

IR-Spektroskopie: Eine Schnellmethode zur Prognose der N-Wirkung und relevanten Parameter von Biokomposten

Peter Capriel^{1*}, Thomas Ebertseder², Lutz Popp² und Reinhold Gutser²

¹Bayerische Landesanstalt für Bodenkultur und Pflanzenbau, Vöttinger Straße 38, D-85354 Freising

²Lehrstuhl für Pflanzenernährung, TU München-Weihenstephan, D-85350 Freising

Angenommen: 19. September 1998

Zusammenfassung – Summary

Die Eignung der Infrarot-Spektroskopie zur Abschätzung der kurzfristigen Stickstoffwirkung und relevanten Parameter von Bioabfallkomposten wurde untersucht. Die erstellten IR-Modelle, die auf den Infrarot-Spektren ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) von 81 sehr unterschiedlichen Bioabfallkomposten basieren, ermöglichen eine Abschätzung der zu erwartenden kurzfristigen Stickstoff- und Ertragswirkung von Biokomposten im Gefäßversuch und eine exakte Prognose ausgewählter Kompostparameter (C_t , N_t , C_t/N_t , pH_{5h}). Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode gegenüber den chemischen und biologischen liegt darin, daß man die Stickstoff- und Ertragswirkung und die relevanten Parameter einer „unbekannten“ Kompostprobe aus ihrem IR-Spektrum simultan vorher-sagen kann. Zudem ist die Infrarot-Technik bekanntlich wesentlich schneller.

IR-spectroscopy: a rapid method to estimate the nitrogen effect and relevant parameters of biocomposts

The suitability of infrared spectroscopy to estimate the short-term nitrogen effect and relevant parameters of biocomposts was investigated. Models were developed which are based on the infrared spectra ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) of 81 different biocomposts. They enable an estimation of the nitrogen and yield effect in a pot trial, and a close prediction of relevant compost parameters (C_t , N_t , C_t/N_t , pH_{5h}). A major advantage compared with the conventional chemical and biological methods is the simultaneous prediction of the nitrogen and yield effect and relevant parameters from the IR spectrum of an “unknown” compost. In addition, the infrared spectroscopy is considerably more rapid.

Key words: infrared spectroscopy / compost / nitrogen effect / yield effect

1 Einleitung

Mit der zunehmenden Sammlung und Kompostierung von Bioabfällen gewinnt die Verwertung von Biokomposten als Bodenverbesserungs- und Düngemittel auf landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Flächen zunehmend an Bedeutung (Gutser, 1996). Für die BRD wird 1998 ein Anfall von 5×10^6 t (TS) Biokompost geschätzt. Voraussetzung für ihren Einsatz ist jedoch eine positive und vor allem kalkulierbare Wirkung auf das Pflanzenwachstum. Unter Freilandbedingungen und bei Aufwandmengen, die den Nährstoffentzügen der Kulturpflanzen angepaßt sind, wird die Kompostwirkung im wesentlichen durch den N-Umsatz (Mineralisation, Immobilisation) im Boden bestimmt. Ein kleiner Teil des Kompoststickstoffs liegt in mineralischer Form vor, der je nach Angebot an abbaubarer organischer Substanz mehr oder weniger stark immobilisiert werden kann. Bis zu 95 % liegen jedoch in organisch gebundener Form vor, was eine Abschätzung seiner Pflanzenverfügbarkeit erschwert. Dabei ist die Stabilität der organischen Substanz, die häufig mit dem Begriff der „Kompostreife“ beschrieben wird, der entscheidende Faktor (Gutser und Dosch, 1996). Während zur Ermittlung der Kompostreife viele Methoden erarbeitet wurden (siehe Übersicht bei Ebert-

seder, 1997), gibt es jedoch nur wenige Untersuchungen, in denen Stabilitäts- bzw. Reifeparameter von Komposten in Beziehung zu deren N-Wirkung auf Mineralböden gesetzt wurden (Watanabe und Kurihara, 1982; Nicolardot et al., 1986; Ebertseder, 1997; Popp, 1997). Die umfangreiche Arbeit von Ebertseder (1997), der ein repräsentatives Spektrum von Komposten unterschiedlichster Qualität zu Grunde lag, hat gezeigt, daß einige chemische Kompostparameter (C/N im K_2SO_4 -Extrakt, C_t/N_t) mit der kurzfristigen N-Wirkung eng korrelieren und somit die Bemessung der mineralischen Ergänzungsdüngung optimiert werden kann. Parallel dazu wurde auch der Einfluß verschiedener biologischer Parameter auf die kurzfristige N-Wirkung untersucht (Popp, 1997). Lediglich der pH-Wert nach fünfständiger anaerober Bebrütung (pH_{5h}) wies eine schwache Korrelation ($r^2 = 0,22$) zur N-Wirkung auf. Die Bestimmung dieser chemischen und biologischen Parameter erfordert zum Teil einen hohen Untersuchungsaufwand.

Die Diffuse Reflexion Fourier Transform Infrarot Spektroskopie (DRIFT) stellt eine schnelle und einfache Meßtechnik dar, um die gesamte organische und anorganische Substanz komplexer Matrices zerstörungsfrei zu erfassen. Die DRIFT-Technik im Mittleren Infrarot ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) wurde u.a. zur Untersuchung von Torfen, Komposten (Niemeyer et al., 1992) und Böden (Capriel et al., 1995; Capriel, 1997) eingesetzt. Die Untersuchung von 21 Komposten im Nahen Infrarot ($9000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$)

* Correspondence: Dr. P. Capriel; E-mail: peter.capriel@lbp.bayern.de

zeigte, daß die NIR-Technik sich zur zuverlässigen Schätzung von organischen Kompostinhaltsstoffen (Rohzellulose, Rohlignin) und -parametern (C_t , N_t) eignet (Horst et al., 1996). Je nach Qualität weist jeder Kompost eine typische chemische Zusammensetzung auf, die sich in einem charakteristischen Infrarot-Spektrum widerspiegelt. Mit Hilfe multivariater Analysenverfahren lassen sich die IR-Spektren mit bekannten chemischen, biologischen oder physikalischen Kompostparametern kalibrieren. Das daraus entstandene IR-Modell erlaubt schließlich eine Vorhersage des gewünschten Parameters für einen „unbekannten“ Kompost.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die IR-Spektren der von Ebertseder (1997) und Popp (1997) untersuchten Komposte mit deren N-Wirkung und relevanten Parametern – C_t , N_t , C_t/N_t , pH_{5h} – zu kalibrieren und somit IR-Modelle zur einfachen und schnellen Abschätzung dieser Parameter zu erstellen.

2 Material und Methoden

2.1 Komposte

Für die Untersuchung standen 40 Komposte aus Praxisanlagen und 41 Komposte aus einem Kompostierungsversuch zur Verfügung, die weitgehend das Spektrum der derzeit erzeugten Kompostqualitäten abdecken. Detaillierte Angaben hierzu befinden sich in den Arbeiten von Ebertseder et al. (1994) und Helm (1995).

Sämtliche Komposte wurden durch Absieben homogenisiert, die Siebfraction < 10 mm wurde für die Gefäßversuche verwendet. Für die Elementaranalyse und IR-Spektroskopie wurde aus dem gesiebten Kompostmaterial (< 10 mm) eine repräsentative Probe genommen, getrocknet (105 °C), mit einer Hammermühle grob vermahlen (< 1 mm) und anschließend mit einer Scheibenschwingmühle (Retsch RS 1) bei einer Schwingungsfrequenz von 700 min⁻¹ und 5 min Mahldauer fein vermahlen (< 100 µm).

2.2 Gefäßversuche

Die N-Wirkung der Komposte aus den Praxisanlagen und dem Kompostierungsversuch wurde in zeitlich getrennten (1993 bzw. 1994), ansonsten jedoch identischen Gefäßversuchen (Mitscherlich-Gefäße) getestet. Die Versuche wurden in vierfacher Wiederholung in einer Vegetationshalle durchgeführt. Versuchspflanze war in beiden Versuchen Hafer. Eine ausführliche Versuchsbeschreibung befindet sich in der Arbeit von Ebertseder et al. (1994).

2.3 Elementaranalyse

Die C_t - und N_t -Gehalte wurden nach der Dumas-Methode bestimmt (Vario EL, Elementaranalysesysteme, Hanau, Deutschland). Jede Kompostprobe wurde zweimal gemessen. Der Variationskoeffizient war < 2 %.

2.4 Infrarotspektroskopie

Für die DRIFT-Messungen wurden 30 mg feines Kompostmaterial (< 100 µm) mit 970 mg KBr (spectroscopic grade, Merck) in einem Achatmörser gründlich gemischt. Davon wurden 350 mg in den Meßbecher überführt und mit einem Mikroskopiedeckglas sanft nivelliert.

Die Messung wurde mit einem FT-IR Spektrometer IFS 48 (Bruker, Deutschland), ausgerüstet mit einem Spectra Tech Collector, durchgeführt. Die Meßbedingungen waren: Wellenzahlbereich 4000–400 cm⁻¹, Absorbance-Modus, Referenz KBr, 200 scans, Auflösung 4 cm⁻¹. Jede Kompostprobe wurde dreimal gemessen und ein Mittelspektrum berechnet. Der Variationskoeffizient der Signalfäche im Frequenzbereich 3000–2800 cm⁻¹ war < 2 % (Capriel et al., 1995).

2.5 Multivariate Kalibrierung

Es wurde eine PLS-Methode (Partial Least Squares) verwendet, die in der Bruker-Software Quant 2 implementiert ist – Spektralbereich: 3800–1000 cm⁻¹; Spektrenvorbehandlung: 1. Ableitung.

3 Ergebnisse und Diskussion

Aus der großen Schwankungsbreite der C- und N-Gehalte darf gefolgert werden, daß die untersuchten Komposte das gesamte Spektrum der derzeit erzeugten Kompostqualitäten abdecken (Tab. 1). Die kurzfristige Stickstoff-Wirkung der Komposte, die sich im N-Mehrentzug widerspiegelt, variiert in einem weiten Bereich. Der untere Grenzwert belegt auch negative Wirkungen von Komposten, die in der Regel durch Stickstoffimmobilisation erklärt werden können (Tab. 1). Durchschnittlich sind etwa 4 % des Kompost-Stickstoffs pflanzenverfügbar mit einem Maximum bei 14 %.

Die Güte eines IR-Modells hängt wesentlich von folgenden Faktoren ab: Genauigkeit der Referenzwerte für die Kalibrierung; Zahl, Zusammensetzung und Konzentrationsbereich der Eichproben; Reproduzierbarkeit der IR-Messung. Dabei ist die analytische Meßgenauigkeit der Referenzwerte, die man für die Kalibrierung der IR-Spektren heranzieht, von erheblicher Bedeutung. Die Qualität eines IR-Modells läßt sich anhand von zwei Parametern, Bestimmtheitsmaß (r^2) und mittlerer Vorhersagefehler der Kreuzvalidierung (RMSECV) beurteilen. Im allgemeinen ist bei der Vorhersage einer Variable von einer unbekannt Kompostprobe ein Fehler in der Größenordnung des RMSECV zu erwarten.

Tabelle 1: Mittelwerte und Spannweiten untersuchter Variablen von Biokomposten.

Table 1: Mean values and ranges of the investigated compost variables.

Variable	Einheit	n	Min.	Max.	Mittelwert
C_t	mg C/g TS	81	113	352	249
N_t	mg N/g TS	81	9,5	26,1	16,4
C_t/N_t	–	81	9,7	21,0	15,4
pH_{5h}	–	81	5,7	8,2	7,3
N-Mehrentzug	mg N/Gefäß	81	-50	163,7	40,7
Mehrertrag	g TS/Gefäß	81	-22,1	23,6	2,5

n: Anzahl der Kompostproben

pH_{5h} : pH-Wert nach 5stündiger anaerober Bebrütung

N-Mehrentzug: Stickstoffmehrentzug gegenüber der ungedüngten Kontrolle

Mehrertrag: Hafer-Mehrertrag gegenüber der ungedüngten Kontrolle

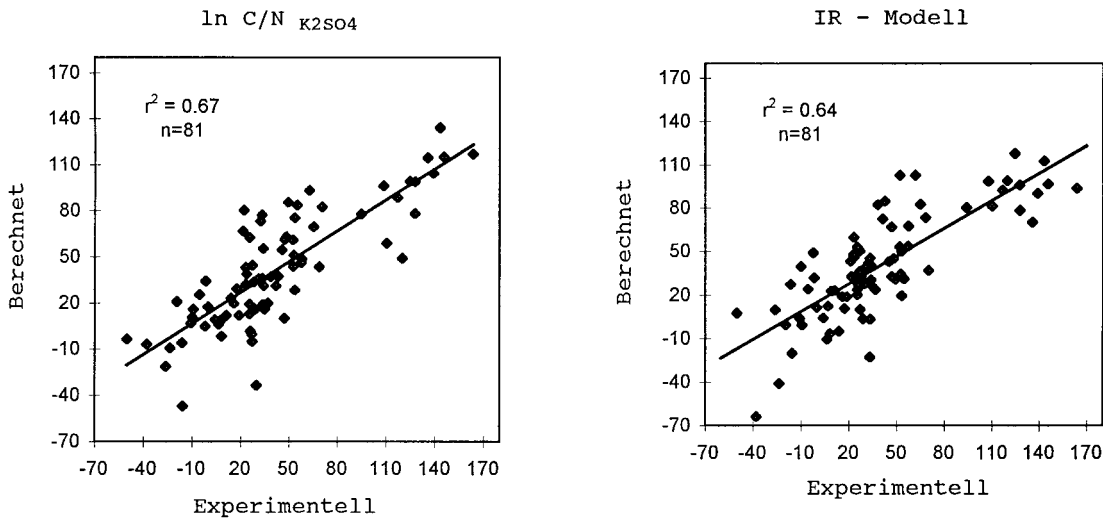


Abbildung 1: Beziehung zwischen experimentellem und mittels $\ln C/N_{K_2SO_4}$ bzw. IR-Spektroskopie errechnetem N-Mehrentzug (mg N/Gefäß).
Figure 1: Relation between the experimental N uptake and the N uptake calculated by means of $\ln C/N_{K_2SO_4}$ or IR spectroscopy.

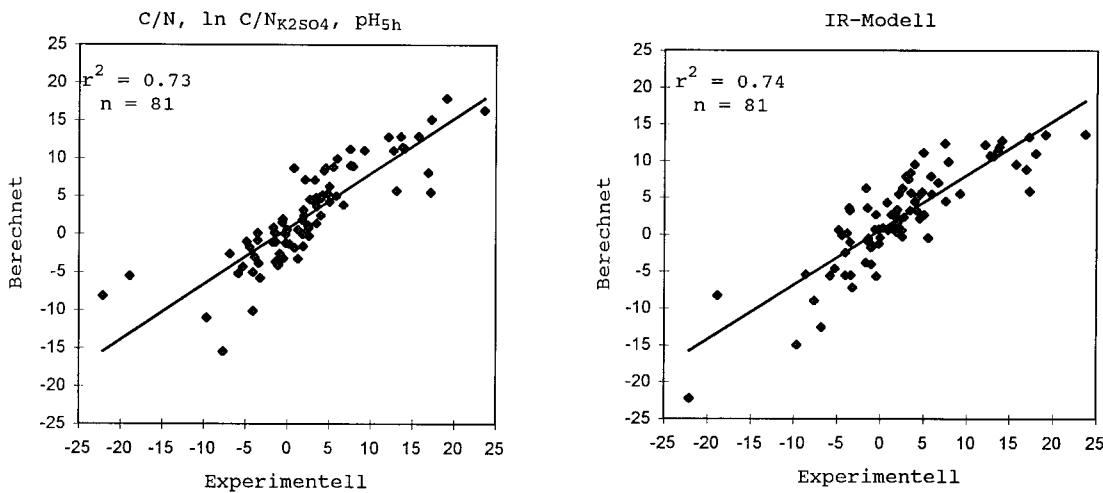


Abbildung 2: Beziehung zwischen experimentellem und mittels multipler Regression aus C/N , $\ln C/N_{K_2SO_4}$ und pH_{5h} bzw. IR-Spektroskopie errechnetem Mehrertrag (g TS/Gefäß).
Figure 2: Relation between the experimental crop yield and the yield calculated by means of multiple regression (C/N , $\ln C/N_{K_2SO_4}$, pH_{5h}) or IR spectroscopy.

Verglichen mit den anderen IR-Modellen weist das Modell zur Prognose der Variablen „N-Mehrentzug“ ein niedrigeres Bestimmtheitsmaß auf ($r^2 = 0.64$). Dementsprechend ist auch der RMSECV größer (Tab. 2). Die Gründe hierfür liegen einerseits in einer identischen, homogen aufbereiteten Laborprobe für die Elementaranalyse und Infrarotspektroskopie, andererseits in der in Pflanzenversuchen bekanntlich vorliegenden stärkeren Schwankungsbreite, die von vielen Faktoren – Homogenität des Boden- und Kompostmaterials, klimatische Bedingungen (Temperatur, Feuchtigkeit, Licht) in der Vegetationshalle u. a. – abhängig ist. Zudem ist ein Verlust von Ammonium-N durch thermische Zersetzung während der für die analysengerechte Aufbereitung der Kompostprobe erforderlichen Trocknung (105°C) nicht auszuschließen. Davon betroffen dürften insbesondere diejenigen Komposte sein, die einen höheren Anteil an

Ammonium-N aufweisen. Vergleicht man die Genauigkeit der Prognose des IR-Modells mit der chemischer und biologischer Modelle (siehe *Ebertseder (1997)* und *Popp (1997)*), so stellt man fest, daß lediglich der Parameter „ $\ln C/N_{K_2SO_4}$ “ eine ebenso gute Abschätzung der N-Wirkung ermöglicht (Abb. 1). Zwischen kurzfristiger Stickstoffwirkung und Ertrag besteht erwartungsgemäß eine enge Beziehung. Somit überrascht es nicht, daß die IR-Spektroskopie auch eine genaue Prognose ($r^2 = 0,74$) der Ertragswirkung von Biokomposten erlaubt (Tab. 2). Im Vergleich dazu sind die chemischen und biologischen Modelle zur Abschätzung des Ertrages ungenauer. Erst die Kombination ausgewählter chemischer und biologischer Parameter (C/N_t , $\ln C/N_{K_2SO_4}$, pH_{5h}) durch multiple Regressionsanalyse liefert ein Modell mit einem ähnlichen Bestimmtheitsmaß (*Popp et al., 1996; Abb. 2*).

Tabelle 2: Statistische Kennwerte der IR-Modelle zur Prognose der N-Wirkung und relevanten Parameter von Biokomposten.

Table 2: Statistical data of the IR models for estimating the N effect and relevant parameters of biocomposts.

Variable	n	r ²	RMSEE	RMSECV
C _t	81	0,98	8,5	9,9
N _t	81	0,94	0,99	1,1
C _t /N _t	81	0,92	0,86	0,98
pH _{5h}	81	0,85	0,24	0,28
Mehrertrag	81	0,74	4,1	4,2
N-Mehrentzug	81	0,64	28,3	34,0

n: Anzahl der Kalibrierungsspektren

r²: Bestimmtheitsmaß

RMSEE: mittlerer Vorhersagefehler der Kalibrierung

RMSECV: mittlerer Vorhersagefehler der Kreuzvalidierung

Die IR-Spektroskopie eignet sich sehr gut zur Ermittlung relevanter Kompostparameter, wie aus dem hohen Bestimmtheitsmaß ($r^2 > 0,92$; Tab. 2) der IR-Modelle zur Prognose von C_t, N_t und C_t/N_t ersichtlich ist. Die RMSECV liegen bei 9,9, 1,1 und 0,98 (Tab. 2). Diese relativ geringen Vorhersagefehler sind einerseits auf das identische und homogen aufbereitete Kompostmaterial für die Elementaranalyse und IR-Spektroskopie, andererseits auf die Meßgenauigkeit der Referenzwerte zurückzuführen. Das auf den NIR-Spektren von 21 Kompostproben basierende Modell von Horst et al. (1996) weist ähnliche Werte für C_t (0,99; 16,1) und N_t (0,99; 1,6) auf. Schließlich ermöglicht auch das IR-Modell zur Abschätzung von pH_{5h} eine genaue Prognose ($r^2 = 0,85$) dieses biologischen Parameters mit einem relativ niedrigen Vorhersagefehler (Tab. 2).

Neben der internen Validierung (Kreuzvalidierung) wurde auch eine externe Validierung durchgeführt, um die Qualität der erstellten IR-Modelle zu beurteilen. Dabei wurden die 81 Eichproben in einen Satz Kalibrierungsspektren und einen Satz Testspektren aufgeteilt. Diese zwei Gruppen waren etwa gleich groß und hatten eine ähnliche Verteilung der Konzentrationswerte. Die statistischen Kennwerte der internen und externen Validierung stimmen gut überein. Die erstellten IR-Modelle zeigen demnach ein stabiles Verhalten.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die IR-Spektroskopie eine sehr gute Prognose ausgewählter Kompostparameter und eine ausreichend genaue Abschätzung der Stickstoff- und Ertragswirkung von Biokomposten ermöglicht. Dies erklärt sich offensichtlich dadurch, daß das Infrarot-Spektrum einen „Fingerabdruck“ des gesamten Kompostmaterials darstellt. Es erfaßt alle organischen und anorganischen Kompostbestandteile und differenziert die verschiedenen chemischen Strukturen. Somit enthält das IR-Spektrum wesentlich mehr Information über die chemische Zusammensetzung (Qualität) des Kompostmaterials, verglichen mit einzelnen chemischen (C_t, N_t, C_t/N_t, C/N_{K₂SO₄}) oder biologischen (pH_{5h}) Parametern. Dies trifft vor allem hinsichtlich der Prognose der Ertragswirkung zu. Der

Ertrag ist ein stark aggregierender Beurteilungsmaßstab; er hängt von vielen Faktoren ab, die erwartungsgemäß von einzelnen chemischen oder biologischen Kompostparametern nicht erfaßt werden können. Folglich sind die Modelle, die auf diesen einzelnen Parametern basieren, ungenauer im Vergleich zum IR-Modell. Eine ähnlich zuverlässige Prognose kann erst durch multiple Regression der einzelnen chemischen und biologischen Parameter erreicht werden, allerdings mit der Konsequenz, daß der analytische Aufwand größer wird.

4 Schlußfolgerung

Die auf IR-Spektren basierenden Modelle ermöglichen eine exakte Prognose ausgewählter Kompostparameter (C_t, N_t, C_t/N_t, pH_{5h}) und eine ausreichend genaue Abschätzung der zu erwartenden kurzfristigen Stickstoff- und Ertragswirkung von Bioabfallkomposten im Gefäßversuch. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode gegenüber den konventionellen liegt darin, daß man die Stickstoff- und Ertragswirkung und die relevanten Parameter einer „unbekannten“ Kompostprobe aus ihrem IR-Spektrum simultan vorhersagen kann. Zudem sind diese Modelle den chemischen oder biologischen überlegen, da die IR-Technik wesentlich schneller, kostengünstiger und umweltfreundlicher ist und sich gut für den Routinebetrieb eignet.

Danksagung

Wir danken Frau Heide Scherzer und Herrn Detlef Seiffert für die ausgezeichnete technische Unterstützung.

Literatur

- Capriel, P. (1997): Hydrophobicity of the organic matter in arable soils: influence of management. *Eur. J. Soil Sci.* 48, 457–462.
- Capriel, P., Beck, T., Borchert, H., Gronholz, J. and Zachmann, G. (1995): Hydrophobicity of the organic matter in arable soils. *Soil Biol. Biochem.* 27, 1453–1458.
- Ebertseder, Th. (1997): Qualitätskriterien und Einsatzstrategien für Komposte aus Bioabfall auf landwirtschaftlich genutzten Flächen. Dissertation, Lehrstuhl für Pflanzenernährung, TU München.
- Ebertseder, Th., Gutser, R. und Claassen, N. (1994): Parameter zur Abschätzung der Wirkung von Bioabfallkomposten auf das Pflanzenwachstum. *VDLUFA-Schriftenreihe* 38, Kongreßband 1994, 325–328.
- Gutser, R. (1996): Klärschlamm und Biokompost als Sekundärrohstoffdünger. *VDLUFA-Schriftenreihe* 44, Kongreßband 1966, 29–43.
- Gutser, R. and Dosch, P. (1996): Cattle-slurry-¹⁵N turnover in a longterm field trial, in C. Rodriguez-Barranco (ed): *Fertilizers and Environment*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, NL, 345–350.
- Helm, M. (1995): Prozeßführung bei der Kompostierung von organischen Reststoffen aus Haushalten. *KTBL-Schrift* 371, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft (Hrsg.), Darmstadt, zugleich Dissertation, Institut für Landtechnik, Technische Universität München.

- Horst, H., Pape, H., Asche, E. und Steffens, D.* (1996): Bestimmung organischer C-Fractionen in Biokomposten mittels Nah-Infrarot-Spektroskopie. VDLUFA – Schriftenreihe 44, 417–420.
- Nicolardot, B., Chaussod, R., Morel, J.-L., Guckert, A., Benistant, D., Catroux, G. et Germon, J.-C.* (1986): Appreciation simple de la maturite des composts urbains en relation avec leurs effets sur la production vegetale. *Agronomie* 6, 819–827.
- Niemeyer, J., Chen, Y. and Bollag, J. M.* (1992): Characterization of humic acids, composts and peats by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 135–140.
- Popp, L.* (1997): Reifekriterien und Einsatzmöglichkeiten für Komposte aus Bioabfall im Gartenbau und Gartenlandschaftsbau. Dissertation, Lehrstuhl für Pflanzenernährung, TU München.
- Popp, L., Ebertseder, T., Gutser, R., Fischer, P. und Claassen, N.* (1996): Prognose der kurzfristigen N-Wirkung von Komposten durch Kombination chemischer und biologischer Parameter. VDLUFA – Schriftenreihe 44, 397–400.
- Watanabe, M. and Kurihara, K.* (1982): Physiochemical characteristics of municipal refuse compost for agricultural use. *Bull. Nat. Inst. Agric. Sci., Ser. B*, 33, 161–164.

[P5379B]