

## Schnelle Nährstoffanalyse von Gülle und Gärresten mittels diffuser Reflexions-Spektroskopie

Michael Horf<sup>1</sup>, Robin Gebbers<sup>1</sup>, Max-Frederik Piepel<sup>2</sup> und Hans-Werner Olf<sup>2</sup> 

**Abstract:** Zur Vermeidung von Umweltbelastungen (u. a. Nitrat im Grundwasser) müssen dem Landwirt entsprechend der Düngeverordnung zumindest Angaben zu den Gehalten an Stickstoff und Phosphor vorliegen. Eine chemische Analyse mit konventionellen Methoden wird aber von Landwirten aufgrund der damit verbundenen Kosten und dem zeitlichen Aufwand selten in Anspruch genommen. Eine Alternative könnte die in-situ-Messung der Nährstoffe mit einem optischen Spektrometer im visuellen und Nahinfrarotbereich (Vis-NIR) sein. Ziel dieser Untersuchung war es, das Optimierungspotenzial bei der Wahl des Versuchsaufbaus, der Spektrenvorverarbeitung, des Regressionsalgorithmus sowie des Spektralbereichs auszuloten, um sowohl Makro- als auch Mikronährstoffe in flüssigen Wirtschaftsdüngern präzise zu bestimmen. Die Untersuchung von 62 Gülle- und Gärrestproben zeigte, dass durch eine kombinierte Optimierung von Versuchsaufbau und numerischer Methoden sehr gute Schätzungen für die Nährstoffgehalte erzielbar sind. Für die Trockensubstanz und Makronährstoffe betragen die Modellgütwerte 0,91 bis 0,94  $R^2$ . Für viele Mikronährstoffe wurden Modellgütwerte von 0,70 bis 0,87  $R^2$  erreicht.

**Keywords:** optische Spektroskopie, Vis-NIR, Wirtschaftsdünger, Chemometrie, PLSR

### 1 Einleitung

Um den Anforderungen einer effizienten und nachhaltigen Düngerapplikation gerecht zu werden, müssen dem Landwirt auch die mittels organischer Düngemittel aufgebrauchten Nährstoffe so genau wie möglich bekannt sein. Zum einen ist dabei eine ausreichende Pflanzenversorgung für optimalen Ertrag erstrebenswert, zum anderen müssen die Vorschriften der Düngeverordnung eingehalten werden, um so einen umweltbelastenden und gesundheitsgefährdenden Austrag von Nitrat und Phosphat in Oberflächengewässer, Grundwasser und Trinkwasser zu vermeiden. Ebenso wichtig ist die Kenntnis über die Nährstoffgehalte bei der Abgabe von überschüssigem Wirtschaftsdünger. Eine chemische Analyse mit konventionellen Labormethoden wird von Landwirten aufgrund der damit verbundenen Kosten und dem zeitlichen Aufwand selten in Anspruch genommen. Die alternative Verwendung von tabellierten Faustzahlen gibt die tatsächliche Variabilität der Nährstoffe jedoch nur unzureichend wieder, weil diese von zahlreichen Faktoren (u. a.

---

<sup>1</sup> Leibniz-Institut für Agrartechnik und Bioökonomie (ATB), Abteilung Technik im Pflanzenbau, Max-Eyth-Allee 100, 14469 Potsdam, mhorf@atb-potsdam.de, rgebbers@atb-potsdam.de

<sup>2</sup> Hochschule Osnabrück, Fachgebiet Pflanzenernährung und Pflanzenbau, Am Krümpel 31, 49090 Osnabrück, m.piepel@hs-osnabrueck.de, h-w.olfs@hs-osnabrueck.de,  <https://orcid.org/0000-0001-6046-2803>

Fütterungskonzepte, Stallhaltungsformen oder Gärungsverfahren in Biogasanlagen) beeinflusst werden [RV19].

Aus diesen Gründen ist die optische Spektroskopie als alternatives Messverfahren in den Fokus gerückt, da es sehr schnell und bei großen Probenzahlen auch kostengünstig arbeitet. Die spektroskopische Analyse von Stoffen im visuellen (Vis) und Nahinfrarotbereich (NIR) ist nicht neu. Im Agrarbereich werden per Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) routinemäßig u.a. Inhaltsstoffe von Ernteprodukten oder Futtermitteln im Labor bestimmt. Praxisreife Systeme zur Online-Analyse am Gülletankwagen kamen in den letzten Jahren vermehrt auf den Markt. Gemessen werden mit diesen integrierten NIR-Spektrometern die Makronährstoffe Stickstoff, Phosphor und Kalium sowie die Trockenmasse als physikalischer Parameter in Schweine- und Rindergülle sowie in Gärresten [RV19]. Diese Online-Systeme sind jedoch an Gülletankwagen oder Güllepumpen gebunden und vergleichsweise teuer. Es stellt sich die Frage, ob Vis-NIR-Untersuchungen auch auf dem Betrieb im manuellen Verfahren möglich sind. Die vorliegende Studie untersucht daher Ansätze zur Analyse von flüssigen Wirtschaftsdüngern mit einfacheren Vis-NIR-Spektrometern, die auch durch den Landwirt durchgeführt werden können. Eine Herausforderung für die Reproduzierbarkeit der Messungen liegt dabei in der äußerst heterogenen Zusammensetzung von Gülle und Gärresten, einhergehend mit einer schnellen Segregation in eine flüssige und feste Phase, die sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften signifikant unterscheiden.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Proben

Als Probenmaterial wurden 62 Gülle- und Gärrestproben in Nordwest-Deutschland gesammelt. Das Probenmaterial bestand aus 10 Gärrest-, 41 Schweingülle- und 11 Rindergülleproben. Das Probenmaterial wurde sehr intensiv homogenisiert und in Teilproben à 0,5 l tiefgefroren. Für den Landwirt sind in flüssigen Wirtschaftsdüngern neben den Hauptnährstoffen Stickstoff i. e. Gesamtstickstoff ( $N_{\text{Gesamt}}$ ) und dem sofort pflanzenverfügbaren Ammonium ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ), Phosphor (P), Kalium (K), Calcium (Ca), Magnesium (Mg), Schwefel (S) und den Spurennährstoffen Eisen (Fe), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Mangan (Mn) und Bor (B) auch die Trockensubstanzgehalte (TS) und der pH-Wert von Interesse. Diese Parameter wurden mittels anerkannter nasschemischer Methoden im zertifizierten Labor der LUFA-Nord-West, Hameln, bestimmt und bezogen auf das Frischgewicht angegeben. Für die spektral-optische Analyse wurden die gefrorenen Teilproben über Nacht bei Raumtemperatur aufgetaut, anschließend mehrere Male vorsichtig geschüttelt, in kleine Gefäße aus dünnem Borosilikatglas mit planarem Boden gefüllt (Einwegvials 28 mm Reflektion, Deutsche METROHM GmbH & Co. KG, Filderstadt) und unmittelbar vor jeder Messung umgerührt.

## 2.2 Spektrometrie

Die spektralen Messungen wurden mit einem Ultra-Breitband UV-Vis-NIR Spektrometer (Arcspectro UV-VIS-NIR fibered, ArcOptix S.A., Neuchatel, Schweiz) durchgeführt. Das Spektrometer ist sowohl mit einem dispersiven Spektrometer für den UV- und Vis-Bereich von 200 bis 1000 nm ausgestattet als auch mit einem Fourier-Transformationspektrometer (FT-NIR) für die NIR-Region von 900 bis 2500 nm. Die spektrale Auflösung beträgt dabei < 5 nm im Vis- und < 8 nm im NIR-Bereich mit einem interpolierten Ausgabeintervall von 1 nm. Für die Versuche wurde ein von Lichteinflüssen abschirmendes Gehäuse mit Beleuchtung und Probenhalterung konstruiert. Die Probe wurde im Inneren von zwei Halogenlampen bestrahlt und das diffuse, in einem Winkel von 45 Grad reflektierte Licht (ausgehend vom Boden der Glasgefäße) über zwei verschiedene Glasfaserkabel für den Vis- und NIR-Bereich in das Spektrometer geleitet. Das reflektierte Licht ist dabei das Resultat von substanzspezifischen, konzentrationsabhängigen und gleichzeitig wellenlängenabhängigen Interaktionen mit elektromagnetischer Strahlung. Jede Probe wurde 5-mal gemessen und dabei jeweils um etwa 70 Grad rotiert. Jedes erhaltene Spektrum ist der Durchschnitt von 50 internen Wiederholungen im Vis-Bereich mit einer Integrationszeit von 60 ms und 16 Wiederholungen im Nahinfrarotbereich. Um die Reflexionsspektren in Reflektanzspektren umwandeln zu können (s. Abschnitt 2.3), wurden alle 30 Minuten eine Messung an einem Reflexionsstandard sowie eine Dunkelstrommessung einmal am Tag durchgeführt.

## 2.3 Chemometrische Auswertungsmethoden

Zur Berechnung der Reflektanzspektren (R) wurde der Dunkelstrom ( $I_d$ ) von den Rohspektren der Proben (I) und dem Reflexionsstandard ( $I_0$ ) abgezogen sowie das Verhältnis der bereinigten Spektren mit den Reflexions-Referenzwerten des Standards für jede Wellenlänge ( $z_\lambda$ ) multipliziert:

$$R_\lambda = (I - I_d) / (I_0 - I_d) * z_\lambda \quad (1)$$

Anschließend wurden mehrere Spektren-Vorbehandlungsmethoden durchgeführt, mit verschiedenen Regressionsmodellen kombiniert und überprüft, welches Verfahren die besten Ergebnisse liefert. Zu den verwendeten Vorbehandlungsmethoden gehörten die Pseudo-Absorbanz-Transformation (pA; Gleichung 2), die Kubelka-Munk-Transformation (KM; Gleichung 3), die Korrektur von Streueffekten mittels *Standard Normal Variate* (SNV) Transformation, die *Multiplicative Scatter Correction* (MSC) sowie der ersten und zweiten Ableitung mit Savitzky-Golay (SG1, SG2), die *Orthogonal Signal Correction* (OSC) [Wo98] und eine in diesem Kontext bislang nicht verwendete Methode, die mit normierten Differenzen (ND) von indextierten dualen Wellenlängen (DWI) rechnet (Gleichung 4) [SGK13]. Zudem wurden mehrere Vorbehandlungsmethoden kombiniert. Für Details zu SNV, MSC und die Savitzky-Golay-Ableitungen siehe [RBE09].

$$pA = \log(1/R) \quad (2)$$

$$KM = (1-R)^2/(2*R) \quad (3)$$

$$ND_{ij} = (R_i - R_j)/(R_i + R_j); i < j \quad (4)$$

Als Regressionsmethoden wurden fünf verschiedene Verfahren getestet [HTF09]: Partial Least Squares Regression (PLSR) mit einer 10-fachen Kreuzvalidierung und dem nichtlinearen, iterativen Partial Least Squares Algorithmus (NIPALS), Ridge Regression (RR), Least Absolute Shrinkage and Selection Operator Regression (LASSO), Least Angle Regression (LAR) und Random Forest (RF). Um der Frage nachzugehen, ob *low-cost*-Spektrometer mit kleineren Wellenlängenbereichen ähnliche Resultate erzielen können, wurden alle Wellenlängen mit großem Einfluss auf die Vorhersagequalität identifiziert. Bei PLSR wird die Relevanz der Variablen über die *Variable Importance Projection* (VIP) bestimmt, mit der für jede Wellenlänge ein VIP-Score berechnet wird [WJC93]. Bei RR, LASSO und LAR handelt es sich um sogenannte „Schrumpfungsschätzer“, welche die Variablen während der Modellanpassung selektieren. Random Forest schätzt die Relevanz der Variablen über die Veränderung des Gini-Koeffizienten [Br84].

Vor Anwendung der Regressionsmethoden wurden alle vorbehandelten Spektren in ein zufälliges Kalibrierungs- und Validierungsset geteilt (Verhältnis 3:1). Zur Erstellung der Prognosemodelle wurden ausschließlich die Daten des Kalibrierungssets herangezogen. Anschließend wurden diese Modelle zur Vorhersage der Nährstoffkonzentrationen auf die Spektren des unabhängigen Validierungssets angewandt und mit den jeweiligen im Labor gemessenen Konzentrationen verglichen. Als Gütemaß für die Qualität der Vorhersagemodelle wurden der Determinationskoeffizient ( $R^2$ ) und die relative Standardabweichung ( $RSD = \text{der Root Mean Square Error of Prediction (RMSEP) dividiert durch den Median der Messparameterwerte im Validierungsset}$ ) herangezogen. Sämtliche Berechnungen wurden mit der Software R durchgeführt.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Auffällig bei den 62 Reflektanzspektren sind die beiden starken Absorptionsbanden bei etwa 1450 und 1950 nm (Abbildung 1). Aufgrund der geringen Reflektanzen von fast 0 bis maximal 8 % im NIR von 1400-2500 nm sind für rauschfreie Spektren sowohl eine intensive Beleuchtung als auch ein sensitiver Detektor bzw. lange Integrationszeiten erforderlich. Die anhand dieser Spektren erhaltenen Determinationskoeffizienten der besten Vorhersagemodelle zeigen für die Trockensubstanz und die Makronährstoffe ( $N_{\text{gesamt}}$ ,  $NH_4-N$ , P, K, Ca) gute bis sehr gute Modellgütewerte von 0,91 – 0,94  $R^2$  (Tab. 1). Abgesehen von der TS konnten diese hohen Werte allerdings nicht für alle Proben zusammen, sondern häufig nur für Spektren innerhalb einer Tierart (Schwein) ermittelt werden. Auch für die Mikronährstoffe (Mn, Fe, Cu, Zn) sowie Mg und S und den pH-

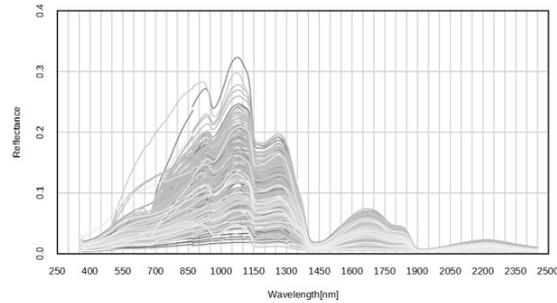


Abb. 1: 62 Reflektanz-Spektren von 62 flüssigen Wirtschaftsdüngerproben (41 Schweine- und 11 Rindergüllen sowie 10 Gärreste) im Bereich von 360 – 2450 nm

Wert wurden gute Güterwerte von 0,70-0,85  $R^2$  erzielt. Nur für B mit einem  $R^2$  von 0,52 konnte keine exakte Konzentrationsbestimmung mittels Vis-NIR-Spektroskopie erreicht werden. Die RSD von meist 10-20 % liegt häufig im Schwankungsbereich der konventionellen Labormessungen und ist damit als gut zu bewerten. Als Regressionsmethode lieferte PLSR in den meisten Fällen die besten Ergebnisse und die

| Variable            | Proben-<br>klasse   | Vorbe-<br>handlung | Regression | $R^2$       | RSD  | RMSEP<br>[Einheit]  |
|---------------------|---------------------|--------------------|------------|-------------|------|---------------------|
| TS                  | alle                | KM-MSK             | PLSR       | <b>0,92</b> | 0,14 | 0,86 [%]            |
| pH                  | alle                | R-SG2              | PLSR       | <b>0,75</b> | -    | 0,20                |
| $N_{\text{gesamt}}$ | Schwein             | KM                 | PLSR       | <b>0,91</b> | 0,13 | 0,057 [%]           |
| $NH_4\text{-N}$     | Schwein             | KM                 | PLSR       | <b>0,94</b> | 0,09 | 0,026 [%]           |
| P                   | Schwein             | pA                 | PLSR       | <b>0,91</b> | 0,23 | 0,041 [% $P_2O_5$ ] |
| K                   | Schwein             | KM                 | PLSR       | <b>0,91</b> | 0,13 | 0,045 [% $K_2O$ ]   |
| Mg                  | Schwein<br>und Rind | R-ND               | PLSR       | <b>0,85</b> | 0,21 | 0,020 [% MgO]       |
| Ca                  | Schwein             | R                  | PLSR       | 0,93        | 0,17 | 0,030 [% CaO]       |
| S                   | Schwein<br>und Rind | pA-ND              | PLSR       | <b>0,79</b> | 0,27 | 0,0081 [%]          |
| Mn                  | alle                | KM-SG2             | PLSR       | <b>0,70</b> | 0,37 | 11,06 [mg/kg]       |
| Fe                  | alle                | KM                 | LAR        | <b>0,87</b> | 0,23 | 23,23 [mg/kg]       |
| Cu                  | alle                | pA                 | RF         | <b>0,72</b> | 0,49 | 3,50 [mg/kg]        |
| Zn                  | alle                | KM-OSC             | PLSR       | <b>0,83</b> | 0,19 | 6,31 [mg/kg]        |
| B                   | alle                | R                  | LAR        | <b>0,52</b> | 0,52 | 1,13 [mg/kg]        |

Tab. 1: Messvariablen mit Methodenparametern der besten Vorhersagemodelle

Umrechnung der Reflektanzspektren in Kubelka-Munk-Reflektanz-Spektren hat sich häufig als vorteilhaft erwiesen. Ebenso konnte als Vorbehandlungsverfahren die zum

ersten Mal an flüssigen Wirtschaftsdüngern getestete ND-Methode überzeugen und führte bei verschiedenen Elementen zu guten bis sogar besten Ergebnissen. Im Vergleich mit Literaturwerten zur Modellgüte für die Schätzung von Inhaltsstoffen flüssiger Wirtschaftsdünger entsprechen diese Ergebnisse den besten veröffentlichten Werten oder übertreffen sie sogar [CXH13].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für gute Resultate sowohl ein geschickter Versuchsaufbau als auch ganz unterschiedliche Spektren-Vorverarbeitungen benötigt werden. Zudem hat die Untersuchung zur Bedeutung der Wellenlängenbereiche für die Vorhersagegüte gezeigt, dass Wellenlängen aus dem Vis- und NIR-Bereich gleichermaßen wichtig sind. Eine Vorort-Analyse der Wirtschaftsdünger durch den Landwirt selbst kann demnach in Betracht gezogen werden.

#### Danksagung

Die Untersuchungen wurden im Projekt MetaGülle durchgeführt. Ein besonderer Dank gilt hierbei der DBU für die Förderung des Projektes (Förderkennzeichen AZ 33702).

#### Literaturverzeichnis

- [RV19] Rubenschuh, U.; Volz, F.: Nährstoffgehalte in Gülle online mit Sensoren bestimmen. In: DLG kompakt, Hg. v. DLG, 2019.
- [Wo98] Wold, S.; Antti, H.; Lindgren, F.; Öhman, J.: Orthogonal signal correction of near-infrared spectra. In: *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 44 (1), S. 175–185, 1998.
- [SGK13] Schirrmann, M.; Gebbers, R.; Kramer, E.: Performance of Automated Near-Infrared Reflectance Spectrometry for Continuous in Situ Mapping of Soil Fertility at Field Scale. In: *Vadose Zone Journal* 12 (4), 2013.
- [RBE09] Rinnan, Å.; van den Berg, F.; Engelsen, S. B.: Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28 (10), S. 1201–1222, 2009.
- [WJC93] Wold, S.; Johansson, E.; Cocchi, M.: PLS - partial least-squares projections to latent structures. In: *3D QSAR in drug design Volume 1*, Hg. v. Kubinyi, H., KLUWER/ESCOM. Leiden, The Netherlands, 1993.
- [Br84] Breiman, L.; Friedman, J. H.; Olshen, R. A.; Stone, C. J. *Classification And Regression Trees*: Taylor & Francis, 1984.
- [CXH13] Chen, L.; Xing, L.; Han, L.: Review of the application of near-infrared spectroscopy technology to determine the chemical composition of animal manure. In: *Journal of environmental quality* 42 (4), S. 1015–1028, 2013.
- [HTF09] Hastie, T.; Tibshirani, R.; Friedman, J.H.: *The elements of statistical learning. Data mining, inference, and prediction. Second edition, corrected at 12th printing 2017*. New York, NY: Springer (Springer series in statistics), 2009.