



STØTTET AF

Promilleafgiftsfonden for landbrug

Sammenligning af NMR-analyse (Tveskæg) og

kemisk analyse (Eurofins) af gylleprøver

2021



**TEKNOLOGISK
INSTITUT**



**TEKNOLOGISK
INSTITUT**

Sammenligning af NMR-analyse (Tveskæg) og kemisk analyse (Eurofins) af gylleprøver 2021



Udarbejdet af

Teknologisk Institut
Agro Food Park 15
8200 Aarhus N
Markteknologi

Juli 2021



1.1. Formål og baggrund

Der er udført parallelanalyser af en række gylleprøver med hhv. kemisk analyse ved Eurofins og NMR-analyse med Tveskæg for at opnå basis for sammenligning af resultater på enkeltprøveniveau. Dette er blandt andet for at undersøge muligheden for brug af Tveskæg på biogasanlæg og i forbindelse med Landsforsøgene.

I testen indgår en række gylleprøver fra Landsforsøgene 2020 og fra biogasanlæg, samt 3 gentagelser af ringanalysen er analyseret på Tveskæg jf. nedenstående skema. Der er dog ikke sendt delprøver af ringanalyseprøven til Eurofins, og derfor henvises til Referenceværdierne fra 2021, som udgør sammenligningsgrundlaget.

	NMR-analyse på Tveskæg	Kemisk analyse ved Eurofins
Ringanalyse	3	0*
Landsforsøgene 2020	10	10
Biogasanlæg	16	16

* Referenceværdier for Eurofins 2021

Ud af de 16 biogasprøver, stammer 12 af dem fra Nature Energy Videbæk. Prøverne er i sæt af 2, hvor én er med fiberfraktion og én er uden fiberfraktion.

Ud af Landsforsøgsprøverne fra 2020 er der 4 prøver af svinegylle, 4 prøver af kvæggylle og 2 af biogas. Graferne viser prøverne fordelt på gylletyper.

1.2. Metode

Metoden til forberedelse af prøverne til analyse med Tveskæg-apparatet er sket efter anvisning fra NanoNord. NanoNord har desuden sørget for et apparat med den nyeste softwareopdatering, der blev leveret i slutningen af januar 2021, hvor NanoNord havde testkørt apparatet forud for levering og ligeledes hjælp med opsætning af et "job" på apparatet til udførsel af analyserne i denne test.

Analyse med Tveskæg er udført efter nedenstående procedure, under kontrollerede forhold i laboratoriet på Koldkærgård, Skejby. Dog gælder det for ringanalyseprøverne, at der er udtaget én prøveflaske fra frost, hvorfra der er udtaget 3 delprøver og analyseret med Tveskæg.

1. Optøning af gylleprøve i køleskab
2. Gylleflasken (1 liter) omrystes grundigt
3. Ca. 2-3 dl gylle hældes over i en mindre beholder, hvorefter den blendes grundigt med stavblender
4. Med special rør til Tveskæg suges 42 mm gylle op i røret.
5. Røret sættes i Tveskæg og analyseres i 2 timer



6. Resultat aflæses manuelt på skærm, og tastes i regneark.
7. Den resterende del af den ublendede gylleprøve sendes til Eurofins for kemisk analyse.

1.3. Resultater

I flere tilfælde er målingen med Tveskæg udenfor detektionsområdet. For Total N er den nedre grænseværdi <2,7 kg/t. Der er 5 prøver (heraf alle 4 prøver af kvæggylle og én af svinegylle), som ligger under detektionsgrænsen (markeret med lyserød i regneark), og for 4 ud af de 5 prøver er det samme tilfældet for analyse ved Eurofins.

For tørstof, % er den nedre detektionsgrænse <1,2 %. Der er 2 prøver (markeret med lyserød i regneark), hvor det er tilfældet. De kemiske analyser viser hhv. 1,3 % og 1,7%. Den øvre detektionsgrænse er 10%, og den nås for 2 biogasprøver.

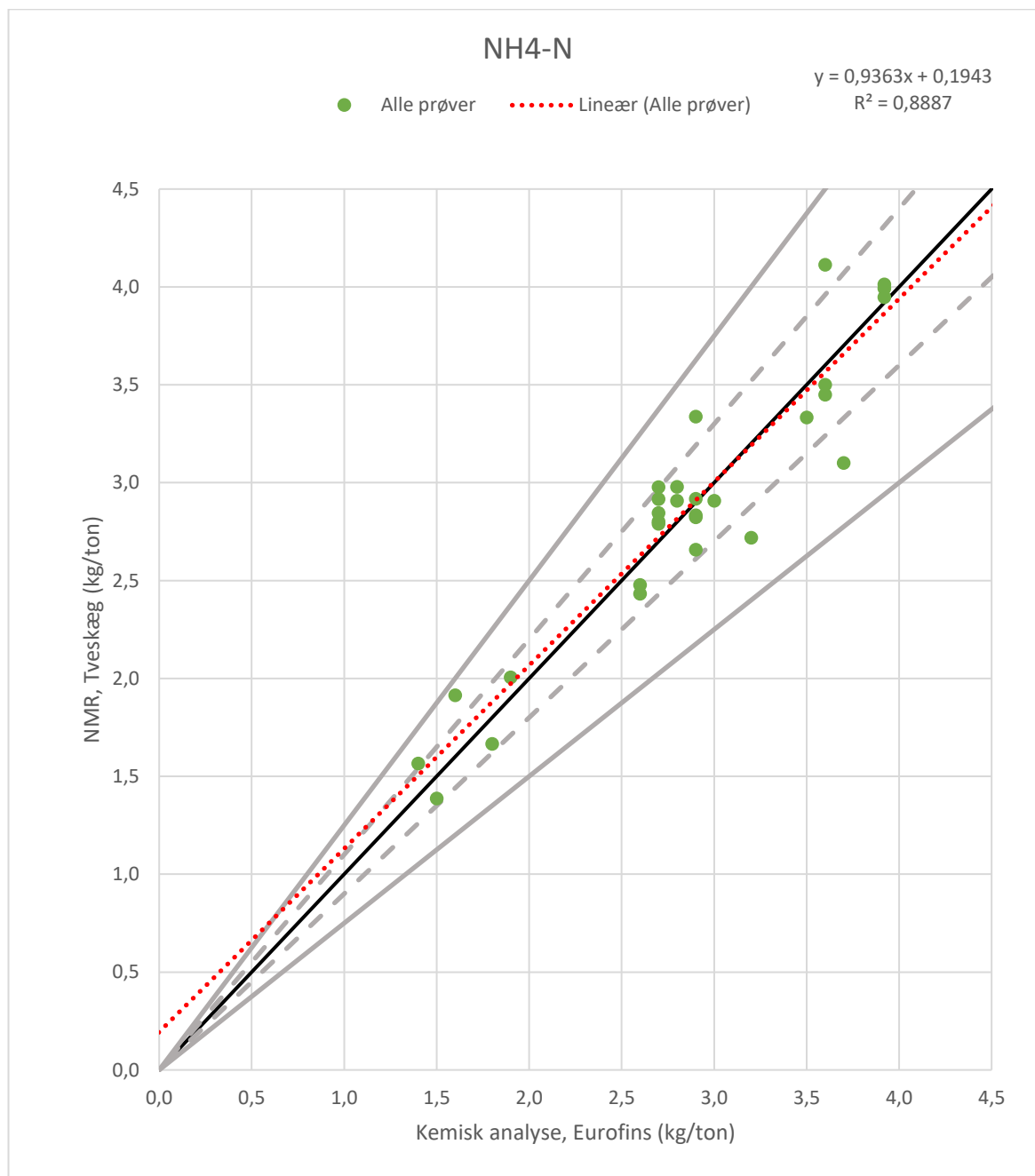
Jf. regnearket er der følgende fordeling ad afvigelser mellem NMR-analyse og kemisk analyse, hvor det er alle prøver ekskl. Ringanalyseprøverne:

- Ammonium-N (> 20% afvigelse for 1 prøver ud af 26 prøver)
- Ammonium-N (> 10% afvigelse for 7 prøver ud af 26 prøver)
- Total N (> 20% afvigelse for 5 prøver ud af 26 prøver)
- Total P (> 20% afvigelse for 13 prøver ud af 26 prøver)
- Tørstof (> 20% afvigelse for 18 prøver ud af 26 prøver)

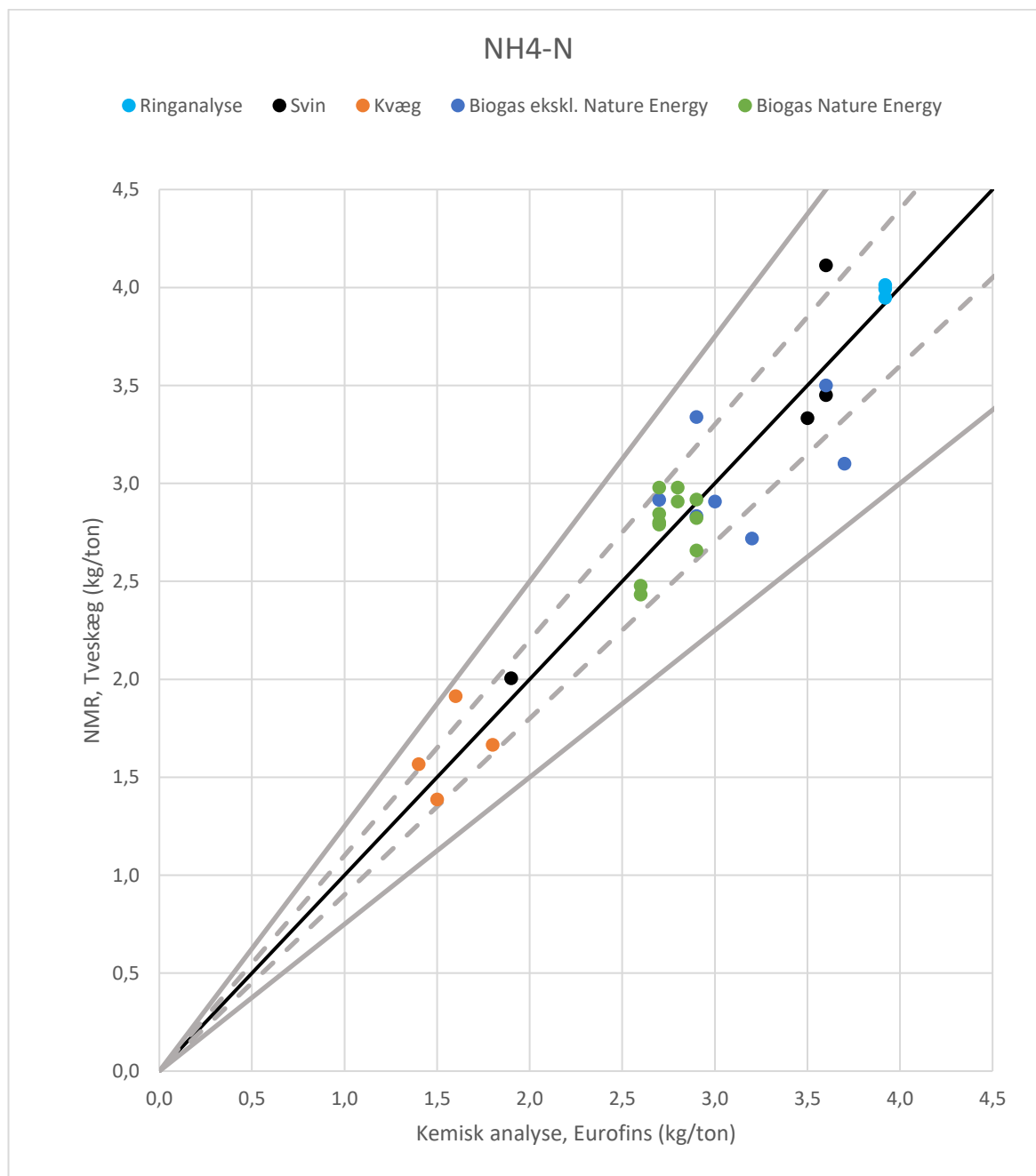
To prøver udgik; én prøve fra Nature Energy uden fiber, er gået tabt i Tveskæganalyse og prøve fra Frijsenborg Biogas blev aldrig modtaget.



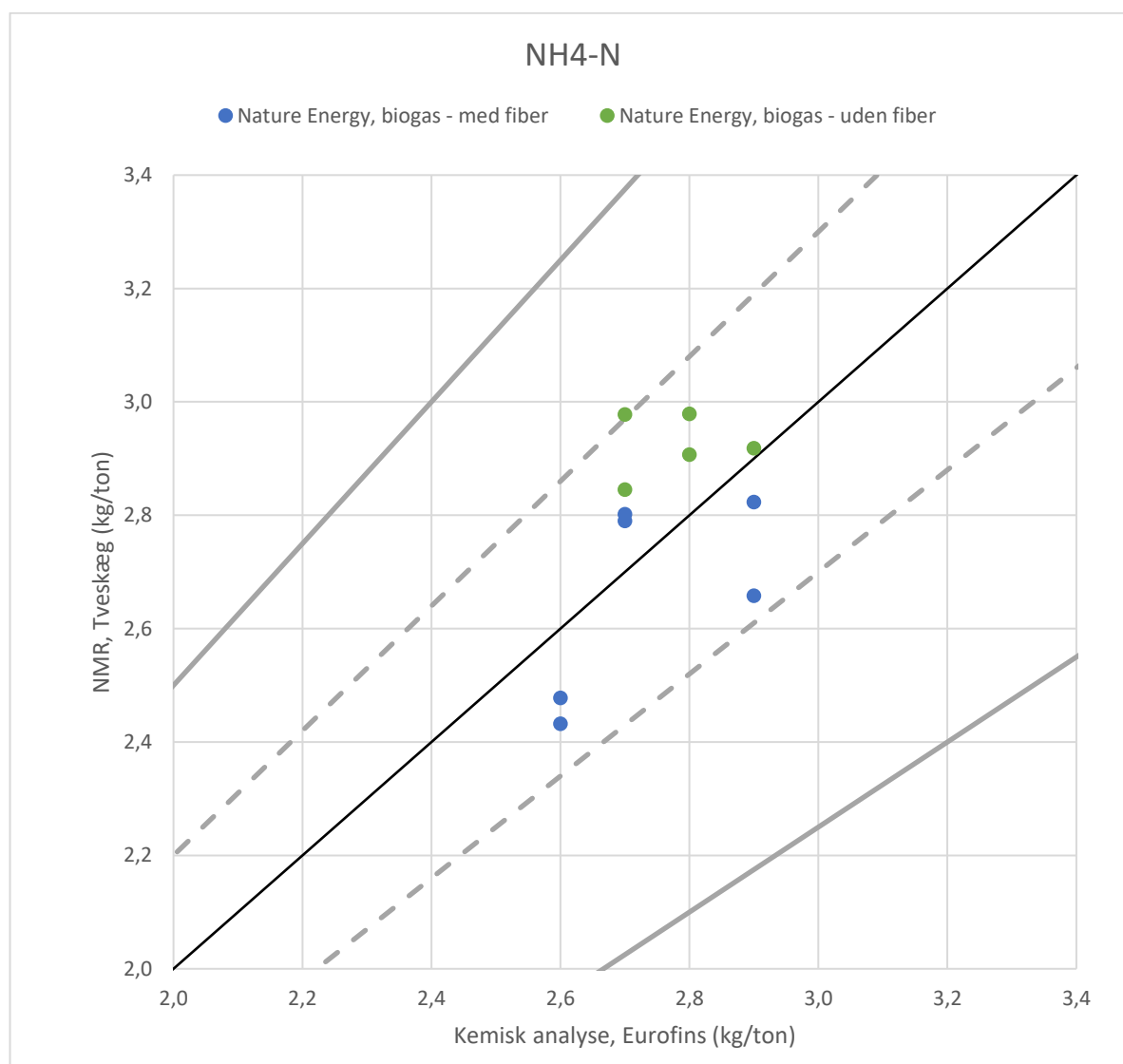
1.3.1. Ammonium-N



Figur 1 Sammenligning af NH₄-N målt med kemisk analyse og NMR for alle prøver. Sort linje viser 1:1 sammenhæng, mens de grå stiplede linjer viser 10 % afvigelse og de grå linjer viser 25% afvigelse. Den røde stiplede linje er tendenslinjen.



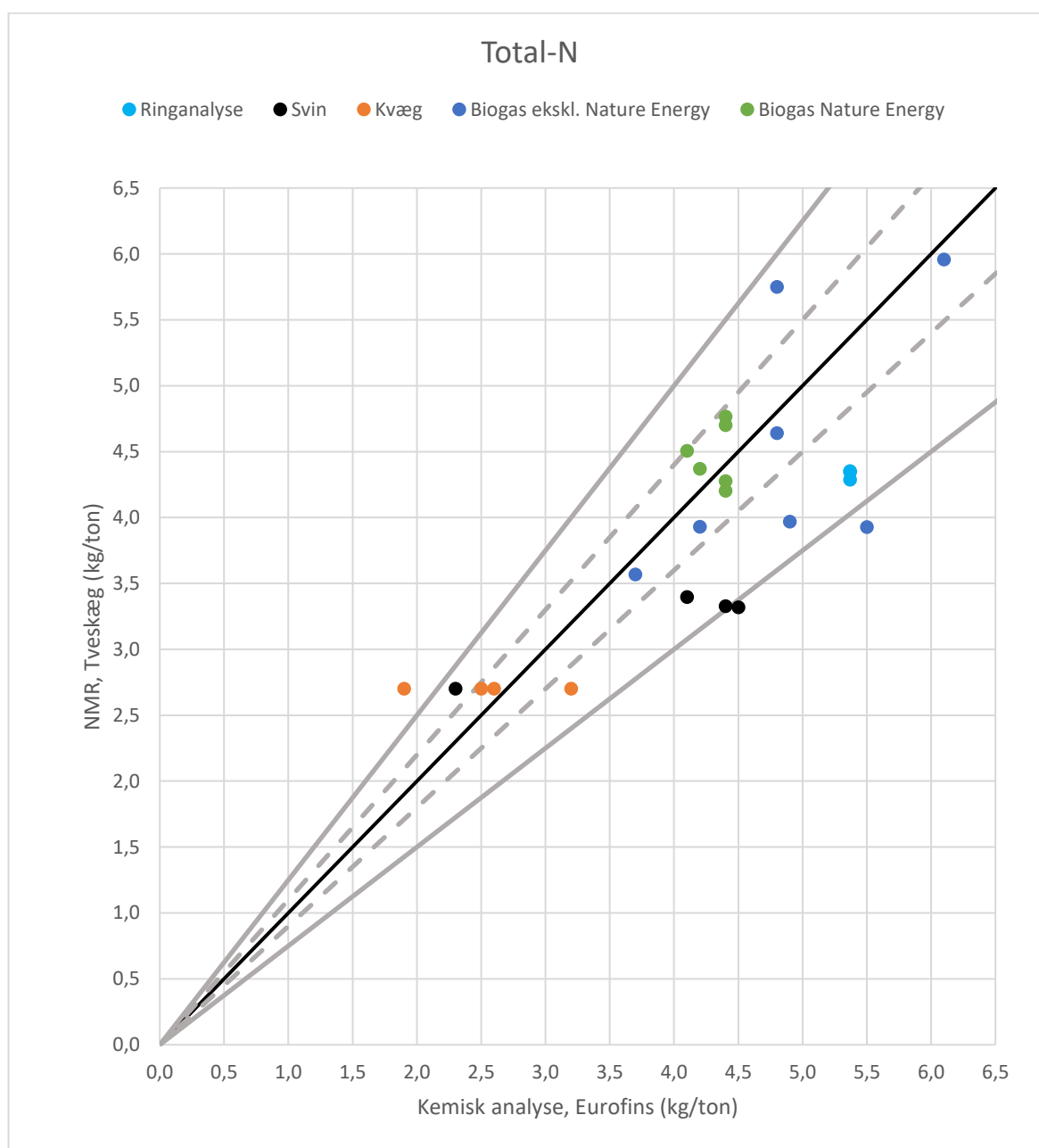
Figur 2 Sammenligning af NH₄-N målt med kemisk analyse og NMR. Sort linje viser 1:1 sammenhæng, mens de grå stiplede linjer viser 10 % afvigelse og de grå linjer viser 25% afvigelse.



Figur 3 Sammenligning af NH₄-N målt med kemisk analyse og NMR for prøver fra Nature Energy, hhv. med og uden fiber. Sort linje viser 1:1 sammenhæng, mens de grå stiplede linjer viser 10 % afvigelse og de grå linjer viser 25% afvigelse.



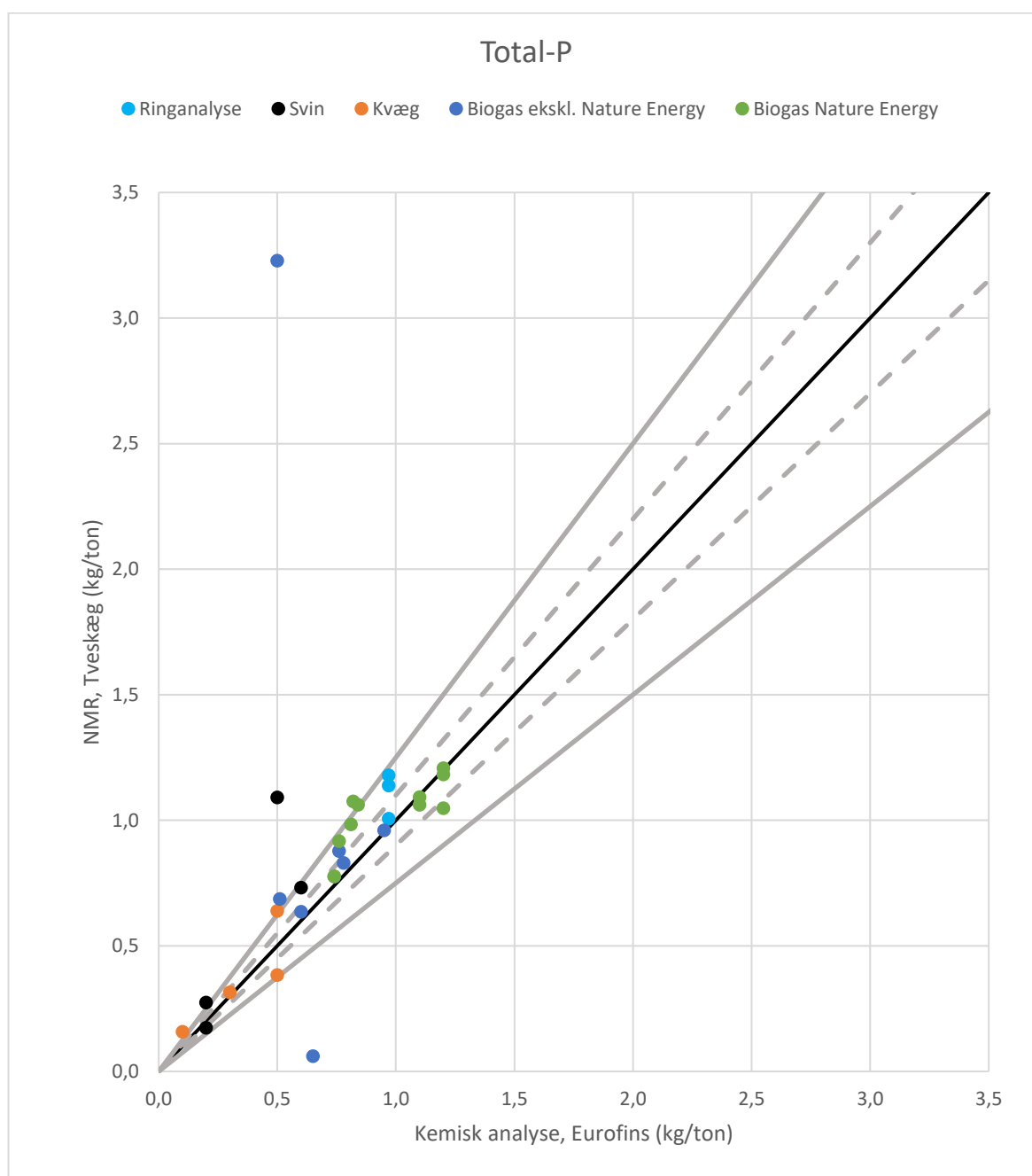
1.3.2. Total N



Figur 4 Sammenligning af Total-N målt med kemisk analyse og beregnet via måling med NMR. Sort linje viser 1:1 sammenhæng, mens de grå stiplede linjer viser 10 % afvigelse og de grå linjer viser 25% afvigelse.



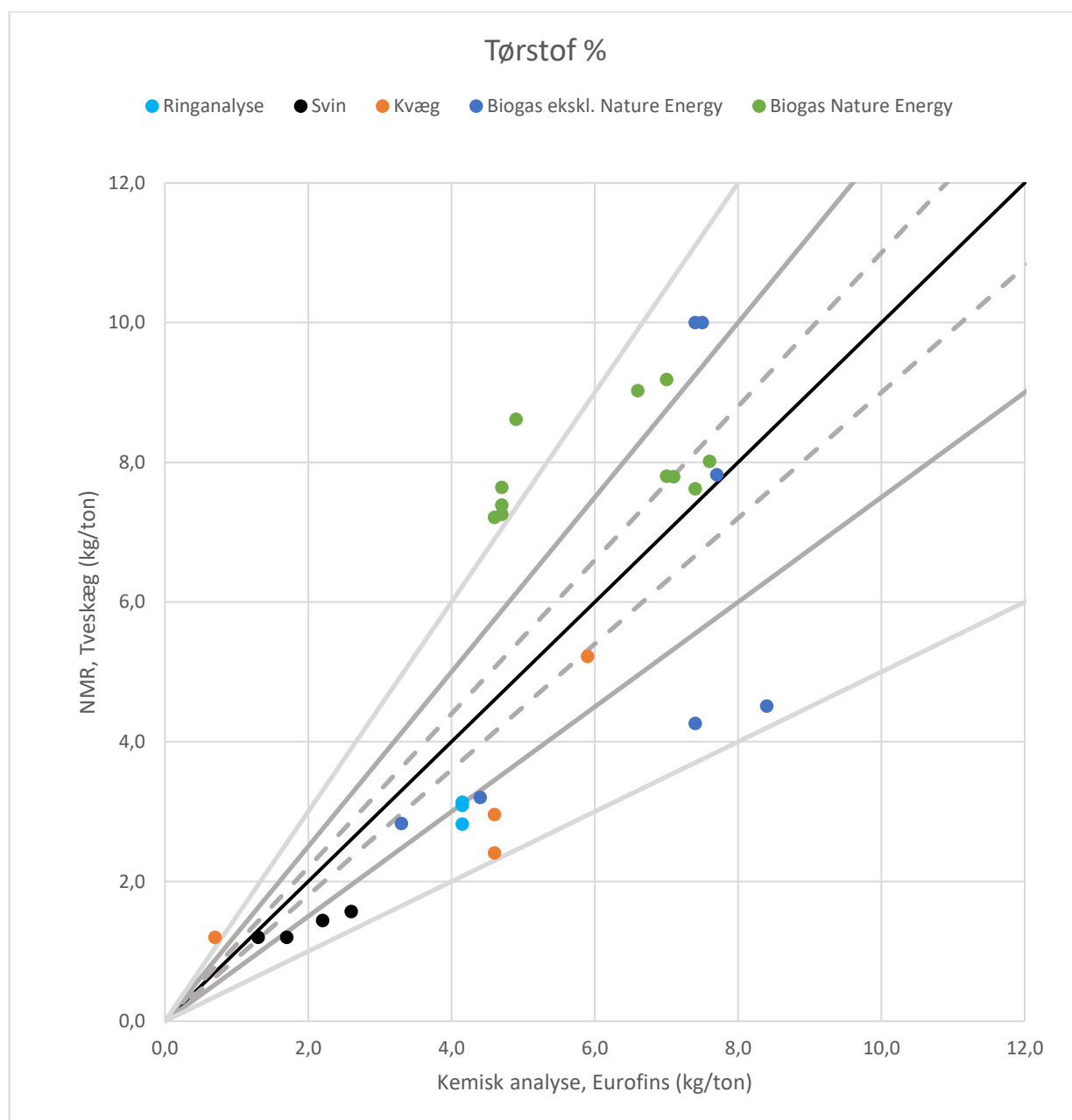
1.3.3. Total P



Figur 5 Sammenligning af Total-P målt med kemisk analyse og NMR. Sort linje viser 1:1 sammenhæng, mens de grå stiplede linjer viser 10 % afvigelse og de grå linjer viser 25% afvigelse.



1.3.4. Tørstof, %



Figur 6 Sammenligning af Tørstof, % målt med kemisk analyse og NMR. Sort linje viser 1:1 sammenhæng, mens de grå stiplede linjer viser 10% afvigelse og de grå linjer viser 25% afvigelse og de yderste lysegrå linjer viser 50% afvigelse.



1.4. Sammenfatning

- Ringanalyse – resultater for NH₄-N fra Tveskæg ligger tæt op ad referenceværdierne, mens der er store, men konsistente afvigelser for Total-N, Total-P og tørstof%.
- NH₄-N – alle prøver ligger indenfor 25 % afvigelse fra 1:1 korrelation. Der ses igen prøver under 1,4 kg/t, og dermed i det område, hvor der ofte ses en stor variation. Det er derfor ikke muligt at afgøre Tveskægs performance i det lave område. NH₄-N er den parameter, hvor der ses den tætteste korrelation mellem analyse ved Eurofins og med Tveskæg, hvor kun 1 prøve afviger med mere end 20 % og 7 prøver med mere end 10 %.
- Total-N – er en beregnet parameter og dermed ikke målt direkte via NMR. Der ses også større usikkerhed for denne end for NH₄-N. 13 prøver, dvs. næsten halvdelen afviger med mere end 10%, heraf afviger 3 prøver med mere end 25%.
- Total P – størstedelen af prøverne ligger indenfor 25% afvigelse, men få prøver afviger voldsomt – både til den høje og den lave side.
- Tørstof% - der ses meget stor variation, hvor nogle prøver afviger mere end 50% fra 1:1 korrelationen mellem NMR og kemisk analyse. Det tyder på, at selvom prøverne blændes for at fordele tørstof og homogenisere prøven, så er det stadig vanskeligt at opnå samme tørstoffordeling i delprøver. En anden årsag til den store variation kan skyldes, at der for begge analysemetoder, kun måles på en lille delmængde af delprøven, som kan være med til at gøre det svært at udtage en repræsentativ prøve, og dermed være en årsag til øget forskel mellem tørstof%.



TEKNOLOGISK
INSTITUT