

---

# Standpunkt

---

## Die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) zur Untersuchung von GülLEN und Gärresten

Zuständige VDLUFA Fachgruppe:

III Düngemitteluntersuchung

**Bearbeitung:**

Dr. Karl Severin, Landwirtschaftskammer Niedersachsen, Hannover

Dr. Andreas Hoffmann, LUFA Nord West, Hameln

Dr. Fabian Lichti, LfL Freising

Prof. Dr. Hans-Werner Olf, Hochschule Osnabrück

Torsten Rest, K&S Unterbreizbach

Dr. Peter Tillmann, VDLUFA-NIRS GmbH, Kassel

Speyer, den 20. Dezember 2019

## Impressum

Standpunkt des VDLUFA, 06. Dezember 2019

Herausgeber: Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten e.V. (VDLUFA)  
Obere Langgasse 40, 67346 Speyer  
Tel.: 06232 - 136 121; Fax: 06232 - 136 122  
E-Mail: [info@VDLUFA.eu](mailto:info@VDLUFA.eu)  
Internet: <https://www.VDLUFA.de>

Präsident: Prof. Dr. F. Wiesler

### Stellungnahmen:

Anita Bauherr	Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau Sachsen-Anhalt Abt. 5 – Landwirtschaftliches Untersuchungswesen, Halle
Prof. Dr. Klaus Dittert	Georg-August-Universität Göttingen
Günter Henkelmann	Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Abt. Qualitätssicherung und Untersuchungswesen, Freising
Dr. Dietmar Horn	Südzucker AG, EUF-Arbeitsgemeinschaft zur Förderung der Bodenfruchtbarkeit und Bodengesundheit, Ochsenfurt
Dr. Ralf Klose	Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft, Landwirtschaftliches Untersuchungswesen, Nossen
Doris Krieg	Freies Mitglied, Leipzig
Dr. Maximilian Lippl, Dr. Elisabeth Reiter	AGES - Österreichische Agentur für Gesundheit und Ernährungssicherheit GmbH, Wien
Dr. Gerhard Strauß	Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft Abt. Qualitätssicherung und Untersuchungswesen, Freising
Dr. Peter Tillmann	VDLUFA Qualitätssicherung NIRS GmbH, Kassel
Torsten Rest	K&S Analytik- und Forschungszentrum, Unterbreizbach,
Prof. Dr. Urs Schmidhalter	TUM München, Lehrstuhl für Pflanzenernährung, Freising

Gesamtherstellung: VDLUFA Selbstverlag  
Endredaktion: VDLUFA Geschäftsstelle, Dipl.-Ing. agr. Sabine Berger

Die Standpunkte des VDLUFA sind urheberrechtlich geschützt.

**Gliederung:**

1. Einführung, Veranlassung
2. NIR-Spektroskopie
3. Praktischer Einsatz
4. Qualitätssicherung
5. Fazit
6. Literatur

## 1. Einführung, Veranlassung

Seit den 1990er Jahren hat sich parallel zu den klassischen Labormethoden ein Markt für Schnellmethoden auf der Basis der NIR-Technik entwickelt. In der landwirtschaftlichen Laborpraxis werden solche Methoden bereits eingesetzt. Die Übertragung dieser Technik vom Labor auf Online-Systeme, z. B. auf Erntemaschinen wie Mähdrescher, Feldhäcksler, findet derzeit statt. Großes Interesse findet gegenwärtig auch der Einsatz der NIR-Technik zur Untersuchung von flüssigen Wirtschaftsdüngern direkt auf landwirtschaftlichen Betrieben.

Die NIRS ist gegenwärtig jedoch keine wissenschaftlich anerkannte Methode für die Untersuchung von flüssigen organischen Düngemitteln, weil die Kalibrierungs- und Validierungsarbeiten noch nicht abgeschlossen sind und Verfahren zur Qualitätssicherung der Geräte entwickelt werden müssen.

Aus analytischer Sicht werden im Folgenden Rahmenbedingungen für den sinnvollen Einsatz der NIR-Technik beschrieben.

Die Untersuchung von GülLEN und Gärresten umfasst die Probenahme- sowie die Analyseverfahren, die mit validierten Untersuchungsmethoden (Referenzmethoden) gemäß VDLUFA-Methodensammlung Methodenbuch Band II.2 durchgeführt werden. Die für diese Untersuchungen tätigen Laboratorien haben anerkannte Qualitätssicherungsmaßnahmen umzusetzen (VDLUFA, 2019).

Für jede Analytik ist vor der Probenahme die Homogenisierung von GülLEN und Gärresten zwingend notwendig, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Bereits bei der Probenahme können Fehler auftreten, die zu großen Abweichungen der Untersuchungsergebnisse von den wahren Gehalten einer Partie (Lagerinhalt) führen.

Mit auf Gülle-, Transport- oder Ausbringfahrzeugen installierten NIR-Messsystemen können umfangreiche Daten zu Nährstoffgehalten des Fassinhalts gewonnen werden und so unter Umständen Probenahmefehler reduziert werden.

Die Entwicklungsschritte von Laborgeräten hin zu Verfahren, die auch an Güllepumpen und -fässern anwendbar sind, stehen derzeit in der Diskussion. Erste Geräte befinden sich im Einsatz auf landwirtschaftlichen Betrieben. Die NIR-Spektrometer werden bei den aktuellen Verfahren an Befüll- oder Auslaufrohren installiert.

Die NIRS kann erst als Untersuchungsmethode (beispielsweise im Rahmen der Düngeverordnung) anerkannt werden, wenn die in diesem Standpunkt beschriebene Vorgehensweise zur Qualitätssicherung und Nachweis der Leistungsfähigkeit eingehalten und nachgewiesen wird.

## 2. NIR-Spektroskopie

Grundlegend hat der VDLUFA einen Standpunkt zur Anwendung der Nahinfrarot-spektroskopie bei der Untersuchung von Futtermitteln und pflanzlichen Produkten 2003 veröffentlicht.

Die NIRS ist ein indirektes Messverfahren, das auf Messungen der spektroskopisch-physikalischen Eigenschaften von Proben basiert. Dabei wird zu untersuchendes Probenmaterial, ggf. nach einer definierten Probenvorbereitung, mit Nah-Infrarotlicht des Wellenlängenbereichs von etwa 800 – 2500 nm bestrahlt. Gemessen wird über die Reflexion oder Transmission und der absorbierte Strahlungsanteil wird in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgezeichnet. Die Intensität der durch die absorbierte Lichtenergie ausgelösten Kombinations- und Oberschwingungsbanden zum Beispiel der OH-, NH- und CH-Bindungen hängt von den chemischen Strukturen und den Gehalten der organischen Inhaltsstoffe einer Probenmatrix ab. Folglich kann aus der Intensität des Absorptionsspektrums die Quantität dieser Inhaltsstoffe berechnet werden, sofern vorher eine Kalibrierung erstellt wurde.

Mit Hilfe statistischer Auswertungsverfahren werden Kalibrierungen erstellt, die auf Korrelationen zwischen den Ergebnissen der NIRS-Messungen und den Ergebnissen der nasschemischen Referenzmethoden beruhen. Diese Korrelationen müssen anhand geeigneter unabhängiger Proben überprüft werden (Validierung), um so die Güte des Kalibriermodells festzustellen.

In Feststoffen (z. B. Getreidemehl) sind mittels NIRS neben dem sehr gut zu quantifizierenden Wassergehalt auch organische Inhaltsstoffgruppen wie z. B. Rohprotein/Stickstoff, oder Rohfett in pflanzlichen Produkten quantitativ bestimmbar. Mineralstoffe (z. B. Phosphor und Kalium) besitzen im NIR-Bereich hingegen keine nutzbare Eigenabsorption und sind deshalb nicht direkt quantifizierbar.

In wässrigen Lösungen mit einfacher Matrix (z. B. Flüssigdünger) lassen sich Ionen über deren Hydrathülle quantifizieren. Bei komplexen Matrices wie Gülle sind Quantifizierungen von Ionen höchstens durch Interkorrelationen mit mittels NIR-detektierbaren Inhaltsstoffen denkbar (z. B. Trockenmasse-, N-Gehalte). Zusätzlich behindert die hohe Eigenabsorption des Wassers die Detektion aller anderen Inhaltsstoffe in wässrigen Lösungen.

NIR-Kalibrierungen sind grundsätzlich matrixabhängig, d. h. die zu untersuchenden Proben müssen durch Kalibrierproben repräsentiert sein. Diese Abhängigkeit der Analysengenauigkeit von der Matrix und deren physikalischem Zustand (Partikelgröße, Volumendichte und Temperatur) machen umfassende Kalibrierungen erforderlich. So müssen u. a. für unterschiedliche Tierarten, für eine nährstoffreduzierte Fütterung oder einen Zusatz von z. B. ammoniumsulfathaltigen Lösungen zur Gülle entsprechende Kalibrierproben vorhanden sein.

### **3. Praktischer Einsatz**

Bei der Gülleuntersuchung mittels NIRS sind zurzeit zwei Anwendungsbereiche zu unterscheiden: Zum einen im Analysenlabor, zum anderen außerhalb eines Labors, z. B. auf landwirtschaftlichen Maschinen.

Stets trägt der Anwender die Verantwortung für die Sicherstellung der Qualität der durch NIRS ermittelten Ergebnisse.

Im Fall von Laboranwendungen sind die Ergebnisse unter Angabe der Methode zu attestieren, damit eine eindeutige Unterscheidung von Ergebnissen auf Basis nasschemischer Referenzanalytik gegeben ist.

Analog ist bei einer Messung von GülLEN auf landwirtschaftlichen Betrieben im Vorort-Verfahren unter Angabe der verwendeten Kalibrierung (z. B. Gerätehersteller, Gerät und Version) zu verfahren. Zu jeder Kalibrierung ist auch die entsprechende nasschemische Referenzmethode anzugeben, mit der die Proben zur Entwicklung des Kalibriermodells untersucht wurden.

### **4. Qualitätssicherung**

Die Qualitätssicherung besteht aus zwei dezidierten Teilen:

- Validierung und
- Dokumentation

In Düngemitteln, und somit auch in Wirtschaftsdüngern, müssen die Nährstoffgehalte in Prozent (%) der Frischsubstanz angegeben werden. Da bei den stark streuenden Trockenmassegehalten von GülLEN oft eine hohe Korrelation zwischen Nährstoffgehalten und Trockenmasse-Gehalten besteht, muss in der Validierung die Bezugsbasis der Nährstoffgehalte sowohl in %-Frischmasse als auch %-Trockenmasse angegeben werden. Damit wird verhindert, dass sachlich falsche Schlussfolgerungen aus der Validierung gezogen werden.

#### **4.1 Leistungsdaten**

Ein Messgerät oder eine Methode hat definierte Leistungskriterien, die zeigen, wie gut die Aufgaben erfüllt werden. Bei NIRS-Messungen kann die Güte durch Vergleiche der NIRS-Ergebnisse mit Ergebnissen von Referenzanalysen im Rahmen einer Validierung berechnet werden.

Aus Sicht der Nutzer der Analysendaten müssen alle Messgeräte und Methoden einer solchen Qualitätssicherung unterworfen werden, um sicherzustellen, dass sie korrekt arbeiten.

## 4.2 Validierung

Es werden Proben, die mit dem NIR-Gerät gemessen wurden, in ein akkreditiertes Labor gegeben und mit den akkreditierten Referenzmethoden untersucht. Es werden sodann die folgenden Kennwerte (ISO 12099) berechnet:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{NIRS}_i - \text{Ref}_i)^2}{n}}$$

$$\text{Bias} = \frac{\sum_{i=1}^n (\text{NIRS}_i - \text{Ref}_i)}{n}$$

$$\text{SEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\text{NIRS}_i - \text{Ref}_i - \text{bias})^2}{n-1}}$$

mit:

RMSEP: gesamter Fehler (Standardfehler) *root mean square error of prediction*  
(Standardfehler der Vorhersage)

Bias: systematischer Fehler

SEP: zufälliger Fehler

NIRS<sub>i</sub>: NIRS-Analysenergebnis der i-ten Proben im Datensatz

Ref<sub>i</sub>: Ergebnis der Referenzanalyse der i-ten Proben im Datensatz

n: Anzahl der Proben im Validier-Datensatz

Um ein Messsystem zu beurteilen, sollten stichprobenhaft ca. 30 Proben pro Kalibrierung und Jahr als Validier-Datensatz erhoben und parallel mit Referenzmethoden untersucht werden. Der RMSEP besagt, dass ca. 67 % aller Proben keine größere absolute Abweichung zwischen NIRS- und Referenzwert aufweisen.

Das Ergebnis der Validierung kann auch grafisch dargestellt werden, indem die NIRS-Messwerte und die Referenzmesswerte einer Probe paarweise auf der y- bzw. x-Achse aufgetragen werden.

Das Ergebnis kann dann hilfswise relativ zum Mittelwert wie folgt ausgerechnet werden:

- mittlerer relativer Fehler der Methode =  $\text{RMSEP} * 100 / \text{mittlerer Referenzwert}$

- maximaler relativer Fehler der Methode =  $\text{RMSEP} * 2,83 * 100 / \text{mittlerer Referenzwert}$ .

Durch die Anwendung des Faktors 2,83 kann der Vertrauensbereich bestimmt werden, in den 99 % aller Abweichungen zwischen NIRS- und Referenzwerte fallen.

Eine häufig genutzte Art die Genauigkeit einer Messmethode zu beschreiben ist der RPD (Ratio of standard deviation and prediction error; Williams und Sobering, 1993).

Er wird berechnet als:

$$\text{RPD} = \text{SD} / \text{RMSEP}$$

mit SD: Standardabweichung der Messgrößen der Proben in dem Validier-Datensatz

RPD-Werte von 0 – 2 geben eine ungenügende Differenzierung der Messwerte, 2 – 3 zum Screening geeignete, 3 – 5 zufriedenstellende und 5 – 10 sehr genaue Messwerten einer Methode an.

### 4.3 Dokumentation von NIR Methoden

Es sind die Kalibrierung und die Ergebnisse der Validierung zu dokumentieren. Die Kalibrierung wird durch die Kenndaten der Kalibrierproben (Wertebereich, Art der Proben, Anzahl der Proben etc.) beschrieben.

Tab 1: Qualitätsparameter der Kalibrierung (fiktives Beispiel)

Merkmal	Probenart	n	Einheit	Kalibrierbereich	RMSEP*	RPD
Stickstoff	Biogasgülle	123	% FM	1,0 – 5,3	0,22	3,3

\* anhand eines Testsets oder einer Kreuzvalidierung (ist anzugeben)

Die Überprüfung des Kalibriermodells wird durch die Kenndaten aus der Validierung entsprechend Abs. 4.2 (RMSEP, Bias, Art der Proben und Anzahl der Proben) beschrieben.

Tab 2: Qualitätsparameter der Validierung (fiktives Beispiel)

Merkmal	Probenart	n	Einheit	Wertebereich	RMSEP	Bias	SEP*	RPD
Stickstoff	Biogasgülle	34	% FM	1,1 – 5,3	0,24	0,05	0,23	3,0

\* SEP: zufälliger Fehler (nach ISO 12099)

### 4.4 Anforderungen an den praktischen Betrieb

#### 4.4.1 Einsatz der NIR-Spektroskopie im Laborbetrieb

Die Messinstrumente sind bei jedem Einsatz zu kontrollieren und ggf. zu warten. Ein geeigneter, laborinterner Standard (Kontrollprobe) ist mitzuführen und mittels Qualitätsregelkarte auszuwerten.

Jede NIRS-Kalibrierung ist regelmäßig zu validieren. Das kann saisonal oder auch stichprobenhaft während des Messbetriebs erfolgen. Es sind z. B. 5 % der Proben –



---

mindestens aber 30 Stück je Kalibrierung und Jahr – parallel zur NIRS-Messung mit den Referenzmethoden zu messen und die Validierung mindestens jährlich auszuwerten.

Bei Anwendung der NIRS-Messung an GülLEN sollten folgende Validierung-Kenndaten eingehalten werden:

- RMSEP < 15 % für Rindergülle und < 20 % für Schweinegülle relativ zum Mittelwert der Validierungsproben (RMSEP/Mittelwert \* 100)
- RPD > 3 für jeden Validier-Datensatz

Zur externen Qualitätssicherung ist an Ringversuchen teilzunehmen.

#### 4.4.2 Einsatz außerhalb eines Labors

Die Anwender von NIRS-Geräten an Ausbring- und Transportfahrzeugen oder mobilen Pumpstationen sind gehalten, folgende Qualitätssicherungsmaßnahmen durchzuführen:

- Regelmäßig wird eine Kontrolle und ggf. Reinigung des optischen Fensters bei offensichtlicher Verschmutzung, Fehlfunktionen oder nach längeren Standzeiten durchgeführt. Die tägliche Inspektion und Wartung der Geräte darf nur von qualifiziertem Personal durchgeführt werden.
- Die Entnahme einer Kontrollprobe für die Validierung erfolgt einmal wöchentlich. Die Messung der Kontrollproben mittels Referenzverfahren muss durch ein akkreditiertes Labor durchgeführt werden.
- Die Beurteilung der Messergebnisse des NIRS-Gerätes mit den Daten des Referenzverfahrens erfolgt durch den Hersteller (eigene Dokumentation) sowie eine dritte Einrichtung (unabhängige Dokumentation).
- Die Kontrolle muss mindestens einmal pro Jahr mittels Aggregation der vorgenannten Daten durch eine unabhängige Stelle (z. B. VDLUFA-NIRS GmbH) durchgeführt werden.
- Für die Beurteilung dieser Messsysteme durch die Nutzer der Daten sind die Kalibrierdaten und Ergebnisse der Validierung durch den Lieferanten des Messsystems offenzulegen.
- Für einzelne Messgeräte an Pumpstationen oder auf Fahrzeugen sind folgende Fehlergrößen einzuhalten:

SEP < 40 % relativ zum Mittelwert des Validier-Datensatz

Zusätzlich zur Beurteilung des Messsystems anhand des SEP werden die Daten auch zur Kontrolle der Richtigkeit (systematischer Fehler) verwendet, welcher bei ungenügenden Ergebnissen nachzugehen ist.

Das Ergebnis der Kontrolle wird dem Betreiber des Messgerätes zertifiziert, falls die Kenndaten gemäß 4.4.2 eingehalten werden.

## **5. Fazit**

Der fachlichen und rechtlichen Forderung einer umweltverträglichen und am Bedarf ausgerichteten Düngung wird dadurch Rechnung getragen, dass nur Wirtschaftsdünger mit bekannten und hinreichend genau bestimmten Nährstoffgehalten ausgebracht werden sollen.

Werden die Nährstoffgehalte in GülLEN durch NIRS-Methoden an Stelle von validierten Untersuchungsmethoden ermittelt, wird der Aufbau eines Qualitätssicherungssystems gefordert. Damit soll die Richtigkeit und Präzision der Messwerte sichergestellt und transparent gemacht werden. Eine unabhängige Stelle sollte regelmäßig Validierungen der in der Praxis genutzten NIRS-Messsysteme durchführen und dokumentieren.

Dazu ist der hier vorgeschlagene Bewertungsrahmen anzulegen.

Das vorgeschlagene Qualitätssicherungsverfahren sollte im Praxisbetrieb mit einem für einen Langzeitbetrieb noch offenen Ergebnis für vorerst fünf Jahre erprobt und kontinuierlich weiterentwickelt werden.

## **6. Literatur**

ENSO 12099 (2016): Futtermittel, Getreide und gemahlene Getreideerzeugnisse – Anleitung für die Anwendung von Nahinfrarot-Spektrometrie; Beuth-Verlag.

VDLUFA (2003): Die Anwendung der Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) bei der Untersuchung von Futtermitteln und pflanzlichen Produkten. Standpunkt, Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) e. V., Speyer.

VDLUFA (2019): Qualifizierung und Anerkennung von Laboren für die Untersuchung von Wirtschaftsdüngern. Positionspapier, Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA) e. V., Speyer.

Williams, P.C. und Sobering, D.C. (1993): Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. J. Near Infrared Spectrosc. 1, 25-32.

**Legende zur Erstellung****Erarbeitung Grünenentwurf:**

- 20.03.2019 Fachgruppentreffen III, Hannover
- 18.04.2019, Umlaufverfahren
- 10.05.2019, Rückmeldung Umlaufverfahren
- 10.09.2019, Fachgruppensitzung III, Gießen
- 02.10.2019. Umlaufverfahren konsolidierte Fassung
- 30.10.2019, Rückmeldung Umlaufverfahren
- 07.11.2019, finale konsolidierte Fassung

**Erarbeitung Rotentwurf:**

- 18.11.2019 Rotentwurf zur Abstimmung im Umlaufverfahren bis zum 06.12.2019
- 06.12.2019 Umlaufverfahren beendet. Keine Gegenstimmen.

Anmerkung vom Wissemeier (BASF) Seite 4.1. Für jede Analytik ist vor der Probenahme die Homogenisierung von GülLEN und Gärresten zwingend notwendig um repräsentative (gestrichen sinnvolle) Ergebnisse zu erhalten.

- 20.12.2019 VDLUFA-Vorstandssitzung