

# Kontinuierliche Analyse von Schweinegülle mit Nahinfrarotspektroskopie (NIR)

Die Nahinfrarotspektroskopie (NIR) ist ein Messverfahren, das als chemometrische Methode ohne aufwändige Probenvorbehandlung eine schnelle und zeitnahe Analyse der Gülle ermöglicht. Eine sofort verfügbare Kenntnis spezifischer Inhaltsstoffe und Eigenschaften von Gülle ist vorteilhaft, sei es zur Aussage über die Verwertung des Futterproteins, zur Optimierung der Fütterung, zur Prozesssteuerung bei der Biogastechnik sowie zur Überwachung und Bilanzierung von Stoffströmen. Die Anforderungen an das Messpersonal sind gering. Die Messungen werden ohne Zusatz von Chemikalien durchgeführt und so hohe Personal-, Material- und Entsorgungskosten gespart.

Gülle ist ein Gemisch aus Kot, Harn, Futterresten und Wasser. Zusammensetzung und Menge sind von Tierart, Tieralter, Fütterung sowie betriebsspezifischen Gegebenheiten abhängig. Es handelt sich also um eine Suspension, deren flüssige Phase mit spektroskopischen Methoden über Messung der Transmission und deren feste Phase über Messung der Reflexion erfasst werden kann [1]. In dem hier vorgestellten Messverfahren wird die so genannte Mixtransmission oder Transflexion (Transmission bei teilweiser Reflexion) angewandt. Daraus ergeben sich spezifische Anforderungen an die dem Spektrometer vorgesetzte Messzelle.

Am Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik der Universität Kiel wurde eine für Gülle geeignete Durchflussmesszelle entwickelt und am Beispiel von Schweinegülle überprüft. Die Besonderheit dieser Messzelle liegt in der geringen Schichtdicke der zu messenden Probe von 3 mm, mit einer dem Spektrometermesskopf gegenüber liegenden Keramikscheibe, die den transmittiven Anteil der eingestrahelten Energie zu 100% reflektiert. Bild 1 zeigt den Aufbau der Messzelle. Die durch die Messzelle fließende Gülleprobe wird mit dem Nahinfrarotlicht bestrahlt. Ein Teil der NIR-Strahlung trifft auf Partikel der Probe, wird dort

teilweise absorbiert und teilweise von den Partikeln diffus reflektiert und wird durch Detektoren des Spektrometers erfasst. So werden die Feststoffe in der Gülle analysiert. Ein weiterer Teil der Strahlung geht an den Partikeln der Gülle vorbei und wird in der flüssigen Phase partiell absorbiert. Der Anteil, der die Probe dennoch passiert, trifft auf die Keramikscheibe, wird dort vollständig reflektiert, passiert die Probe auf dem Rückweg ein zweites Mal und wird dann wie die diffuse Reflexion an den Partikeln aufgezeichnet. Daraus ergibt sich die Einschränkung in der Schichtdicke, da in der Transmissionsmessung der Weg der Strahlung durch das zu messende Medium relevant ist [2]. Auf diese Art und Weise lassen sich jedoch durch Transflexion die flüssige und feste Phase der Gülle in einer Messung erfassen.

## NIRS-Durchflussprototyp

Bild 2 zeigt die gesamte Messvorrichtung für die NIR-Erfassung von Gülle, bestehend aus Dioden-Array-Spektrometer (Zeiss CORONA 45 NIR), Messzelle, Pumpe, Probeflaschenhalterung (11 Proben), Ventile, Stromversorgung und einem Messrechner. Die Impellerpumpe fördert die Gülle mit

M. Agr. Sc. Michail Dolud ist Doktorand am Institut für Landwirtschaftliche Verfahrenstechnik der CAU Kiel, Max-Eyth-Straße 6, 24098 Kiel; e-mail: mdolud@lv.uni-kiel.de  
Die vorgestellte Arbeit entstand im Rahmen des BMBF-Projektes FKZ 0330154 (Projektleitung: Prof. Dr. Thomas Hügler)

## Schlüsselwörter

Online-Gülleanalyse, Nahinfrarotspektroskopie (NIR), Transflexion, Durchflussmessverfahren

## Keywords

Online-liquid-manure-analysis, near-Infrared-spectroscopy (NIRS), transflexion, through-flow measuring method

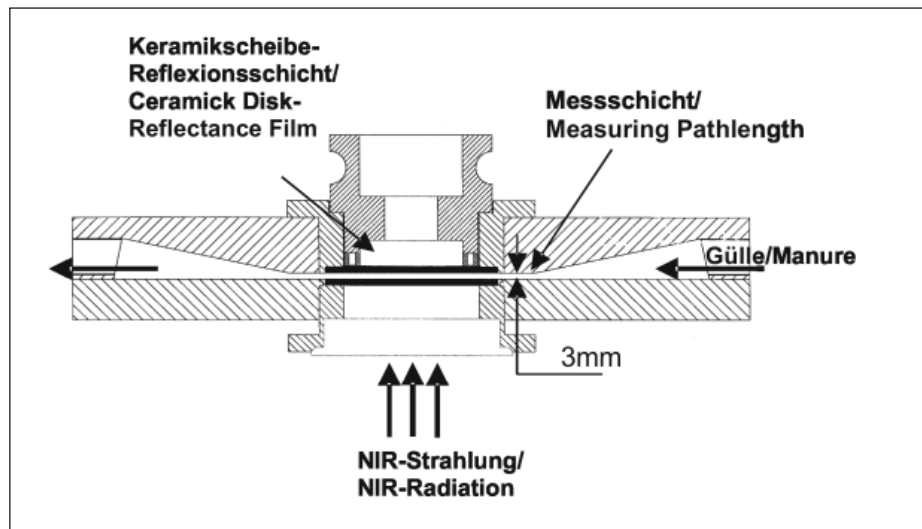


Bild 1: Schematische Darstellung der Messzelle

Fig. 1: Schematic presentation of measuring cell

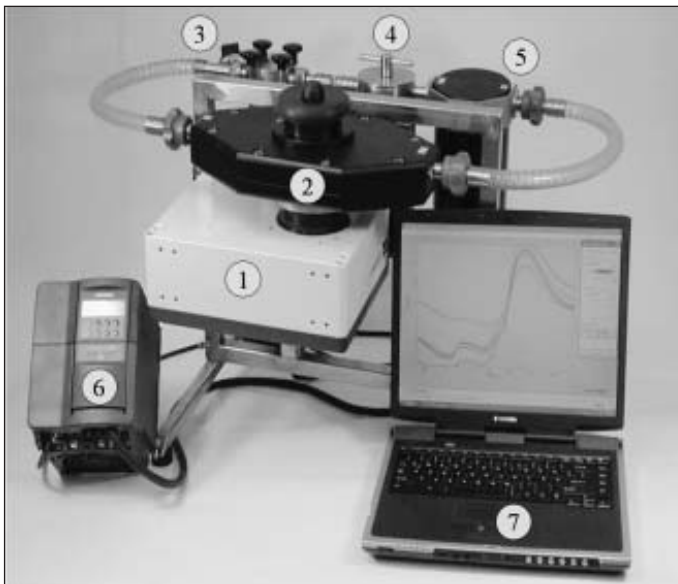


Bild 2: NIR-Messvorrichtung: NIR-Spektrometer ZEISS-CORONA 45 (1), Messzelle (2), Pumpe (3), Ventile (4), Probeflaschenhalterung (1) Proben (5), Stromversorgung (6) und einem Messrechner (7)

Fig. 2: NIR measuring system: NIR-Spectrometer ZEISS-CORONA 45 (1), measuring cell (2), electric pump (3), multi way valve (4), sample compartment unit (1) sample (5), frequency inverter (6) and PC (7)

konstanter Geschwindigkeit im Systemkreislauf und sorgt für ein homogenes Durchfließen in der Messzelle. Das Spektrometer scannt die durch die Messzelle fließende Gülle und liefert Spektraldaten an den Messrechner. Über Wasser- und Druckluftventile kann das System zwischen den Messungen unterschiedlicher Proben gereinigt und getrocknet werden.

Eine erste Kalibrierung wurde an 25 Gülleproben (Mastschweine, Ferkel und Sauen) vorgenommen (Bild 3). Im Gegensatz zur statischen Messung ist mit der hier realisierten Durchflussmessung die Bestimmung größerer Probevolumina möglich. Dies erhöht die Repräsentativität der Messung. Durch das permanente Umpumpen ist auch jederzeit die Homogenität der Probe gewahrt. Die Integrationszeit einer einzelnen Messung liegt unter 1 s, so dass während eines Durchlaufs mehrere hundert spektrale Scans aufgenommen werden. Diese werden gemittelt und daraus der Gehalt an interessierenden Analyten geschätzt. Voraussetzung für die Schätzung ist jedoch, dass vorher für die zu untersuchende Substanzklasse und die zu schätzenden Analyten auf Basis von Referenzanalysen im Labor entsprechende Kalibrationen vorliegen.

Die Kalibration der Spektral- mit den Labordaten erfolgt mit multivariaten statistischen Methoden über die Hauptkomponentenanalyse PCA (principal component analysis) und PLS (partial least squares regression). Die Güte der Kalibrierfunktion wurde über eine Kreuzvalidierung geschätzt. Die Bestimmtheitsmaße ( $R^2$ ) lagen für die untersuchten Analyten Gesamtstickstoff, Ammoniumstickstoff, Trockenmasse und pH bei 0,96, 0,98, 0,94 und 0,95 (Bild 3).

Derzeit wird das NIRS-Durchflusssystem in einem Schweinemastbetrieb zur Untersuchung von Gülle eingesetzt. Die Genauigkeit der Schätzung ist hier sogar noch

besser als in den Vorversuchen mit unterschiedlichen Gülleproben. Dies vor allem dadurch, dass hier die Gülle wesentlich einheitlicher ist als bei den Proben aus der Voruntersuchung mit unterschiedlichen Gülletypen aus mehreren Ställen mit verschiedenen Futtergrundlagen.

#### Fazit

Ziel dieser Untersuchung war es, die NIR-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung von Inhaltsstoffen der Gülle einzusetzen.

zen. Es zeigte sich, dass die entwickelte NIR-Methode zur Analyse von Schweinegülle eingesetzt werden kann. Im Vergleich zur konventionellen Laboranalyse liegen ihre Vorteile vor allem in der Schnelligkeit, der hohen Messdichte und der sofortigen Verfügbarkeit der Ergebnisse. Die gesamte Messvorrichtung zur Durchflussmessung von Gülle mit NIRS hat sich als zuverlässig und robust gezeigt. Grundsätzlich besteht auch die Möglichkeit der Online-Nutzung des Systems zum Beispiel als Bypassverfahren zur kontinuierlichen Messung/Steuerung innerhalb eines Prozesses.

#### Literatur

Bücher sind mit • gezeichnet

- [1] • Donald, J. D. and D. D. Kevin: The Physics of Near-Infrared Scattering. In P. Williams and K. Norris: Near-Infrared Technology. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota/USA, 2001
- [2] Malley, D. F., L. Yesmin and R.G. Eilers: Rapid Analysis of Hog Manure and Manure-amended Soils Using Near-infrared Spectroscopy. Soil Sci. Soc. J. 66 (2002), pp.1677-1686

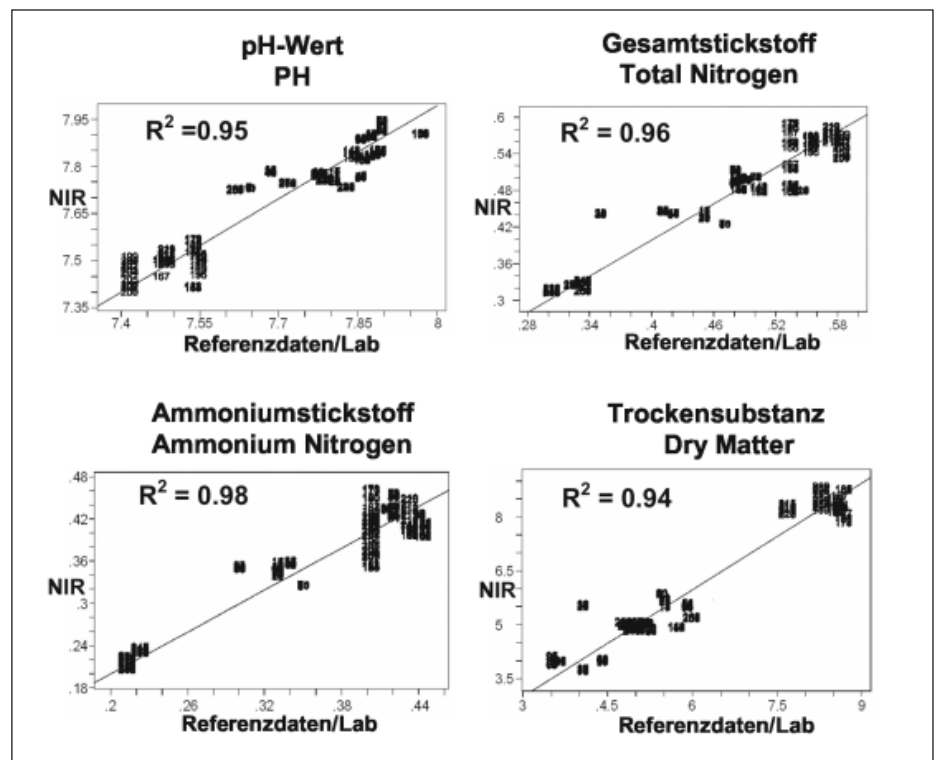


Bild 3: Lineare Regression des pH-Wertes, Gesamtstickstoffs, Ammoniumstickstoffs und der Trockensubstanz (n=25)

Fig. 3: Linear regression for pH, total nitrogen, ammonium nitrogen and dry matter (n=25)