

Nya mätmetoder för värdering av kväve i organiska gödselmedel

Sofia Delin, Bo Stenberg, Anna Nyberg, Leif Brohede

Bakgrund

Förutom stallgödsel används idag en rad nya organiska gödselmedel baserade på olika restprodukter. Kvävets växtnäringsvärde varierar kraftigt mellan gödselmedlen. För stallgödsel hör detta till stor del samman med andelen kväve i mineralform, vilket däremot inte är fallet för restprodukter baserade på material som inte brutits ner i någon rötnings- eller komposteringsprocess. Standardiserade metoder för att bestämma kvävegödslingsvärde som är anpassade för samtliga organiska gödselmedel saknas för närvarande. Odlingsförsök är tids- och resurskrävande vilket är otillfredsställande när tillgängliga produkter ständigt förändras. En standardiserad snabb laboratoriemetod skulle därför vara mycket värdefull.

Ett alternativ till odlingsförsök är att inkubera gödseln med jord och undersöka hur stor mineralkvävemängd det blir i jorden med tiden. Detta är en ganska säker metod, men är också tids- och resurskrävande. Bättre vore om man kunde uppskatta hur mineraliserbart kvävet är med hjälp av någon extraktionsmetod där det mest lättillgängliga organiska kvävet extraheras. På jord har varmvattenextraherbart kväve och kol varit användbart (Curtin et al., 2006). Detta har även kombinerats med att mäta ninhydrinreaktivt kväve i extraktet, som anger hur mycket av kvävet som sitter i aminogrunder. En annan tänkbar extraktion är med H_2SO_4 och KOH som används för att analysera växttrådhalt i foder för att uppskatta andelen svårnedbrytbart organiskt material. Man kan också tänka sig att använda kvoten mellan kol och kväve, som ger en indikation på hur stor konkurrensen på kvävet är mellan växter och mikroorganismer. Vid låga kolkvävekvoter finns det ett överskott av kväve för mikroorganismerna, medan en hög kvot anger det omvända. Ännu snabbare än extraktion och kol- och kväveanalys är att mäta egenskaperna hos gödseln med nära infraröd reflektans (NIR) som kan användas för kvalitativ och kvantitativ bedömning av biologiskt material (Workman och Shenk, 2004).

Syftet med detta projekt var att utvärdera några potentiella metoder för att uppskatta kvävet växtnäringsvärde hos ett brett spektrum av organiska gödselmedel.

Material och metod

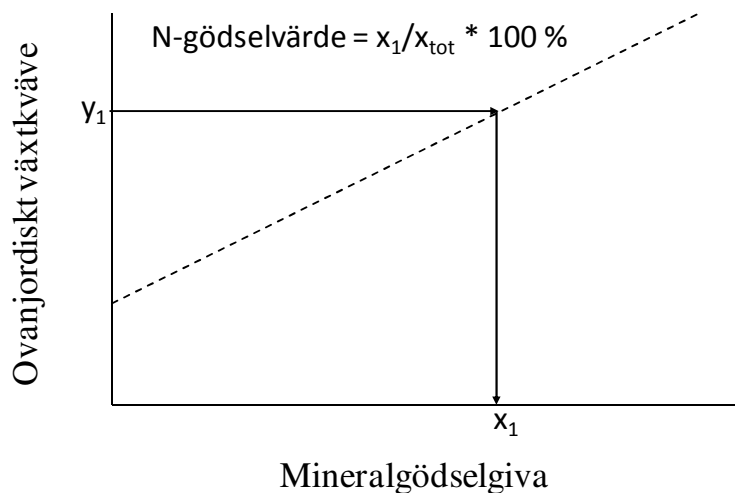
Krukförsök

Femton olika gödselmedel (tabell 1) testades i krukförsök med engelskt rajgräs i tre upprepningar. Jorden till krukförsöken utgjordes av måttligt mullhaltig, lerig mojord, som hämtades från Götala försöksgård utanför Skara och sållades genom 4 mm såll.

Tabell 1. Torrsubstanshalt (%) och innehåll av total- och ammoniumkväve i (% av våtvikt) i de olika gödselmedel som ingick i undersökningen.

Gödselmedel	Torrsubstans	Totalkväve	Ammoniumkväve
Blodmjöl	92	14,4	0,09
Benmjöl	97	7,2	0,35
Fjädermjöl	91	13,0	0,20
Hästgödsel	23	0,5	0,06
Kycklinggödsel	96	9,8	0,48
Köttmjöl	55	3,4	0,82
Lusernpellets	91	3,1	0,39
Minkgödsel	34	1,4	0,54
Musselkompost	75	0,6	0,04
Nötflyt	8	0,4	0,21
Rapskaka	90	4,7	0,49
Rötrest	6	0,9	0,52
Rötslam	24	1,0	0,33
Svinflyt	6	0,4	0,25
Vinass	58	4,2	0,32

I botten på var och en av 54 treliters krukor tillsattes 1,7 kg jord. Ovanpå detta tillsattes ytterligare 1,6 kg jord blandat med gödsel motsvarande 70 kg totalkväve per ha eller 0,18 g N per kruka i de led som avsåg organisk gödsel. I tre kontroller tillsattes istället 0, 35 eller 70 kg mineralkväve per ha motsvarande 0, 0,09 respektive 0,18 g N per kruka i form av ammoniumnitrat som ströddes ut över ytan innan den andra omgången jord tillsattes. I varje kruka såddes 40 frön som täcktes med vermekulit och vattnades med avjoniserat vatten till ca 70 % av vattenhållande förmåga (WHC). Krukorna vattnades 2-3 gånger i veckan till denna vattenhalt. Rajgräset klipptes vid två tillfällen efter fyra respektive tio veckor. Vid det första tillfället lämnades 3,5 cm stubb och vid det andra tillfället klipptes gräset så nära markytan som möjligt. Klippt material vägdes och analyserades på torrsubstanshalt och kväveinnehåll enligt Dumas på en LECO CNS-2000. Kväveskörden från mineralgödselade led plottades mot kvävegivan till vilken en linjär funktion kunde anpassas (figur 1). Från denna beräknades vilken mineralkvävegiva kväveupptaget i de olika leden med organiskt gödsel motsvarade (figur 1), hädanefter benämnt gödselns ”kvävegödselvärde”, uttryckt i procent av tillfört totalkväve. Då en del analysmetoder snarare kan förväntas spegla det organiska kvävet växttillgänglighet och inte det som är i mineralform från början, jämfördes dessa metoder med kvävegödselvärdet minus ammoniumkvävet.



Figur 1. Beräkning av kvävegödselvärdet hos organiska gödselmedel, där man utgår från vilken mineralgödselgiva (x_1) grödans kväveinnehåll (y_1) motsvarar enligt funktionen kväveskörd vid olika mineralgödselgiva (streckad linje) uttryckt i procent av tillförd totalkvävemängd (x_{tot}).

Aeroba inkubationer

Kvävets nettomineralisering i marken efter tillförsel av de olika organiska gödselmedlen studerades genom inkubation vid 15°C i klimatskåp under 28 dagar. Jord, gödsel och vatten blandades så att gödsel innehållande 40 mg total N blandades med 250 g ts jord med en sammanlagd vattenhalt motsvarande 50 % av jordens WHC. Jorden placerades i 5 liters glasburkar med tätslutande lock för att hindra uttorkning och ammoniakavdunstning. För att bibehålla en aerobisk miljö luftades burkarna två gånger i veckan. Samma sållade mojord som i krukförsöket användes (se ovan). Tre burkar för varje gödselmedel samt tre med bara jord togs ut för analys efter 0, 3, 7, 14 och 28 dagar. Efter provtagning frystes jordproverna och hölls frysta fram till analystillfället. Inför analys maldes proverna i fruset tillstånd och analyserades på ammonium och nitratkväve.



Figur 2. Glasbehållare med jord och gödsel som inkuberas i klimatskåp i 15°C

Anaeroba inkubationer

Kvävets nettomineralisering i marken studerades även med anaerob inkubation i klimatskåp i 40°C under 7 dagar. Jord och gödsel blandades så att gödselmängder innehållande 1,4 mg total N blandades med 10 g jord i fem 250 ml flaskor. Till detta tillsattes 25 ml avjoniserat vatten. Till två flaskor tillsattes omedelbart 25 ml 4 M KCl för extraktion och analys av ammonium och

nitratkväve. De övriga tre flaskorna avluftades genom övertryck med kvävgas och fick sedan stå i klimatskåp i 40°C under 7 dygn innan också de extraherades med KCl och analyserades på mineralkväveinnehåll med samma metod.

Kol/ kväve-kvot och aminosyraanalys

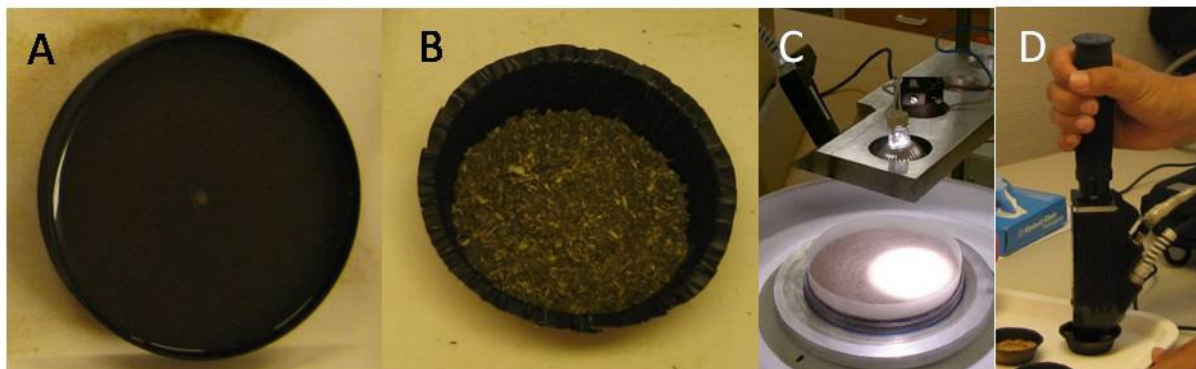
Gödselmedlen analyserades på totalkväve, ammoniumkväve, totalkol och aminosyror. Totalkväve analyserades med Kjeldahlmetoden och ammoniumkväve genom direktdestillation på Kjeltecustrustning. Totalkol är analyserat med elementaranalysteknik med Elementar VarioMax CHN instrument efter att gödseln torkats och finmalts. Från totalkväve och totalkol beräknades kol/kväve-kvoten. För aminosyraanalys analyserades gödseln efter oxidation och hydrolys med katjonbyteskromatografi i en Biochrom aminosyraanalysator (SS-EN ISO 13903:2005).

Extraktioner

Två extraktionsmetoder testades. Den ena metoden var med samma extraheringsprocedur som när man mäter växttrådhalt, även kallad CF-analys (crude fibre), som innebär kokning med först svavelsyra och sen kaliumhydroxid. Denna metod förväntades främst ge ett mått på förekomst av lättillgängligt kol och därmed risk för immobilisering av kväve. Den andra metoden var extrahering med 80°C vatten. I vattenextraktet mättes totalkväve, ammoniumkväve, totalkol och organiskt kol. Ninhydrinreaktivt kväve analyserades på extrakt med 2M KCl (Joergensen och Brookes 1990).

Nära infraröd reflektans (NIR)

Nära infraröd reflektans (NIR) spektrum mättes fotometriskt med *FieldSpec Pro FR* (Analytical Spectral Devices, Inc., Denver, Co) på alla gödselmedel, både på prover med naturlig vattenhalt och på torkade prover, förutom vinass som inte gick att torka på ett skonsamt sätt. Flytande gödselmedel (svinflytgödsel, nötflytgödsel och rötrest) skakades i förslutna flaskor innan ett ca 5 mm tjock prov hälldes upp i en svartmålad petriskål (figur 4A) som användes för alla prover vid mätning av prov som inte torkats. Dessa prov placerades 7 cm från mätproben på en roterande yta (figur 4C). Precis före mätning rördes de flytande proven om för att förhindra sedimentation och flytande pariklar som täcker ytan. De torkade proven placerades i svartmålade aluminiumformar (figur 4B) och mättes med en kontaktprobe (figur 4D), alltså med samma fotometer och fiberoptiska kabel som till mätningen av de otorkade proverna fast utan något avstånd till provet som inte heller roterade. Våglängder mellan 350 och 2500 nm registrerades med 1,4-2 nm intervall som interpolerades till 1 nm. Våglängder i NIR-området 900-2500 nm användes i vidare beräkningar.



Figur 4. Petriskål för otorkade (A) och aluminiumform för torkade (B) produkter inför mätning med NIR över en roterande yta (C) respektive med kontaktprobe (D).

NIR-spektrumen från mätningarna på jordproven uttrycktes som absorbans (A) enligt formeln $A = \log(1/R)$ där R är mätt reflektans och transformerades med förstaderivatan för att förstärka svagare signaler. För att reducera mängden brus filterades spektrumen med 21 punkters interpoleringsteknik. Potentialen att prediktera kvävegödslingsvärde testades med multivariat kalibrering, PLS (Partial Least Squares) i mjukvaran Unscrambler® (CAMO PROCESS AS, Oslo, Norway). Förutom r^2 -värden för kalibrering (r^2_{cal}) och fullständig korsvalidering (r^2_{val}) beräknades RMSE (root mean square error) och RPD (kvoten mellan standardavvikelsen och RMSE) för både kalibrering och validering.

Resultat

Krukförsök

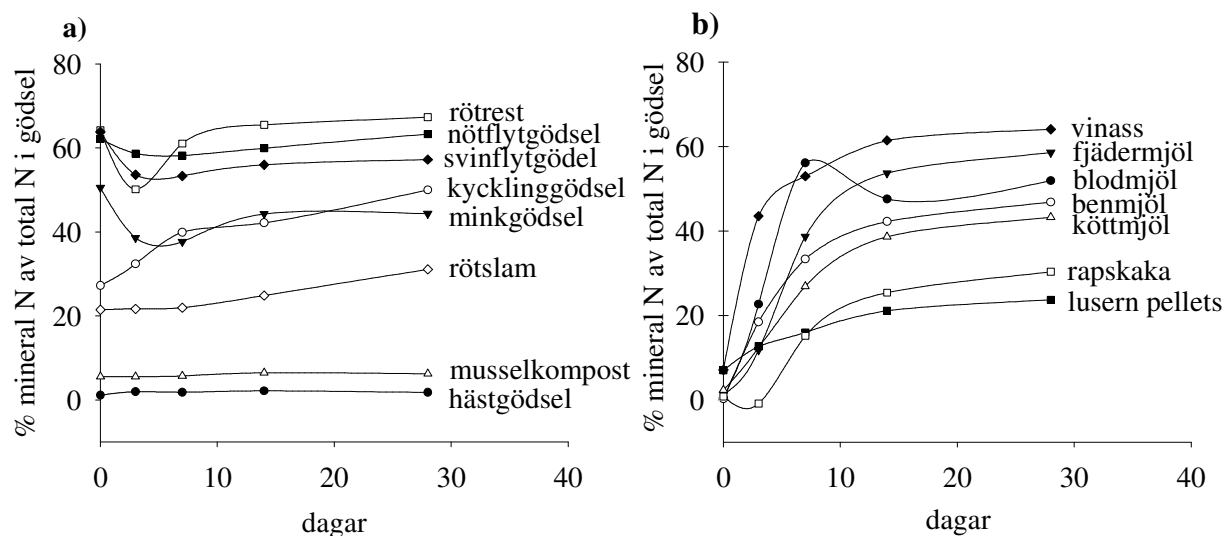
Den linjära responsen (figur 1) för mineralkvävegödsel på ovanjordiskt kväve var $y = 0,75x + 19$, där y är ovanjordiskt kväve och x är tillsatt gödselkväve, i båda fallen i kg N per ha. Kvävegödslingsvärdet, alltså hur många procent av totalkvävet de olika gödselmedlen motsvarade i gödslingseffekt med mineralgödselkväve (beräknade enligt formeln i figur 1) varierade mellan 6 och 80 % (tabell 2).

Tabell 2. Ovanjordiskt kväve i rajgräset vid skörd 1 och 2 (kg N/ha) samt kvävegödslingsvärdet (% av gödselns totalkväve)

Gödelmedel	Kväveskörd 1	Kväveskörd 2	Kvävegödslingsvärde
Blodmjöl	33	29	80%
Benmjöl	28	24	61%
Fjädermjöl	32	25	71%
Hästgödsel	12	10	6%
Kycklinggödsel	28	21	57%
Köttmjöl	25	20	49%
Lusernpellets	19	18	33%
Minkgödsel	26	20	50%
Musselkompost	13	11	8%
Nötflyt	25	22	52%
Rapskaka	18	20	36%
Rötrest	34	23	70%
Rötslam	24	24	53%
Svinflyt	26	20	52%
Vinass	27	26	64%
Ogödsel	9	10	
Mineral N (halv dos)	27	18	
Mineral N (hel dos)	40	32	

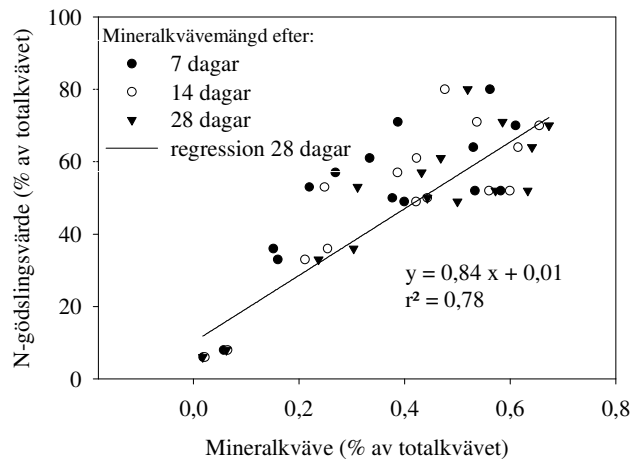
Inkubationer

Nettotillskottet av mineralkväve från gödselmedlen efter fyra veckor varierade mellan 2 och 67 % av totalkvävet i den tillförda gödseln. I material som redan till viss del brutits ner i djur eller genom rötning eller kompostering (figur 5a), med undantag av kycklinggödsel, visade inte någon stor förändring i mineralkvävetillskott mellan dag ett och dag 28. Färskt material som växtmaterial och slaktavfall som inte komposterats (figur 5b) hade däremot en kraftig



Figur 5. Jordens extra mineralkväveinnehåll jämfört med ogödselad led vid olika antal dagar efter tillsats av gödsel, uttryckt i procent av tillsatt mängd totalkväve med gödseln.

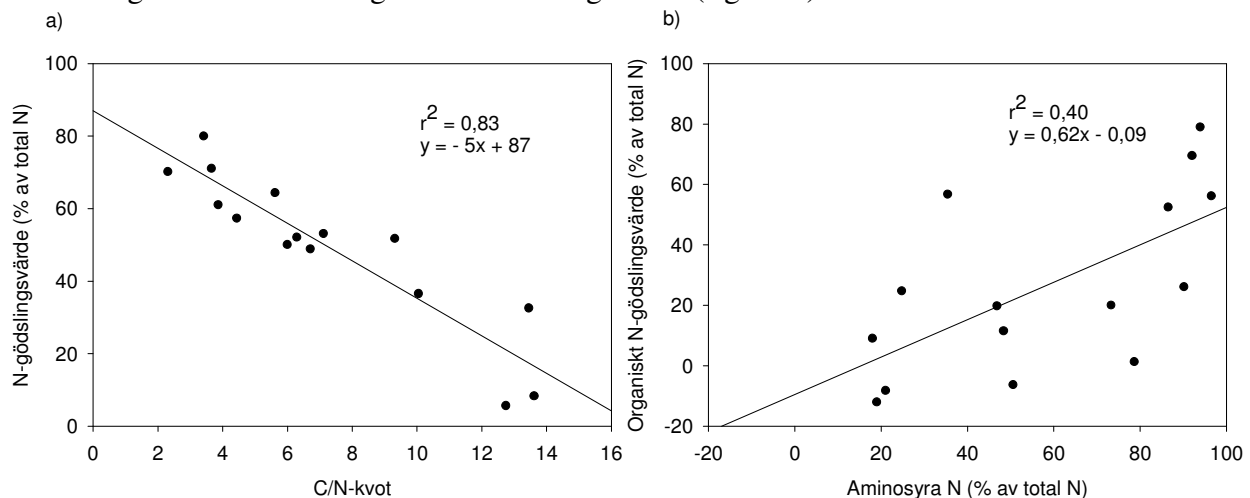
nettomineralisering som planade ut efter ett par veckor. Mineralkvävemängden efter 28 dagar överensstämde ganska bra med kvävegödslingsvärdet i krukförsöken (figur 6), men en del gödselmedel visade större effekt i krukförsöken än vad som kunde förväntas utifrån inkubationerna. Resultaten från de anaeroba inkubationerna hade mycket sämre samband med kvävegödslingsvärdet i krukförsöken ($r^2=0,33$).



Figur 6. Samband mellan mineralkväve i marken vid olika tidpunkter enligt de aeroba inkubationerna och kvävegödslingsvärde enligt krukförsöken.

Kol/kväve-kvot och aminosyrakväve

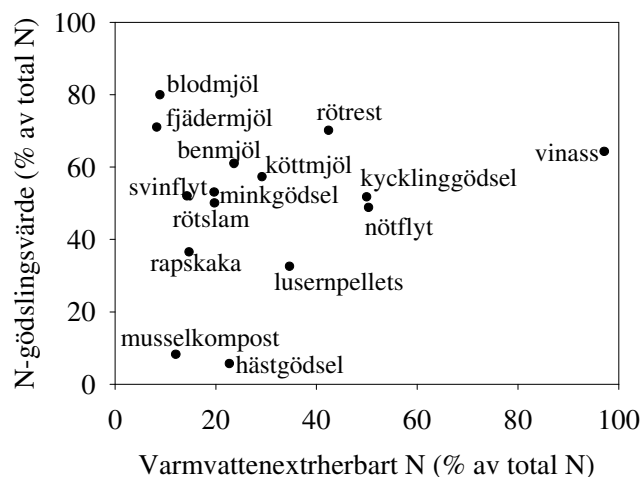
Kol/kväve-kvoten hade ett negativt linjärt samband med kvävegödselvärdet (figur 7a). Sambandet var ännu starkare om man bara tog hänsyn till den första klippningen ($r^2 = 0,88$). Andelen av totalkvävet som utgjordes av aminosyrakväve hade inget starkt samband med växtnäringens värde hos det organiska kvävet i gödseln (figur 7b).



Figur 7. Sambandet mellan kvävegödslingsvärdet enligt krukförsöket och gödselns kol/kväve-kvot (a) och innehållet av aminosyrakväve (b).

Extraktioner

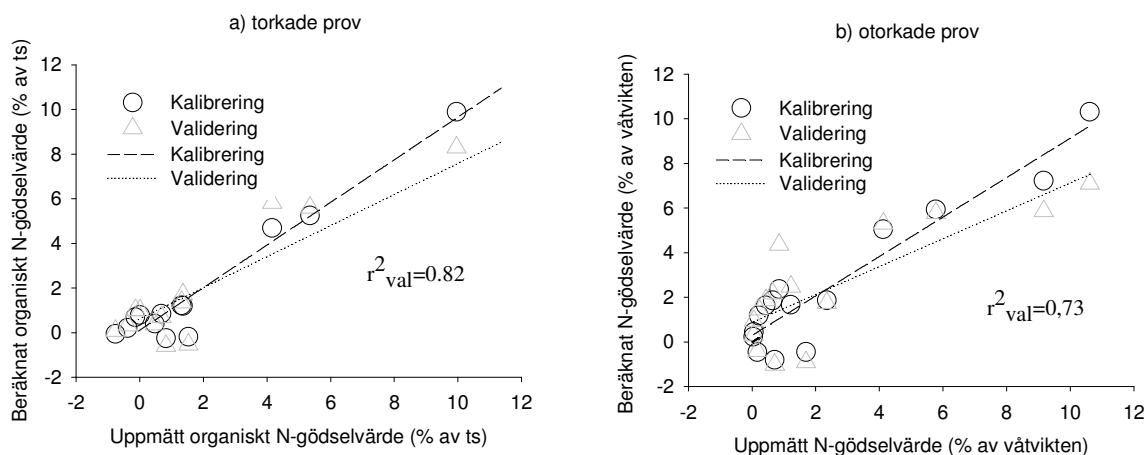
Varmvattenextraherbart kväve visade inget starkt samband med kvävegödslingsvärdet (Figur 8), då kvävet i kött-, ben-, blod- och fjädermjöl hade låg vattenlöslighet i förhållande till hur mycket som blev växttillgängligt. Att analysera extraktet på ninhydrinreaktivt kväve för att selektera ut det kväve som är lättillgängligt var därför inte motiverat, eftersom vi snarare saknade kväve i extraktet. Istället gjordes nya extrakt med kaliumsulfat som analyserades på ninhydrinreaktivt kväve, men även då blev värdena mycket låga för slaktprodukterna. Växttrådhaltanalysen gav ett svagt negativt samband med kvävegödslingsvärdet ($r^2=0,49$).



Figur 8. Kvävegödselvärdet vid olika andel varmvattenextraherbart kväve för de olika gödselslagen.

Nära infraröd reflektans (NIR)

Trots det lilla antalet prover, kunde variationen i NIR-spektrum förklara stora delar av skillnaderna i kvävegödselvärdet mellan proverna. Resultaten visar att det finns potential att göra modeller för att prediktera kvävegödselvärdet från NIR-data, både kvävegödslingsvärdet på det organiska kvävet per kg ts från mätningar på det torkade materialet (figur 9a) och kvävegödselvärdet i procent av våtvikt från mätningar på otorkat material (figur 9b).



Figur 9. Samband mellan uppmätt och predikterat kvävegödselvärdet i a) det organiska kvävet i torkade prov och b) totalkvävet i otorkade prov.

Diskussion

Inkubationer

De aeroba inkubationerna visade på en något lägre kväve mineralisering under de första fyra veckorna än effekten i krukförsöken. Detta kan naturligtvis bero på att krukförsöken pågick under dubbelt så lång tid. Men eftersom kurvorna planar ut i inkubationerna, kan man förmoda att inte så mycket mer hade hänt under ytterligare fyra veckor. Det kan vara så att konkurrensen från växten i krukförsöket begränsat immobiliseringen av kväve, och att värdena i krukförsöket därför blev högre. Sambandet var dock ganska bra (figur 6), vilket var väntat. En inkubation är enklare och billigare än ett odlingsförsök, men fortfarande lite för krävande för att anses som en effektiv metod att snabbt uppskatta det kortsiktiga kvävegödselvärdet hos ett gödselmedel. Den anaeroba inkubationen, som var tänkt som en snabbvariant på den aeroba inkubationen gav mycket sämre samband med resultaten från krukförsöken. Detta berodde sannolikt inte på att det var anaerobt, utan på att mycket mindre mängder av både jord och gödsel användes, vilket ger stor osäkerhet när man ska ta ut representativa prov.

Kol/kväve-kvot

Det fina sambandet mellan kol/kväve-kvoten och det kortsiktiga kvävegödselvärdet kan delvis förklaras av att mer kväve är organiskt bunden, men också att ju mer kol gödseln innehåller, desto större konkurrens om mineralkvävet får växten av mikroorganismer som lever på kolföreningarna i gödseln. Liknande samband har man funnit även då man tittat på skillnader inom exempelvis flytgödsel från nöt (Sørensen och Fernández, 2003) och svin (Sørensen et al., 2003). Kvävegödselvärdet var dock lite högre för respektive kol/kväve-kvot i dessa studier, vilket kan bero på att de utfördes i fält med en längre period för kväueupptag än i krukförsöken. Sambandet innebär att ett gödselmedels kortsiktiga kvävegödselvärde kan uppskattas i grova drag genom formeln, $100 \% - 6 * \text{kol/kväve-kvoten}$ för gödselmedel med kol/kväve-kvoter under 16. En del av det kväve som inte kan utnyttjas på kort sikt, kan istället bli tillgängligt under kommande säsonger.

Extraktioner

Växttrådhaltens visserligen ett visst samband med kvävegödselvärdet, men dels var det svagt och dels är det svårt att veta orsaken till sambandet. Grundhypotesen var att det skulle avspejla svårmineraliserat organiskt material. I så fall skulle det kunna vara ett komplement till C/N-kvoten, som inte skiljer mellan lätt- och svårnedbrytbart organiskt material. Växttrådhaltens gav dock inte någon ytterligare information om växtnäringsvärdet utöver kol/kväve-kvoten, vid en multipel regressionsanalys. Det varmvattenlösliga kvävet hade inget bra samband med kvävegödselvärdet (figur 8). I proteinrika gödselmedel löstes inte det organiska kvävet upp i vattnet i tillräckligt hög grad. Metoden har tidigare testats på jord, där de svårlösliga men lättnedbrytbara kväveföreningarna förmodligen redan brutits. Om man exkluderar de olika animaliska mjölen kan man ana ett linjärt positivt samband (figur 8).

Nära infraröd reflektans (NIR)

För att ta fram modeller för bestämning av egenskaper utifrån NIR-spektrum krävs ett större datamaterial än bara femton prov. De samband som syntes i resultaten (figur 9) visar ändå att det finns en potential för att kunna göra sådana modeller, och att insamlingen av ett datamaterial kan vara värdefullt. Detta förutsätter dock att man tar fram gödselingsvärden från krukförsök för något

hundratal prov innan man kan förväntas bygga en bra modell. En genväg skulle dock kunna vara att grunda kalibreringen på inkubationer eller kol/kväve-kvoter.

Slutsats

Kol/kvävekvoten illustrerar det snabba gödslingsvärdet hos kvävet i olika restprodukter till skillnad från varmvattenextraherbart kväve och växttrådhalt. NIR visade sig ha potential att bli ett användbart redskap för en snabb bestämning av kvävegödslingsvärde, men kräver mer bakgrundsmaterial för kalibrering. När en kalibrering väl finns är NIR-analysen den i särklass enklaste av de här jämförda metoderna.

Referenser

- Curtin, D., Wright, C.E., Beare, M. H., McCallum, F. M. 2006. Hot Water-Extractable Nitrogen as an Indicator of Soil Nitrogen Availability. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 70, 1512–1521.
- Joergensen, R.G. och Brookes P.C. 1990. Ninhydrin-reactive nitrogen measurements of microbial biomass in 0,5 M K₂SO₄. *Soil Bio. Biochem* 22 1023-1027.
- Sørensen, P. and Fernández, J.A. 2003. Dietary effects on the composition of pig slurry and on the plant utilization of pig slurry nitrogen. *Journal of Agricultural Science* 140, 343–355.
- Sørensen, P., Weisberg, M.R. and Lund, P. 2003. Dietary effects on the composition and plant utilization of nitrogen in dairy cattle manure *Journal of Agricultural Science* 141, 79–91.
- Workman Jr, J. & Shenk, J. S. 2004. Understanding and using the near-infrared spectrum as an analytical method. In: Roberts, C. A., Workman Jr, J. & Reeves III, J. B. (eds.) *Near-Infrared Spectroscopy in Agriculture*. 44, ASA, CSSA, SSSA, Madison, WI, pp. 3-10.

Publikationer

- Delin, S., Stenberg, B., Nyberg, A. and Brohede, L. 2009. Potential methods for analysing nitrogen value of different organic fertilisers. In: *Proceedings of the 16th Nitrogen Workshop 28th June - 1st July 2009, Turin, Italy*.
- Delin, S., Stenberg, B., Nyberg, A. and Brohede, L. 2010. Potential of using NIR to predict nitrogen fertiliser value of organic residues. In: *Proceedings of the 14th Ramiran Conference Treatment and use of organic residues in agriculture, 13-15th September 2010, Lisboa, Portugal*.
- Delin, S., Stenberg, B., Nyberg, A. och Brohede, L. 2010. Nya mätmetoder för värdering av kväve i organiska gödselmedel. Institutionen för mark och miljö, rapport ??
(*institutionsrapport som publiceras inom kort*)
- Delin, S., Stenberg, B., Nyberg, A. and Brohede, L. Potential methods for analysing nitrogen fertilizer value of different organic fertilisers. (*Manuscript to be submitted*)

Övrig resultatförmedling till näringen

- Föredrag på HS kompetensdagar i Uppsala 5-6 oktober 2009: ”Organisk gödsel, kvävet tillgänglighet och växtnäringsvärde”.
- Föredrag på regional växtodlings- och växtskyddskonferens i Uddevalla 14-15 januari 2010: ”Organisk gödsel, kvävet tillgänglighet och växtnäringsvärde”.
- Notis i Lantmannen nr 4, 2010
- Planerar GREPPA-notis samt en notis i HS tidning Arvensis under sommaren 2010.*