. VDLUFA-Kongress 2020, Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Pflanzenernährung 2021). Als Ersatz wurden die Projektergebnisse im Rahmen von Webinaren dem Fachpublikum und interessierten Landwirt\*innen vorgestellt.

Darüber hinaus wurden wichtige Ergebnisse des Projektes im Rahmen von Poster-Präsentationen auf mehreren Veranstaltungen wie dem Feldtag des ATB, dem Leibniz-internen Auditverfahren oder während eines Vororttermins einer politischen Delegation am ATB vorgestellt.

Die Thematik „Einsatz von Vorort-Methoden zur Charakterisierung von flüssigen Wirtschaftsdüngern“ wurde weiterhin in den Lehrveranstaltungen „Pflanzenernährung und Düngung“, „Düngebedarfsprognose“ sowie „Organische Düngung“ den Studierenden im Studiengang „Landwirtschaft“ an der Hochschule Osnabrück im Rahmen von Vorlesungen und Praktika vorgestellt. Zusätzlich werden auch über das Projektende hinaus weitere Möglichkeiten genutzt, die erzielten Ergebnisse öffentlichkeitswirksam dem Fachpublikum vorzustellen, z.B. durch Vorstellung des Meta-Gülle Projekts beim Potsdamer Tag der Wissenschaften.

Aufgrund der umfangreichen Erfahrungen im Themengebiet „Charakterisierung von flüssigen organischen Wirtschaftsdüngern“ konnte sich die Arbeitsgruppe Olf in einem Konsortium mit den Landwirtschaftlichen Lehranstalten Triesdorf, der Bayerischen Landesanstalt für Landwirtschaft und der LUFA Nord-West erfolgreich mit dem Projekt „Entwicklung und Validierung ei-

nes Qualitätssicherungssystem für mobile NIRS-Systeme zur Erfassung von Nährstoffkonzentrationen in flüssigen Wirtschaftsdüngern“ (Laufzeit 11/2020 – 10/2023) für eine vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft verantwortete Förderlinie bewerben.

Aufbauend auf den Ergebnissen des Projektes wurde ein Nachfolgeprojekt konzipiert. Der Antrag „Analyse von Nährstoffen in flüssigen Wirtschaftsdüngern mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie und Röntgenfluoreszenzanalyse (InsightSlurry)“ wird nach einer gründlichen Überarbeitung unter stärkerer Fokussierung auf grundlegende Aspekte des Einsatzes von alternativen Messtechnologien zur Charakterisierung von Wirtschaftsdüngerproben erneut bei der DFG eingereicht. Im Fokus der geplanten Arbeiten steht der Einsatz der Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) und der laserinduzierten Plasmaspektroskopie (LIBS) zur direkten Erfassung von Elementgehalten. Auch im Leibniz-internen Projektwettbewerb wurden Erkenntnisse des MetaGülle-Projektes in einem Kreislaufkonzept integriert und ein entsprechender Förderantrag mit dem Titel „Precision Agriculture for a Circular Bioeconomy: Towards a demand-oriented N and P fertilization with liquid organic manures using sensors and dynamic modeling (PrAgCirc)“ unter Federführung der ATB-Arbeitsgruppe von S. Vogel und Mitwirkung der AG Olf der Hochschule Osnabrück eingereicht um weitere Forschung bzgl. optischer Spektroskopie von Wirtschaftsdüngern betreiben zu können.

Zurzeit befinden sich 2 wissenschaftliche Artikel im Review-Prozess und weitere Veröffentlichungen, über die Projektlaufzeit hinaus, sind geplant.

### **Projektrelevante Publikationen**

Hoffmann, A., F. Lichti, H.-W. Olf, P. Tillmann, K. Severin und T. Rest (2019): Die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) zur Untersuchung von Gülle und Gärresten. Standpunkt des Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e.V. (VDLUFA), Speyer.

Horf, M., Gebbers, R., Vogel, S., Ostermann, M., Piepel, M.-F., Olf, H.-W. (2021a): Determination of nutrients in liquid manures and biogas digestates by portable energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. *Sensors* 21, 3892. DOI: 10.3390/s21113892.

Horf, M., Gebbers, R., Piepel, M.-F., Olf, H.-W. (2021): Schnelle Nährstoffanalyse von Gülle und Gärresten mittels diffuser Reflexions-Spektroskopie. In A. Meyer-Aurich et al.: Informations- und Kommunikationstechnologien in kritischen Zeiten, *Lecture Notes in Informatics (LNI)*, Gesellschaft für Informatik, Bonn 2021, 151-156.

Horf, M., Vogel, S., Drücker, H., Gebbers, R., Olf, H.-W. (2022): Optical spectrometry to determine nutrient concentrations and other physicochemical parameters in liquid organic manures: A review. *Agronomy* 12, 514. DOI: 10.3390/agronomy12020514.

- Horf, M., Vogel, S., Gebbers, R., Piepel, M.-F., Olf, H.-W. (2022): Determination of nutrients, dry matter, and pH-value in liquid organic manures using visual and near infrared spectrometry (Manuskript in Vorbereitung)
- Olf, H.-W. und M. Piepel (2019): Gülletests für den Praxiseinsatz. Allgäuer Bauernblatt 17/2019, 32-33.
- Piepel, M.-F., Dittert, K., Olf, H.-W. (2022a): Evaluation of physicochemical on-farm quick tests for estimating nutrient concentrations in pig slurry and development of an application for mobile devices. Agronomy (Manuskript eingereicht).
- Piepel, M.-F., Dittert, K., Olf, H.-W. (2022b): Ion-selective electrodes for quick on-farm determination of ammonium and potassium concentrations in pig slurry. Journal of Plant Nutrition and Soil Science (Manuskript im Review-Prozess).
- Piepel, M., J. Efker und H.-W. Olf (2019): Gülletests im Vergleich. Top Agrar Ratgeber Wirtschaftsdünger, 124-125.
- Piepel, M., J. Efker und H.-W. Olf (2019): Gülletests im Vergleich. Top Agrar 2/2019, 68-69.

## 7 FAZIT

Im Verlauf des Projektes MetaGülle konnte ein sehr umfangreiches Probensortiment an flüssigen Wirtschaftsdüngern aus Nord-Westdeutschland zusammengestellt werden. Diese Region ist durch intensive Tierhaltung aller relevanten Tierarten (Geflügel-, Rinder- und Schweinehaltung mit unterschiedlichsten Intensivierungsstufen) und umfangreiche Biogasproduktion gekennzeichnet. Über die laboranalytische Untersuchung dieser Proben wurde nachgewiesen, dass die Schwankungsbreite verschiedenster Parameter zur Charakterisierung von flüssigen Wirtschaftsdüngern (u.a. pH, TS-Gehalt, Nährstoffkonzentrationen) unter Praxisbedingungen enorm ist. Dies belegt eindrücklich, dass die Betriebsleiter\*innen vor dem Einsatz dieser werthaltigen organischen Dünger unbedingt verlässliche Daten über die zur Ausbringung (oder zur Abgabe) aktuell vorgesehene Charge benötigen. Nur so kann sichergestellt werden, dass es zu keiner Unter- oder Überdüngung mit umweltrelevanten Nährstoffen wie insbesondere Stickstoff und Phosphor kommt.

Mehrere der im Projekt MetaGülle geprüften sogenannten Vorort-Methoden können für den Einsatz auf landwirtschaftlichen Betrieben als prinzipiell geeignet eingestuft werden. Wichtigstes Kriterium ist dabei eine hinreichend gute Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis der Vorort-Methode und der Laboruntersuchung. Dies konnte für die ausgewählten Methoden anhand der ermittelten hohen bis sehr hohen Korrelationskoeffizienten gezeigt werden. Dabei

sollte auch beachtet werden, dass dieser Zusammenhang zwischen Vorort-Methode und Labor möglichst über verschiedenste Probenherkünfte (u.a. Tierart, -haltungsform, Fütterungsstrategie) besteht. Eindeutig zu empfehlen ist das Schnelltestverfahren Quantofix zur Bestimmung der Ammonium-Gehalte in flüssigen Wirtschaftsdüngern. Das Gerät ist äußerst robust, sehr einfach in der Bedienung und liefert für alle Güllearten sehr verlässliche Angaben zum Ammonium-Gehalt. Dies ist von besonderer Bedeutung, da Ammonium der wichtigste Nährstoff zur Ableitung der Gülle-Applikationsmenge ist. Die auf Elektroden-Messungen beruhenden Methoden liefern ebenfalls sehr gute Übereinstimmungen zu Laborwerten, sind einfach im Handling, aber die zurzeit am Markt verfügbaren Messelektroden sind für den Einsatz auf landwirtschaftlichen Betrieben noch nicht robust genug. Hier wäre es notwendig, dass sich die Hersteller solcher Messelektroden diesem Thema annehmen.

Die unter Laborbedingungen durchgeführten spektroskopischen Messungen haben sehr deutlich die besonderen Schwierigkeiten bei der Untersuchung von flüssigen Wirtschaftsdüngern mittels Vis-NIR-Sensoren aufgezeigt. Zum einen ist der sehr hohe Wassergehalt als problematisch einzustufen, da die  $H_2O$ -Molekülschwingungen zu einem großen Hintergrundrauschen führen. Weiterhin stellt die Inhomogenität von flüssigen Wirtschaftsdüngern eine Herausforderung dar, da die geringe Eindringtiefe von Strahlen im Vis-NIR-Bereich dann zu einer nicht repräsentativen Reflexion führen könnte.

Im gewählten Mess-Setup am ATB konnte dies durch entsprechende Probenvorbereitungsschritte minimiert werden. Darüber hinaus wurden weitere Störfaktoren (u.a. Temperatur, weitere Lichtquellen, Vibrationen) weitgehend ausgeschlossen und somit konnten insgesamt sehr gute Korrelationen zu den Zielparametern hergestellt und aus den umfangreichen spektralen Daten signifikante Wellenlängenbereiche identifiziert werden. Auf den erhobenen Datensatz wurden darüber hinaus neue chemometrische Auswertemethoden angewendet, die zu einer optimierten Interpretation der Spektren beigetragen haben. Aufgrund der erzielten Ergebnisse sind weitere Versuche mit Low-Cost Vis-NIR-Spektrometern wünschenswert.

Durch die Verwendung der MetaGülle App kann die Berechnung der Nährstoffgehalte in flüssigen Wirtschaftsdüngern jeweils mit den aktuell ermittelten Eingabewerten der Vorort-Methode(n) durchgeführt und basierend auf den hinterlegten Korrelationsgleichungen auch weitere Parameter berechnet werden. Dies ermöglicht allen Beteiligten an der Nutzungskette von flüssigen Wirtschaftsdüngern eine verlässliche Beurteilung der wertgebenden Inhaltsstoffe und damit schlussendlich auch einen pflanzenbaulich optimierten und umweltgerechten Einsatz.

## 8 LITERATURVERZEICHNIS

Chescheir, G. M., Westerman, P. W., Safley, L. M. (1985): Rapid methods for determining nutrients in livestock manures. *Transactions of the ASAE* 28, 1817–1824. DOI: 10.13031/2013.32525.

Malley, D. F., Yesmin, L., Eilers, R. G. (2002): Rapid analysis of hog manure and manure-amended soils using near-infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* 66, 1677–1686. DOI: 10.2136/sssaj2002.1677.

Marino, P., de Ferrari, G., Bechini, L. (2008): Description of a sample of liquid dairy manures and relationships between analytical variables. *Biosystems Engineering* 100, 256–265. DOI: 10.1016/j.bio-systemseng.2008.02.012.

Martínez-Suller, L., Azzellino, A., Provolo, G. (2008): Analysis of livestock slurries from farms across Northern Italy: Relationship between indicators and nutrient content. *Biosystems Engineering* 99, 540–552. DOI: 10.1016/j.biosystemseng.2007.12.002.

Moral, R., Perez-Murcia, M. D., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Paredes, C. (2005): Estimation of nutrient values of pig slurries in Southeast Spain using easily determined properties. *Waste management* 25, 719–725. DOI: 10.1016/j.wasman.2004.09.010.

Piccinini, Sergio, Bortone, Giuseppe (1991): The fertilizer value of agricultural manure: Simple rapid methods of assessment. *Journal of Agricultural Engineering Research* 49, 197–208. DOI: 10.1016/0021-8634(91)80039-H.

Provolo, G., Martínez-Suller, L. (2007): In situ determination of slurry nutrient content by electrical conductivity. *Bioresource Technology* 98, 3235–3242. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.07.018.

Reeves, J. B., van Kessel, J. S. (2000): Near-infrared spectroscopic determination of carbon, total nitrogen, and ammonium-N in dairy manures. *Journal of Dairy Science* 83, 1829–1836. DOI: 10.3168/jds.S0022-0302(00)75053-3.

Saeys, W., Xing, J., Baerdemaeker, J. de, Ramon, H. (2005): Comparison of transfectance and reflectance to analyse hog manures. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 13, 99–107. DOI: 10.1255/jnirs.462.

Singh, A., Bicudo, J. R. (2005): Dairy manure nutrient analysis using quick tests. *Environmental Technology* 26, 471–478. DOI: 10.1080/09593332608618541.

Suresh, A., Choi, H. L., Oh, D. I., Moon, O. K. (2009): Prediction of the nutrients value and biochemical characteristics of swine slurry by measurement of EC-electrical conductivity. *Bioresource Technology* 100, 4683–4689. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.05.006.

Tunney, H. (1979): Dry matter, specific gravity and nutrient relationships of cattle and pig slurry. Engineering problems with effluents from livestock (Hrsg. J. C. Hawkins), 430–447. EEC, Luxembourg.

van Kessel, J. S., Reeves, J. B. (2000): On-farm quick tests for estimating nitrogen in dairy manure. *Journal of Dairy Science* 83, 1837–1844. DOI: 10.3168/jds.S0022-0302(00)75054-5.

Williams, J. R., Chambers, B. J., Smith, K. A., Brookman, S., Chadwick, D., Pain, B. F. (1996): The development of user friendly systems for on-farm estimation of the available nitrogen content in solid manures and slurries. MAFF Open Contract CSA 2849. ADAS and IGER, UK.

Yagüe, M. R., Quílez, D. (2012): On-farm measurement of electrical conductivity for the estimation of ammonium nitrogen concentration in pig slurry. *Journal of Environmental Quality* 41, 893–900. DOI: 10.2134/jeq2011.0352.

Yang, Z., Han, L. J., LI, Q., PIAO, X. (2006): Estimating nutrient contents of pig slurries rapidly by measurement of physical and chemical properties. *Journal of Agricultural Science* 144, 261–267. DOI: 10.1017/S0021859606006095.

Zhu, J., Zhang, Z., Ndegwa, P. M. (2003): Using a soil hydrometer to measure the nitrogen and phosphorus contents in pig slurries. *Biosystems Engineering* 85, 121–128. DOI: 10.1016/S1537-5110(03)00033-3.