

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

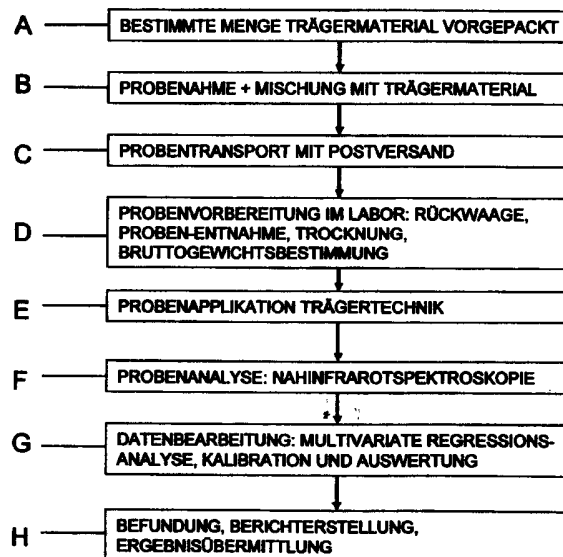
(21) Anmeldenummer: **A 2084/2004** (51) Int. Cl.⁸: **G01N 21/31** (2006.01),
(22) Anmeldetag: **10.12.2004** **G01N 21/55** (2006.01),
(43) Veröffentlicht am: **15.06.2006** **G01N 33/483** (2006.01)

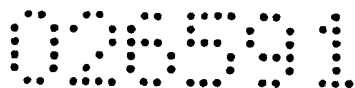
(73) Patentanmelder:

IPUS - INDUSTRIE-PRODUKTIONS- UND
UMWELTECHNISCHES SERVICE GMBH
A-8786 ROTTENMANN (AT)

(54) **VERFAHREN ZUM HYGIENISCHEN VERSAND UND ZUR SCHNELLANALYTIK VON
PASTÖSEN UND FLÜSSIGEN EUTROPHEN STOFFEN MITTELS TRÄGERTECHNIK UND
SPEKTROSKOPISCHER METHODE**

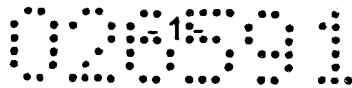
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum hygie-
nischen Versand und zur Schnellanalytik von
flüssigen und pastösen eutrophen Stoffen wie
tierische Exkremente, Gülle, Gärprodukten der
Biogasgewinnung und Klärschlamm, das mit
einem geringen Aufwand an nasschemischen
Labormethoden auskommt und unter hygieni-
schen Bedingungen rasch und mit geringst-
möglicher Geruchsbelästigung zuverlässig er-
folgt, indem flüssigkeitsbindendes Trägermate-
rial in eine Versandtasche aus Kunststoff vorge-
packt wird (A), die Probenahme durch Abfüllung
der eutrophen Probe in die Versandtasche er-
folgt (B), diese mit Postversand zum Labor ge-
bracht wird (C), dort die Probenvorbereitung (D),
die Probenapplikation mit dem Trägermaterial
(E) und die Vermessung der Probe mittels Re-
flexionsspektroskopie im Wellenlängenbereich
von 800 - 2500 nm durchgeführt wird (F) und die
gemessenen Absorptionswerte durch Vergleich
mit anderen Messergebnissen ähnlich zusam-
mengesetzter Proben mittels einer Kalibration
und multivariaten Regressionsanalyse ausge-
wertet werden (G) und auf dieser Basis die Be-
fundung, Berichterstellung und Ergebnisüber-
mittlung (H) erfolgt und die kurze Zeitspanne
zwischen Probenahme und Auswertung der Er-
gebnisse eine schnelle Bewertung des chemi-
schen Zustandes der Proben ermöglicht.





ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum hygienischen Versand und zur Schnellanalytik von flüssigen und pastösen eutrophen Stoffen wie tierische Exkremente, Gülle, Gärprodukten der Biogasgewinnung und Klärschlamm, das mit einem geringen Aufwand an nasschemischen Labormethoden auskommt und unter hygienischen Bedingungen rasch und mit geringstmöglicher Geruchsbelästigung zuverlässig erfolgt, indem flüssigkeitsbindendes Trägermaterial in eine Versandtasche aus Kunststoff vorgepackt wird (A), die Probenahme durch Abfüllung der eutrophen Probe in die Versandtasche erfolgt (B), diese mit Postversand zum Labor gebracht wird (C), dort die Probenvorbereitung (D), die Probenapplikation mit dem Trägermaterial (E) und die Vermessung der Probe mittels Reflexionsspektroskopie im Wellenlängenbereich von 800 - 2500 nm durchgeführt wird (F) und die gemessenen Absorptionswerte durch Vergleich mit anderen Messergebnissen ähnlich zusammengesetzter Proben mittels einer Kalibration und multivariaten Regressionsanalyse ausgewertet werden (G) und auf dieser Basis die Befundung, Berichterstellung und Ergebnisübermittlung (H) erfolgt und die kurze Zeitspanne zwischen Probenahme und Auswertung der Ergebnisse eine schnelle Bewertung des chemischen Zustandes der Proben ermöglicht.



PATENTANTRAG

1 Hygienisches Verfahren zur Schnellanalytik von flüssigen und pastösen eutrophen Stoffen mittels Trägertechnik und spektroskopischer Methode

3 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Versand und der schnellen Ermittlung der chemischen Zusammensetzung von pastösen bzw. flüssigen, eutrophen, heterogenen und nichthygienischen Stoffen wie tierische Exkrememente, Gülle, Gärsubstrate und Gärprodukte der Biogasgewinnung sowie Klärschlamm.

4 Stand der Technik

Eutrophe - mit Reststoffen stark befrachtete - Substanzen wie tierische Exkrememente, Gülle, Biogasprodukte und Klärschlamm sind wertvolle Nährstoff- bzw. Energieträger, deren optimale Nutzung und geordnete Rückführung in den Naturkreislauf eine bestmögliche Kenntnis der Inhaltsstoffe voraussetzt. Zwischen Fütterung, Nährstoffgehalt der Exkrememente, Nutzen und Umweltbelastung besteht eine enge Beziehung (Literaturzitat 1). In der Praxis liegen aber im Hinblick auf eine optimale Fütterung bzw. Düngung mit Gülle oder Klärschlamm als auch die Prozess-Steuerung von Biogasanlagen aus Gründen der Manipulation und der Kosten nur in wenigen Fällen echte Analysendaten vor.

Gülle als landwirtschaftliches Abprodukt stellt einerseits einen rasch wirksamen Pflanzennährstoff dar, andererseits kann Gülle aber durch einen hohen Tierbesatz pro Flächeneinheit und intensive Eiweißfütterung zu Umweltproblemen führen. Neben unmittelbaren Belastungen bei der Ausbringung ist ein Einfluß auf den lokalen und überregionalen Stickstoffhaushalt durch

Emissionen auch während der Lagerung gegeben. Einerseits zur Erstellung einer betrieblichen Nährstoffbilanz, andererseits zur Optimierung der Fütterung und Düngung und zur Güllebehandlung ist die Kenntnis der Nährstoffgehalte und deren Verhältnis zueinander von Vorteil.

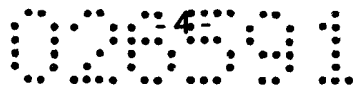
Als für die praktische Anwendung wesentliche Parameter sind anzuführen: Gesamtstickstoff, Ammoniumstickstoff, Gesamtkohlenstoff, Trockenmasse, Phosphat, Kalium, Calcium und die Summe aller Mineraloxide in Form des Aschegehalts.

In der Praxis wurden dazu verschiedene Verfahren erprobt, eine zufriedenstellende rasche und kostengünstige Ermittlung der Zusammensetzung von tierischen Exkrementen bzw. Gülle steht aber bis heute nicht zur Verfügung. In Entwicklung stehen spektroskopische Verfahren zur Ermittlung der Gullenährstoffe wie die Nahinfrarotspektroskopie (NIRS) (Literaturzitat 2), bei welcher die Proben jedoch im flüssigen Zustand in eigens konstruierten Meßzellen vermessen werden, wobei methodische Einschränkungen wie das notwendige Homogenisieren der Probe, Temperieren der Meßzelle, deren geringe Spaltbreite und Entmischung der Probe während der Messung sowie aufwändige Reinigungsschritte gegeben sind (Literaturzitate 3 und 4). Bei der spektroskopischen Analyse von festen eutrophen Stoffen wie Böden müssen aus trockenen Proben gezielte Eluatfraktionen hergestellt werden, die entweder im flüssigen Zustand oder an Trägermaterialien adsorbiert vermessen werden (Literaturzitate 5 u 6).

Die Gewinnung von Methangas oder Biogas zur Energieerzeugung gewinnt immer mehr an Bedeutung. Als Gärsubstrat werden feste und flüssige biogene Abfallstoffe in der Regel aus der Industrie, aus dem Gewerbe, aus der Landwirtschaft, aus Haushalten und aus Abwasserreinigungsanlagen eingesetzt. Die Biogasgewinnung erfolgt anaerob in einem Fermenter unter kontrollierten Bedingungen bei etwa 30°C bis 40°C oder 50°C bis 57°C und basiert auf der Vergärung oder - bei Abfall aus der

020301

Landwirtschaft bevorzugt - Co-Vergärung. Das Gärsubstrat wird mithilfe von Methanbakterien stufenweise, in im Wesentlichen vier Phasen, unter Bildung von im Großen und Ganzen Methan, Kohlendioxid und Wasser abgebaut (etwa 2/3 Methan, etwa 1/3 Kohlendioxid und Restgase). Die typischerweise am Gärungsprozess teilhabenden Bakterien sind beispielsweise Arten der Gattungen Clostridia, Bacteroides, Bacillus, Acetobacterium, Acetomonas, Peptostreptococcus, Methanotrix, Methanobacterium, Methanosarcina etc. Sie werden dem Gärsubstrat im Fermenter als so genanntes Impfmateriail zugegeben. Eine zufriedenstellende Vergärung wird bei einem pH-Wert zwischen 6,5 bis 8, am günstigsten im engeren Bereich von 7 erreicht. Von Wichtigkeit ist das Nährstoffverhältnis, nämlich das Verhältnis (CNP-Verhältnis) von Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, aber auch Spurenelemente. Das CNP-Verhältnis ist günstigerweise etwa bei C:N 10 bis 16:1 und N:P 7:1 zu halten. Durch vielfältige Störungen im biologischen Prozessablauf können sich die Methangasbakterien nicht in gewünschter Weise vermehren, wodurch die Reaktionen zur Bildung des Methans nur gehemmt bzw. verzögernd ablaufen können. Insbesondere betreffen dies die gelösten Stoffe, wie Stickstoffverbindungen und flüchtige Fettsäuren. Wenn diese im Übermaß im Gärsubstrat vorhanden sind, wirken sie für die Methanbakterien toxisch. Oftmals fällt der pH-Wert in den sauren Bereich und es folgt ein Anstieg an undissoziierten Fettsäuren, wie z.B. Essigsäure, Buttersäure, Propionsäure, Valeriansäure, etc. Die Gasproduktion sinkt ab, der Gehalt an Kohlendioxid steigt und es kommt zur Schaumbildung. Diese genannten Störungen führen zu einer Minderung der Bio-Energieerzeugung. Um Störungen möglichst zu vermeiden, bzw. um ihnen zeitgerecht entgegenzutreten zu können, empfiehlt es sich, in regelmäßigen Abständen von wenigen Tagen (üblicherweise ein bis zwei Wochen) chemische Analysen von Proben des Gärproduktes aus dem biologischen Reaktor vorzunehmen. Die vergorenen Gärprodukte können nach der Biogaserzeugung als



hochwertige Dünger auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden, wenn die Gehalte an Nährstoffen bekannt sind und die Ausbringung an diese angepasst entsprechend den Vorschriften vorgenommen wird. Insbesondere erlaubt die Messung der quantitativen Gehalte an Trockensubstanz, Glühverlust, Gesamtstickstoff, Ammonium und flüchtigen Fettsäuren in Verbindung mit der Messung von Temperatur und pH-Wert bereits eine Beurteilung des Gärzustandes und der Aktivität der am Umsetzungsprozess beteiligten Mikroorganismen sowie des Düngewertes der vergorenen Gärprodukte (Literaturzitat 7).

Die Messung dieser Parameter in der Praxis erfolgt derzeit nach aufwändigen nasschemischen Verfahren in dafür geeigneten Laboratorien: Die Trockensubstanz ist die nach dem festgelegten Trocknungsverfahren erhaltene Masse an fester Substanz. In der Flüssigfermentation variiert die Trockensubstanz zwischen 3 und 150 g/kg Inputmaterial und nimmt während der Fermentation durch den Abbau organischer Substanz ab. Nach der Vorschrift EN 12880 S 2a werden zur Ermittlung der Trockensubstanz Schlammproben in einem Trockenschrank bei 105°C für 12 Stunden getrocknet. Als Glühverlust bezeichnet man den durch das Glühen der Trockenmasse eines Schlammes oder Sedimentes unter bestimmten Bedingungen als Gas entweichenden Massenanteil. Er ist eine der wichtigsten Prozessgrößen der Biogasgewinnung, da er unter Berücksichtigung der Substratart eine Aussage über die zu erwartende Biogasausbeute erlaubt. Bei Biogassubstraten sind Glühverluste zwischen 50 und 98% zu erwarten, die je nach Vergärbarkeit in der Fermentation durch Abbau reduziert werden. Gemäß DIN 38414 S 3 wird zur Ermittlung des Glühverlustes die Trockenmasse einer Probe 3,5 Stunden bei 550°C im Glühofen geglüht. Gesamt-Stickstoff ist die Massenkonzentration an organisch gebundenem Stickstoff und Ammoniumstickstoff in einer Probe. Ein hoher Gehalt an Gesamt-Stickstoff über 3 g/kg Substrat führt zu Inhibitionen des Gärprozesses durch gelöstes Ammoniak, ein zu niedriger Gehalt

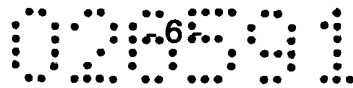
limitiert das Wachstum der Mikroorganismen. Gemäß der Vorschrift EN 25663 H 11 werden zur Ermittlung des Gesamtstickstoffes die Analysenproben in stark schwefelsaurer Lösung bei hoher Temperatur unter Zusatz von Selenreaktionsgemisch katalytisch aufgeschlossen und der organisch gebundene reduzierte Stickstoff in Ammonium überführt. Durch nachfolgende Wasserdampfdestillation wird das Ammonium in eine Borsäurevorlage überführt und sein Gehalt titrimetrisch bestimmt. Die Bestimmung des Ammoniums erfolgt analog zur Bestimmung des Gesamtstickstoffes ohne Aufschluss der Proben. Die flüchtigen Fettsäuren werden mittels Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektion bestimmt. Alle diese genannten Analysen sind entweder zeitraubend oder sehr aufwändig. Darüber hinaus verlangt die Durchführung nach qualifiziertem Laborpersonal.

Klärschlamm als Abprodukt der Siedlungswasserwirtschaft verursacht je nach Zusammensetzung und Schadstoffgehalt zunehmend hohe Kosten bei der Entsorgung. Ein gewisser Anteil kann aber in der Landwirtschaft als Dünger nutzbringend eingesetzt werden. In diesen Fällen ist die Kenntnis der Nährstoffgehalte von Vorteil, da eine gezielte Ausbringung dadurch möglich wird. Derzeit werden diese Parameter mit der gleichen Verfahrensweise wie oben beschrieben, ermittelt.

Besonders hervorzuheben ist, dass beim derzeitigen Stand der Technik die Konservierung von flüssigen eutrophen Stoffen wie Gülle, Gärprodukte aus der Biogaserzeugung und Klärschlamm für die chemische Analyse im Großen und Ganzen durch Tiefkühlung bei Temperaturen unter -20°C erfolgt und dadurch der Probentransport erschwert wird.

5 Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zu gestalten, welches eine durchgehende Verfahrenslinie

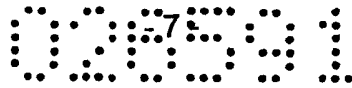


aufeinander abgestimmter Verfahrensschritte mit einer einfachen, hygienischen und zeitsparend durchführbaren Entnahme von flüssigen oder pastösen Proben aus der Tierhaltung, aus Güllegruben, biologischen Reaktoren zur anaeroben Vergärung und aus Schlammbehältern, einer Konservierung bzw. Stabilisierung und dem hygienischen Transport der Probe zum Analysenlabor, einer zeitsparend durchführbaren Probenvorbereitung und chemischen Analyse der Probe ohne die Inanspruchnahme zeitaufwendiger nasschemischer und/oder chromatografischer Analysemethoden aufweist und ohne die Nachteile von anderen spektroskopischen Verfahren in Flüssigzellen eine rasche analytische Beurteilung von tierischen Exkrementen, Gülle, des Gärzustandes der Vergärung im biologischen Reaktor, der Gärprodukte von Biogasprozessen und von Klärschlamm durch Auswertung der durchgeführten physikochemischen Analyse ermöglicht.

So soll es möglich sein eine rasche und zuverlässige Beurteilung von eutrophen pastösen oder flüssigen Stoffen gemäß den oben genannten Parametern durchzuführen, Tierfütterung und Düngung zu optimieren und schnell auf eventuelle Störungen bei Biogasprozessen reagieren zu können.

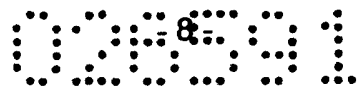
6 Lösung der gestellten Aufgabe

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass flüssigkeitsbindendes Trägermaterial in eine einfach verschließbare Versandtasche aus Kunststoff vorgepackt wird, die danach folgende Probenahme durch hygienische Abfüllung der flüssigen oder pastösen eutrophen Probe mittels eines vorgefertigten Maßgefäßes in die Versandtasche erfolgt, wobei die gesamte Flüssigkeitsmenge der Probe durch Adsorption an die Partikeloberfläche aufgenommen wird und so in einen feuchten Zustand übergeführt wird, die Versandtasche so verschlossen wird, dass ein Entweichen der festen oder



gasförmigen Bestandteile der Probe verhindert und ein hygienischer Transport ermöglicht wird, die Versandtasche mit Postversand zum Labor gebracht wird, dort als Probenvorbereitung die Bruttogewichtsbestimmung, die Entnahme einer definierten Mischung aus Trägermaterial und Probe aus dem Kunststoffsock zur Bestimmung der Trockensubstanz und die Trocknung der Restmenge erfolgt, diese im pulverisierten Zustand oder als Pressling in ein passendes Messgerät zur Reflexionsspektroskopie eingebracht wird, dort die Messung der reflexionsspektroskopischen Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Bereich der Wellenlängen von 400 nm bis 2500 nm erfolgt, und aus den gemessenen Absorptionswerten einer Einzelprobe durch statistischen Vergleich verschiedener Absorptionsbanden bei bestimmten Wellenlängen mit den spektralen Messergebnissen einer Gruppe von Proben ähnlicher chemischer Zusammensetzung mittels bekannter multivariater Berechnungsmethoden der quantitative Gehalt an organisch gebundenem Stickstoff, an Ammonium-Stickstoff, an Gesamtkohlenstoff, an organischen Säuren sowie an chemischem Sauerstoffbedarf, an organischer und anorganischer Substanz und an Faserstoffen ermittelt wird. Für die Auswertung und Beurteilung der spektralen Messergebnisse kann eine Matrix von Analysendaten chemisch ähnlich zusammengesetzter Proben und ein darauf basierendes Prognosemodell zur zeitsparenden Beurteilung herangezogen werden. Auf dieser Basis erfolgt die Befundung, Berichterstellung und Ergebnisübermittlung. Die kurze Zeitspanne zwischen Probenahme und Auswertung der Ergebnisse ermöglicht eine schnelle Bewertung des chemischen Zustandes der Proben.

Als flüssigkeitsbindendes Material kann pulverförmiges bzw. feinkörniges Zeolithmineral oder ein anderer anorganischer respektive organischer Träger eingesetzt werden.



7 Effekte der Erfindung

Als Effekte der Erfindung gelten die Vermeidung von Fehlern und Ungenauigkeiten bei der Probenahme durch den Einsatz eines standardisierten simplen Probenahmeverfahrens, die einfach und von jeder fachlich nicht versierten Person durchführbare hygienische Probenkonservierung, die Vermeidung von Fehlern und Ungenauigkeiten bei der Probenkonservierung und Lagerung, die Vermeidung des Hantierens mit gefährlichen chemischen Substanzen bei der Probenkonservierung, der hygienische und zeitsparende Versand der Probentaschen zum Analytiklabor, die zeitsparend und simpel durchführbare Probenvorbereitung im Analytiklabor, sowie die zeitsparende Auswertung und Beurteilung der Messergebnisse durch Anwendung von automatisierbaren statistischen Verfahren.

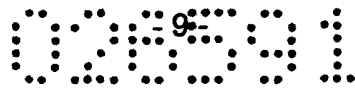
Die Erfindung wird im ~~F~~olgenden anhand von Beispielen näher erläutert:

8 Beispiele

Nachfolgend soll das Verfahren an zwei Beispielen erläutert werden. Die **Fig. 1** zeigt ein Flussdiagramm der zeitlichen Abfolge der einzelnen Verfahrensschritte. Die **Fig. 2a** zeigt eine Kalibrationskurve von Ammonium nach diesem Verfahren. Die **Fig. 2b** zeigt eine Kalibrationskurve von Gesamtstickstoff nach diesem Verfahren. Die spektroskopische Analyse von 5 unbekannten Gärprodukten der Biogasgewinnung und die Überprüfung durch nassanalytische Messung ist in **Fig. 2c** für den Parameter Ammonium, und in **Fig. 2d** für den Parameter Gesamtstickstoff gezeigt.

9 Figurenbeschreibung

Beispiel 1



Verfahrensschema der Schnellanalytik von eutrophen Stoffen wie tierische Exkremente, Gülle, Gärprodukte der Biogasgewinnung und Klärschlamm für den Praxiseinsatz: Die Verfahrensschritte sind nach ihrem zeitlichen Ablauf alphabetisch in die Schritte A - H eingeteilt.

In Schritt A wird vom Analysenlabor eine bestimmte Menge Trägermaterial in verschließbare Kunststoffsäcke vorgepackt und dieses an den Ort der Probenahme per Postversand übermittelt. Im Schritt B erfolgen die Probenahme und Abfüllung der Probe in die Kunststoffsäcke bei gleichzeitiger Konservierung der Probe durch Mischung mit dem Trägermaterial. Schritt C kennzeichnet den Postversand der mit der Mischung befüllten Kunststoffsäcke zum Analysenlabor. Die im Analysenlabor angekommenen Kunststoffsäcke werden im Schritt D geöffnet, rückgewogen, ein Teil der Mischung wird entnommen, getrocknet und das Nettogewicht bestimmt. Im Schritt E erfolgt die Vorbereitung der Probenmischung für die Messung, im Schritt F erfolgt die Vermessung der vorbereiteten Probenmischung durch Nahinfrarotspektroskopie, im Schritt G erfolgt die multivariate Datenanalyse, Kalibration und Auswertung der vermessenen Probenmischung, im Schritt H erfolgt die Befundung, Berichterstellung und Ergebnisübermittlung.

Beispiel 2: Verfahren zur Bestimmung von Ammonium und Gesamtstickstoff in Gärprodukten der Biogasgewinnung

Das Gemisch aus 20,00 g Trägermaterial, beispielsweise Zeolith in der Körnung von 0,3 - 1,0 mm und 20 ml Gärprodukt der Biogasgewinnung wird zur Bestimmung des Bruttogewichts gewogen und vor der Trocknung im Temperaturbereich von 75 °C im Umlufttrockenschrank eine Probenmenge von 5 g entnommen, um das Trockengewicht des Gärprodukts nach DIN 38414 zu bestimmen. Nach dem Erkalten wird die behandelte Probe durch Verrühren im Becherglas in einen homogenen Zustand

übergeführt. Das nunmehr rieselfähige Material wird in eine Meßzelle eingebracht und im Spektrometer im Wellenlängenbereich von 1100 nm bis 2500 nm vermessen.

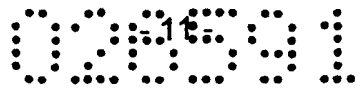
Auf diese Weise werden 40 Proben bearbeitet, von denen die Gehalte an Ammonium und Gesamtstickstoff mittels klassischer nassanalytischer Methoden als Referenzwerte bestimmt wurden. Mit diesen Werten wird mit Hilfe eines EDV-Programms zur multivariaten Datenanalyse ein multiples Korrelationsmodell erstellt.

Anhand der Korrelationen von spektroskopisch (NIRS-Trägertechnik) und nassanalytisch gemessenen Werten (Fig. 2a u. 2b) und weiteren statistischen, programmspezifischen Kennzahlen kann erkannt werden, daß dieses Modell für eine Serienanalyse von Ammonium und Gesamtstickstoff von gleich vorbehandelten Proben der gleichen Art Anwendung finden kann.

Dieses Modell ist beispielsweise zur Prognose für die Parameter Ammonium und Gesamtstickstoff geeignet. Zur Demonstration wurden 5 unbekannte Proben P1 - P5 der gleichen Art wie angeführt vorbehandelt und spektroskopisch vermessen und mit dem zuvor erstellten Kalibrationsmodell verrechnet und die Ergebnisse lt. Fig. 2c u. 2d erhalten. Zur Überprüfung des Modells wurden von den Proben P1 - P5 3 Stichproben (P1, P3, P4) auch konventionell analysiert (Spalte 3 in Fig. 2c u. 2d).

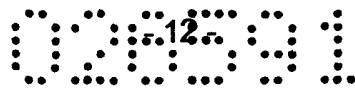
10. Patentansprüche

1. Verfahren zum hygienischen Versand und zur Schnellanalytik von pastösen und flüssigen eutrophen Stoffen wie tierische Exkremente, Gülle, Gärprodukte der Biogasgewinnung und Klärschlamm, das für die notwendigen Teilschritte einer chemischen Beurteilung aufeinander abgestimmte, zeitsparende Verfahrensschritte aufweist, im Praxiseinsatz mit einem geringen Aufwand an nasschemischen Labormethoden auskommt und unter hygienischen Bedingungen



rasch und mit geringst möglicher Geruchsbelästigung zuverlässig erfolgt, dadurch gekennzeichnet,

- dass flüssigkeitsbindendes Trägermaterial in eine einfach verschließbare Versandtasche aus Kunststoff vorgepackt wird (A),
- die danach folgende Probenahme durch hygienische Abfüllung der flüssigen oder pastösen eutrophen Probe mittels eines vorgefertigten Maßgefäßes in die Versandtasche erfolgt, wobei die gesamte Flüssigkeitsmenge der Probe durch Adsorption an die Partikeloberfläche aufgenommen wird und so in einen feuchten Zustand übergeführt wird, die Versandtasche so verschlossen wird, dass ein Entweichen der festen oder gasförmigen Bestandteile der Probe verhindert und ein hygienischer Transport ermöglicht wird (B),
- die Versandtasche mit Postversand zum Labor gebracht wird (C),
- dort als Probenvorbereitung die Bruttogewichtsbestimmung, die Entnahme einer definierten Mischung aus Trägermaterial und Probe aus dem Kunststoffsack zur Bestimmung der Trockensubstanz und die Trocknung der Restmenge erfolgt (D),
- diese im pulverisierten Zustand oder als Pressling in ein passendes Messgerät zur Reflexionsspektroskopie eingebracht wird (E)
- dort die Messung der reflexionsspektroskopischen Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Bereich der Wellenlängen von 400 nm bis 2500 nm erfolgt (F),
- und aus den gemessenen Absorptionswerten einer Einzelprobe durch statistischen Vergleich verschiedener Absorptionsbanden bei bestimmten Wellenlängen mit den spektralen Messergebnissen einer Gruppe von Proben ähnlicher chemischer Zusammensetzung mittels bekannter multivariater Berechnungsmethoden der quantitative Gehalt an organisch gebundenem Stickstoff, an Ammonium-



Stickstoff, an Gesamtkohlenstoff, an organischen Säuren sowie an chemischem Sauerstoffbedarf, an organischer und anorganischer Substanz und an Faserstoffen ermittelt wird (G),

- und auf dieser Basis die Befundung, Berichterstellung und Ergebnisübermittlung erfolgt (H),

und die kurze Zeitspanne zwischen Probenahme und Auswertung der Ergebnisse eine schnelle Bewertung des chemischen Zustandes der Proben ermöglicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als flüssigkeitsbindendes Material pulverförmig gemahlenes Zeolithmineral oder ein anderer anorganischer respektive organischer Träger eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die Auswertung und Beurteilung der spektralen Messergebnisse (G) eine Matrix von Analysendaten chemisch ähnlich zusammengesetzter Proben herangezogen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass für die rechnerische Auswertung der Messergebnisse (G) ein Prognosemodell für eine zeitsparende Bewertung der Nährstoffgehalte und/oder des Gärzustandes von Proben wie tierische Exkremente, Gülle, Klärschlamm, Biogassubstrate und Biogasprodukte erstellt wird.

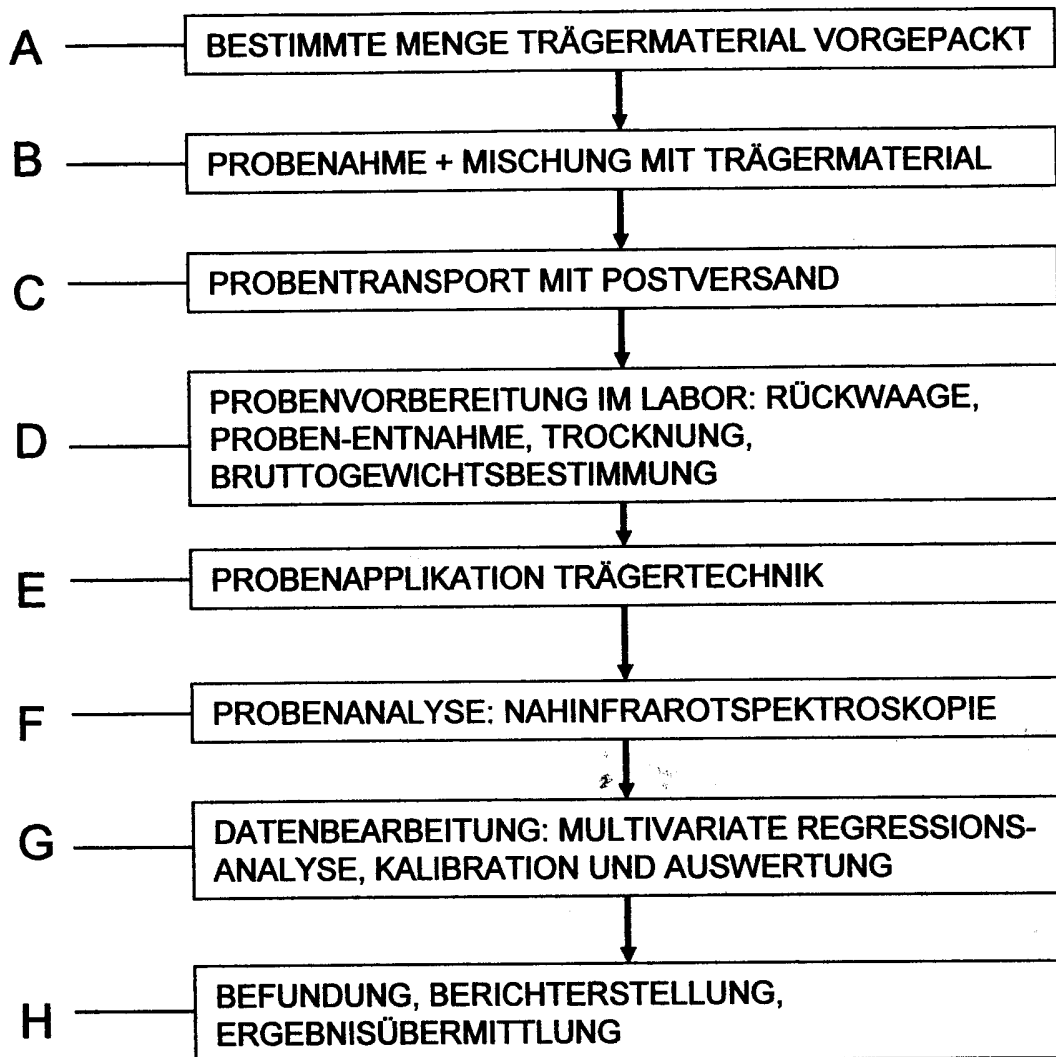
11. Literatur

1. Honeyman, M., S.: .Environment: friendly swine feed formulation to reduce nitrogen and phosphorus excretion. American Journal of Alternative Agriculture 8(3):128-132. 1993.
2. Donald, J., D., Kevin, D., D.: The Physics of Near-Infrared Scattering in Williams, P., Norris, K.: Near-Infrared

00014501

Fig. 1

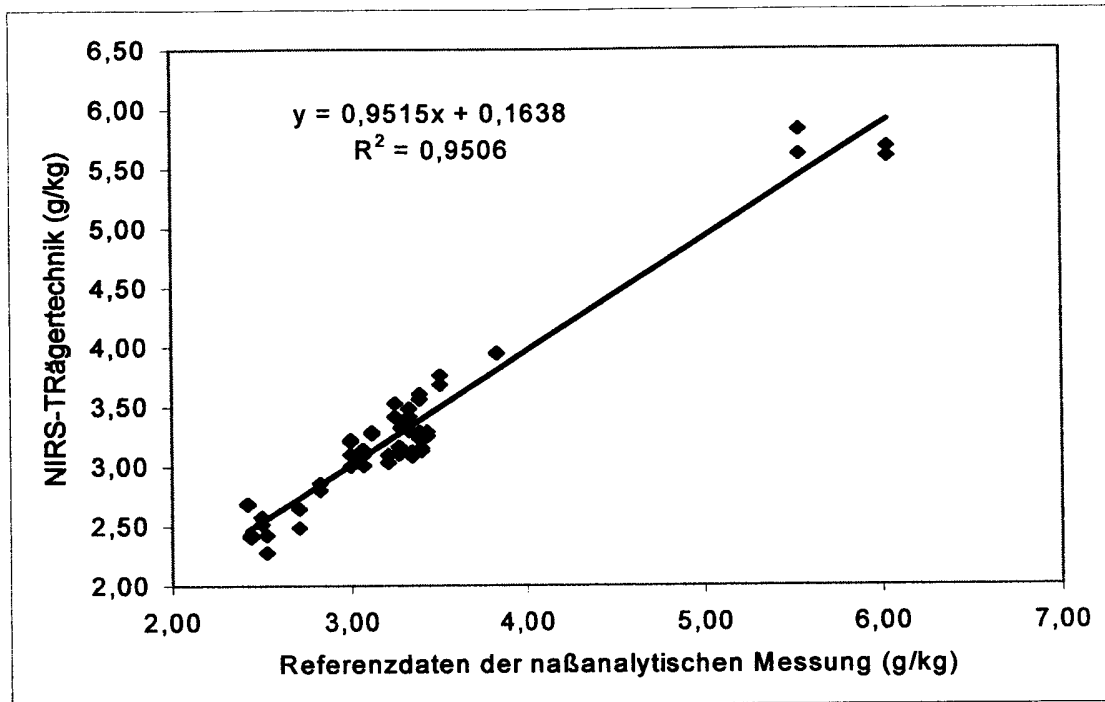
Teilschritte:



020591

Fig. 2a:

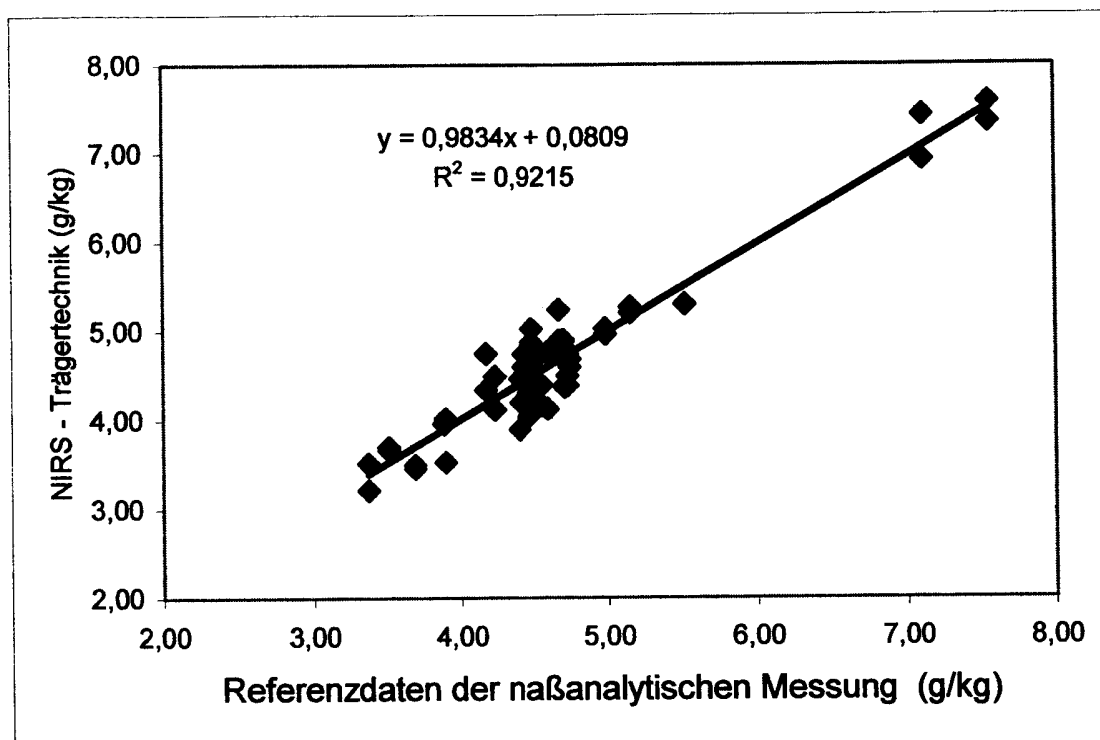
Korrelation der spektroskopisch und naßanalytisch gemessenen Ammoniumgehalte von 40 Gärprodukten der Biogasgewinnung



026591

Fig. 2b:

Korrelation der spektroskopisch und naßanalytisch gemessenen
Gesamtstickstoffgehalte von 40 Gärprodukten der
Biogasgewinnung



000001

Fig. 2c

Spektroskopische Analyse von Ammonium

Unbekannte Probe	Ammonium g/kg	Stichprobe g/kg
P1	5,541	5,615
P2	2,861	
P3	2,822	2,861
P4	3,827	3,957
P5	3,779	

Fig. 2d

Spektroskopische Analyse von Gesamtstickstoff

Unbekannte Probe	Ammonium g/kg	Stichprobe g/kg
P1	7,561	7,580
P2	4,986	
P3	4,569	4,483
P4	5,370	5,206
P5	4,848	

10. Patentansprüche

1. Verfahren zum hygienischen Versand und zur Schnellanalytik von pastösen und flüssigen eutrophen Stoffen wie tierische Exkremente, Gülle, Gärprodukte der Biogasgewinnung und Klärschlamm, das für die notwendigen Teilschritte einer chemischen Beurteilung aufeinander abgestimmte, zeitsparende Verfahrensschritte aufweist, im Praxiseinsatz mit einem geringen Aufwand an nasschemischen Labormethoden auskommt und unter hygienischen Bedingungen rasch und mit geringst möglicher Geruchsbelästigung zuverlässig erfolgt, dadurch gekennzeichnet,

- dass flüssigkeitsbindendes Trägermaterial in eine einfach verschließbare Versandtasche aus Kunststoff vorgepackt wird (A),
- die danach folgende Probenahme durch hygienische Abfüllung der flüssigen eutrophen Probe mittels eines vorgefertigten Maßgefäßes in die Versandtasche erfolgt, wobei die gesamte Flüssigkeitsmenge der Probe durch Adsorption an die Partikeloberfläche aufgenommen wird und so in einen feuchten Zustand übergeführt wird, die Versandtasche so verschlossen wird, dass ein Entweichen der festen oder gasförmigen Bestandteile der Probe verhindert und ein hygienischer Transport ermöglicht wird (B),
- die Versandtasche mit Postversand zum Labor gebracht wird (C),
- dort als Probenvorbereitung die Bruttogewichtsbestimmung, die Entnahme einer definierten Mischung aus Trägermaterial und Probe aus dem Kunststoff sack zur Bestimmung der Trockensubstanz und die Trocknung der Restmenge erfolgt (D),
- diese im pulverisierten Zustand oder als Pressling in ein passendes Messgerät zur Reflexionsspektroskopie eingebracht wird (E)

NACHGEREICHT

- dort die Messung der reflexionsspektroskopischen Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Bereich der Wellenlängen von 400 nm bis 2500 nm erfolgt (F),
- und aus den gemessenen Absorptionswerten einer Einzelprobe durch statistischen Vergleich verschiedener Absorptionsbanden bei bestimmten Wellenlängen mit den spektralen Messergebnissen einer Gruppe von Proben ähnlicher chemischer Zusammensetzung mittels bekannter multivariater Berechnungsmethoden der quantitative Gehalt an organisch gebundenem Stickstoff, an Ammonium-Stickstoff, an Gesamtkohlenstoff, an organischen Säuren sowie an chemischem Sauerstoffbedarf, an organischer und anorganischer Substanz und an Faserstoffen ermittelt wird (G),
- und auf dieser Basis die Befundung, Berichterstellung und Ergebnisübermittlung erfolgt (H),

und die kurze Zeitspanne zwischen Probenahme und Auswertung der Ergebnisse eine schnelle Bewertung des chemischen Zustandes der Proben ermöglicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als flüssigkeitsbindendes Material pulverförmig gemahlenes Zeolithmineral oder ein anderer anorganischer respektive organischer Träger eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die Auswertung und Beurteilung der spektralen Messergebnisse (G) eine Matrix von Analysendaten chemisch ähnlich zusammengesetzter Proben herangezogen wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass für die rechnerische Auswertung der Messergebnisse (G) ein Prognosemodell für eine zeitsparende Bewertung der Nährstoffgehalte und/oder des Gärzustandes von Proben wie Gülle, Klärschlamm, Biogassubstrate und Biogasprodukte erstellt wird.

NACHGEWISSEN



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁷ : G01N 21/31, 21/55, 33/483		
Recherchierter Prüfstoß (Klassifikation): G01N 21/31, 21/25, 21/33/483		
Konsultierte Online-Datenbank: EPODOC, PAJ, WPI, INSPEC		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 10. Dezember 2004 eingereichten Ansprüchen erstellt.		
Kategorie ⁷⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
A	DE 199 54 783 A1 (FLICK et al.) 17. Mai 2001 (17.05.2001) <i>Ganzes Dokument</i>	1
	--	
A	University of Missouri:CAFNR:Research: Experiment Station Final Report "Near Infrared Technology to Determine Manure Nutrients" http://cafnr.missouri.edu/research/consortium/i14.asp <i>Seiten 1 bis 7</i>	1
	--	
A	Soil Science Society of America Journal 66: 1677-1686 (2002) Division S-8 -Nutrient Management & Soil & Plant Analysis D.F. Malley et al.: "Rapid Analysis of Hog Manure and Manure-amended Soils Using Near-infrared Spectroscopy" http://soil.scijournals.org/cgi/content/abstract/66/5/1677 <i>Ganzes Dokument</i>	1
	--	
A	Research and Development: Hog Manure http://www.pdkprojects.com/manure.html <i>Ganzes Dokument</i>	1

Datum der Beendigung der Recherche: 10.05.2005		☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt
		Prüfer(in): Dr. ERBER
⁷⁾ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung : der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist.		