

LANDESANSTALT FÜR LANDWIRTSCHAFTLICHE CHEMIE

Tätigkeitsbericht 2013







**LANDESANSTALT FÜR
LANDWIRTSCHAFTLICHE CHEMIE**

Tätigkeitsbericht 2013



- Herausgeber:** Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie (710)
Emil-Wolff-Straße 12
70599 Stuttgart
- Redaktion:** Edeltrud Koenzen, Petra Blum
- Fotoverzeichnis:** Fotos ohne Quellenangabe LA Chemie
- Fotos Deckblatt:** oben links: ICP-MS NexION 300 X
oben Mitte: Mutterkorn in Dinkel (Quelle LTZ Augustenberg)
oben rechts: Leindotter + Ackerhellerkraut
Mitte rechts: Alleinfutter für Ferkel
Unten rechts: Mineralische Düngemittel

VORWORT	6
ORGANIGRAMM	8
UNTERSUCHUNGSSTATISTIK 2013	9
RINGUNTERSUCHUNGEN 2013	14
BERICHTE AUS DEN ARBEITSGEBIETEN	16
■ UNTERSUCHUNG AUF MUTTERKORNBESATZ UND ERGOTALKALOIDE Statuserhebung Ergotalkaloide in Futtermitteln - Ergebnisse zum Monitoring 2012 und 2013 in Baden-Württemberg	16
■ NEUES ICP-MASSENSPEKTROMETER MIT ZELLTECHNOLOGIE IN BETRIEB	20
■ UNTERSUCHUNG VON GÄRRESTEN AUS BIOGASANLAGEN AUF NÄHRSTOFFE UND SCHADSTOFFE	24
■ ERGEBNISSE DER ZUCKERGEHALTSKONTROLLUNTERSUCHUNGEN	29
■ GRUNDFUTTERQUALITÄT 2013	32
BERICHTE AUS FORSCHUNG UND LEHRE	38
PROJEKTE UND KOOPERATIONEN	38
■ EFRE-PROJEKT: NÄHRSTOFFRÜCKGEWINNUNG AUS SCHWEINEGÜLLE MITTELS KRISTALLISATION AN REAKTIVEM SUBSTRAT	39
EHRUNG	43
VERÖFFENTLICHUNGEN	44
VORTRÄGE UND POSTER	45
MITARBEIT IN FACHGRUPPEN UND GREMIEN	47
FORT- UND WEITERBILDUNG	49
LEHRVERANSTALTUNGEN MIT BETEILIGUNG DER LA CHEMIE	50
DIPLOM-/ MASTER- UND BACHELORARBEITEN	52

VORWORT

Liebe Leserin,
lieber Leser,

dank des großen Engagements aller Beteiligten liegt nun der Jahresbericht der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie für das Jahr 2013 vor.

Das Jahr begann turbulent, nachdem sich herausgestellt hatte, dass größere Mengen an mit Aflatoxin kontaminiertem Mais nach Deutschland importiert worden waren. Dies hatte eine gestiegene Nachfrage nach Untersuchungsergebnissen insbesondere im Rahmen der amtlichen Futtermittelkontrolle zur Folge. Um bei den Mykotoxinen zu bleiben: Bedingt durch die Witterung war ein vermehrter Fusarienbefall im hiesigen Getreide befürchtet worden. Eine eingeleitete Untersuchungsaktion konnte dies nicht bestätigen. Andererseits war das vergangene Jahr ein „Mutterkornjahr“, so dass das Monitoring auf Ergotalkaloide ungewöhnlich hohe Gehalte in einigen Proben mit sich brachte.

Für viele Milchviehhalter bedeutete die schlechte Witterung zur Ernte des ersten Schnittes nur eine mäßige Futterqualität - eine Herausforderung an die Rationsplanung durch Landwirte und Fütterungsberater.

Die vielfältigen Untersuchungen im hoheit-

lichen Bereich und die Untersuchung privater Einsender resultierten nicht nur in einem höheren Untersuchungsaufwand, sondern die Kolleginnen und Kollegen waren auch in der Interpretation der Untersuchungsergebnisse und der Beratung gefordert. Die Erkenntnisse wurden in die vielfältige Gremienarbeit eingebracht. Darüber hinaus konnten sich die Mitarbeiter der Landesanstalt in die Weiterentwicklung von Untersuchungsmethoden im Rahmen des VDLUFA und anderer Gremien einbringen.

Dieser Erfahrungsschatz kann bekanntlich in die Lehrveranstaltungen, an denen die Landesanstalt beteiligt ist, eingebracht werden. Dies betrifft unter anderem die Qualitätssicherung in der Analytik sowie die Weiterentwicklung der rechtlichen Regelungen im Bereich des Bodenschutzes, der Düngemittelgesetzgebung und des Futtermittelrechts. Es ergänzt damit sinnvoll das Lehrangebot der Institute und wird von den Studierenden gerne angenommen.

Nach wie vor spielt die Qualitätssicherung eine große Rolle im Rahmen der Akkreditierung nach DIN EN ISO/IEC 17025:2005. Hier steht im Jahr 2014 ein Überwachungsaudit im Bereich der Düngemitteluntersuchungen und des Qualitätsmanagementsystems an. Um den hohen Standard zu halten, sind in

der kommenden Zeit eine Reihe von Ersatzbeschaffungen und Neubeschaffungen zu tätigen.

Im Jahr 2014 endet die Beteiligung an zwei Forschungsverbunden. Dies ist zum einen ein Projekt unter Federführung des KIT in Karlsruhe zur Rückgewinnung von Phosphatdüngern aus Schweinegülle. Hierüber wird in diesem Jahresbericht etwas näher informiert. Zum anderen ist es die Beteiligung an „*Grain Up*“, einem Projekt unter der Federführung des hiesigen Institutes für Tierernährung, in dem sich viele neue Aspekte zum Futterwert von Getreide und Getreideprodukte aufgetan haben. Statt dessen hat ein neues Verbundprojekt die ersten Hürden einer Begutachtung überwunden und wir hoffen, dass die weiteren Schritte auch noch bewältigt werden können.

Seit vielen Jahren nimmt die analytische Dienstleistung gegenüber zahlreichen Einrichtungen und Instituten der Universität, aber auch benachbarter Forschungseinrichtungen einen beträchtlichen Raum der Untersuchungskapazitäten ein. Im Berichtsjahr konnten über 160 Untersuchungsvereinbarungen unterschiedlichen Umfangs abgearbeitet werden. Häufig ist damit nicht nur der analytische Service, sondern auch Informationen zur verwendeten Methodik oder der Auswahl der Untersuchungsparameter verbunden. Teilweise wäre eine weitere Effizienzsteigerung mög-

lich, wenn frühzeitig der Kontakt gesucht würde. Es ist interessant, wie von Jahr zu Jahr die „Hauptauftraggeber“ ebenso wechseln, wie die Nachfrage nach bestimmten Analyseparametern.

Nach wie vor haben sich die Baumaßnahmen bewährt und tragen insofern Früchte, als dass die Vielfalt der Untersuchungen in der alten Bausubstanz nicht möglich gewesen wäre. Allerdings lässt sich feststellen, dass zwischenzeitlich doch ein gewisser Verschleiß auftritt. Hier wäre es wünschenswert, möglichst rasch entsprechende Reparaturvorhaben einzuleiten, bevor aufwändige Sanierungsmaßnahmen notwendig werden.

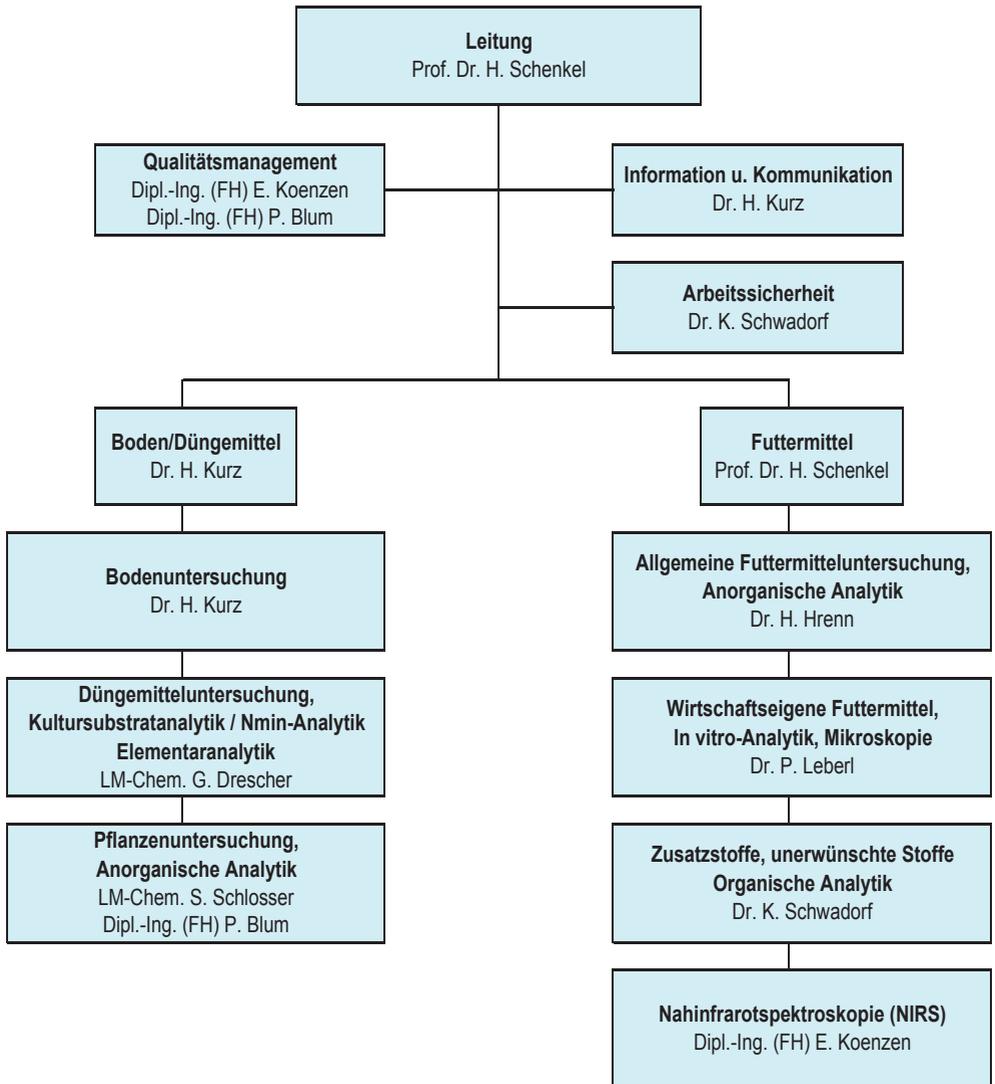
Wir blicken auf ein arbeitsames und erfolgreiches Jahr zurück, das ohne nennenswerte Unfälle und Störungen verlaufen ist. Hierfür sind wir dankbar. Mein Dank gilt allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern, den Kolleginnen und Kollegen sowie allen Instituten und Institutionen für die gute Zusammenarbeit.

Ich hoffe, Sie können die eine oder andere interessante Nachricht dieser Broschüre entnehmen. Möge sie unsere weitere Zusammenarbeit fördern.

Prof. Dr. Hans Schenkel



ORGANIGRAMM



Stand: Januar 2014

UNTERSUCHUNGSSTATISTIK 2013

Eine der Hauptaufgaben der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie (LA Chemie) ist die Untersuchung der verschiedenen Matrices aus dem Bereich der Landwirtschaft, insbesondere Böden, Düngemittel, Futtermittel und Pflanzen.

In den Tabellen auf den folgenden Seiten sind die durchgeführten Analysen für das Jahr 2013 dargestellt. Um eine Vergleichbarkeit mit den Tabellen vergangener Jahre zu gewährleisten, wurde eine ähnliche Aufteilung wie in den vorherigen Berichten gewählt. Andererseits muss jedoch auch den sich ändernden Anforderungen an das Untersuchungsspektrum aus den verschiedenen Nutzerkreisen Rechnung getragen werden.

Nicht in den Tabellen enthalten ist der gesamte Bereich der Probenvorbereitung (Teilen, Mahlen, (Gefrier-)Trocknen), was für die Analytik von zentraler Bedeutung ist, sich aber schwer in Zahlen fassen lässt. Außerdem sind einige Analyseverfahren, die nur relativ selten durchgeführt werden, jedoch teilweise einen sehr hohen Aufwand erfordern, der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

Auch ist zu beachten, dass nur Proben bzw. Parameter erfasst wurden, die im Jahr 2013 abgeschlossen wurden. Aus der Universität kommen häufiger größere Probenserien, deren

Bearbeitung sich teilweise nicht innerhalb eines Kalenderjahres abschließen lässt. Dies führt zu einer gewissen Unschärfe, die sich aber über die Jahre wieder ausgleichen sollte. Auch von anderer Seite stehen größere Kontingente z. B. im Rahmen eines Projekts oder eines Monitorings an, die dann in der Statistik zu kurzfristigen Erhöhungen der Zahlen führen.

Im Jahr 2013 fällt bei der Elementanalytik und hier besonders bei den Elementen, die mittels ICP-MS bestimmt werden, sowie bei der Summe der ICP-MS-Bestimmungen, ein deutlicher Rückgang im Vergleich zu den Vorjahren auf. Dies hängt damit zusammen, dass das bisherige Gerät aufgrund seines Alters eine deutlich geringere Empfindlichkeit aufwies, so dass einige Messungen nicht mehr möglich waren. Aus diesem Grunde wurde in diesem Jahr eine Ersatzbeschaffung getätigt, um für die Zukunft die Betriebssicherheit zu gewährleisten und den gestiegenen Anforderungen an die Analytik Rechnung zu tragen. Seit Herbst 2013 ist das neue Gerät in Betrieb (siehe auch Bericht Seite 20 ff).

Die folgenden Tabellen geben dennoch einen guten Überblick über den Umfang der durchgeführten Untersuchungen in den einzelnen Bereichen der LA Chemie.

Dr. Holger Hrenn

	Gesamt	UH	710	BW	P
	Anzahl	Anteil %	Anteil %	Anteil %	Anteil %
Allgemeine Verfahren					
Trockensubstanz, Wasser	2632	21,0	23,9	23,5	31,6
Asche und Glühverlust	1509	26,8	1,3	42,3	29,5
Härte Wasser	33	27,3	3,0	69,7	0,0
Leitfähigkeit Lösungen	126	71,4	0,8	23,8	4,0
Dichte	49	20,4	0,0	49,0	30,6
Carbonate	275	98,9	1,1	0,0	0,0
pH-Wert	1975	34,1	0,9	31,0	34,0
davon Bodengrunduntersuchung	1871	33,9	0,7	30,1	35,3
Stickstoff / Protein / CNS-Elementaranalyse / Humus					
N Elementaranalyse	1253	67,0	8,1	21,5	3,4
S Elementaranalyse	268	76,5	0,0	20,9	2,6
C Elementaranalyse	1966	77,8	6,0	10,7	5,5
N Destillation	1844	40,2	31,0	17,2	11,6
davon Protein (Futtermittel)	1632	42,2	34,9	11,5	11,5
Futtermittelanalytik, verschiedene Verfahren					
Rohfett	607	54,0	1,8	16,3	27,8
Fettsäuremuster	39	92,3	0,0	7,7	0,0
Rohfaser	445	50,6	1,6	17,8	30,1
Stärke, polarimetrisch	196	13,3	3,6	20,9	62,2
Gesamt-Zucker	217	5,5	5,5	9,2	79,7
Gasbildung	227	5,3	0,9	20,3	73,6
ELOS	6	0,0	0,0	100,0	0,0
aNDF und aNDFom	312	78,2	20,2	1,6	0,0
ADF und ADFom	402	61,2	15,7	11,4	11,7
ADL	244	74,2	25,8	0,0	0,0
pH+Gärsäuren	5	100	0,0	0,0	0,0
NIRS	2191	15,4	0,0	78,4	6,3
Mikroskopie und Sinnenbefund (Futtermittel)					
Tierische Bestandteile	191	0,0	0,0	99,5	0,5
Komponenten	92	5,4	0,0	33,7	60,9
Qualität	132	0,0	0,0	94,7	5,3
Mikroskopie Grundfutter	53	34,0	5,7	9,4	50,9

	Gesamt	UH	710	BW	P
	Anzahl	Anteil %	Anteil %	Anteil %	Anteil %
Aminosäuren (Futtermittel)					
Lysin	288	4,2	0,3	58,3	37,3
Methionin	247	2,8	0,4	67,2	29,6
Cystin	175	4,0	0,0	65,1	30,9
Threonin	169	1,2	0,0	66,9	32,0
Tryptophan	600	79,2	0,0	18,8	2,0
AS Muster und Sonstige	477	99,2	0,0	0,8	0,0
Zusatzstoffe und unerwünschte Stoffe (Futtermittel)					
Additive	6	0,0	0,0	100,0	0,0
Sulfonamide	4	0,0	0,0	100,0	0,0
Aflatoxin	103	5,8	0,0	92,2	1,9
ZEA	82	11,0	0,0	89,0	0,0
DON	83	13,3	0,0	86,7	0,0
OTA	30	3,3	0,0	96,7	0,0
Ergotalkaloide	48	4,2	0,0	95,8	0,0
CKW / PCB / PAK	19	0,0	0,0	100,0	0,0
Phytase	4	0,0	0,0	100,0	0,0
Vitamin A	105	7,6	0,0	74,3	18,1
Vitamin E	102	7,8	0,0	64,7	27,5
Vitamin D3	60	8,3	0,0	78,3	13,3
Aufschlussverfahren					
Druckaufschlüsse	4326	89,4	3,7	5,3	1,5
Königswasserextraktionen	491	69,0	4,9	21,0	5,1
Schmelzaufschlüsse	113	83,2	16,8	0,0	0,0
Aufschlüsse Futtermittel (DIN)	516	11,0	1,0	48,6	39,3

In den Tabellen werden die folgenden **Abkürzungen** verwendet:

UH: Uni Hohenheim ohne LA Chemie (710)

710: LA Chemie (710), eigene Projekte (auch mit ext. Partnern), Methodenentwicklungen usw.

BW: Land Baden-Württemberg inkl. Amtliche Kontrolle von Futtermitteln und Düngemitteln

P: Private Untersuchungsaufträge, inkl. Verträge (z.B. VFT, DLG, FUR, Überwachungsverträge)

	GESAMT	UH	710	BW	P
	Anzahl	Anteil %	Anteil %	Anteil %	Anteil %
Spezielle Verfahren Düngemittel und Reststoffe					
Phosphor, gravimetrisch	277	22,0	8,7	65,0	4,3
Kalium, gravimetrisch	145	30,3	0,0	65,5	4,1
Schwefel, gravimetrisch	30	10,0	0,0	90,0	0,0
Magnesium, komplexometrisch	20	0,0	0,0	100,0	0,0
CaO gesamt, manganometrisch	19	10,5	15,8	57,9	15,8
Basisch wirks. Stoffe	18	11,1	0,0	55,6	33,3
Rottegrad	10	0,0	0,0	0,0	100,0
Pflanzenverträglichkeit	8	0,0	0,0	0,0	100,0
Keimfähige Samen	4	0,0	0,0	0,0	100,0
Fremdstoffe	11	0,0	0,0	0,0	100,0
Spezielle Verfahren Substrate					
Korngrößenanalyse GE	99	0,0	0,0	0,0	100,0
Wasserdurchlässigkeit	2	0,0	0,0	0,0	100,0
Wasserkapazität WK max	56	0,0	0,0	0,0	100,0
Volumengewicht	402	63,7	0,0	4,5	31,8
Salzgehalt	354	62,4	0,0	7,1	30,5
Korngrößenanalyse von Böden					
3 Fraktionen	26	88,5	0,0	0,0	11,5
7 Fraktionen	232	99,1	0,9	0,0	0,0
Bodenart (Fingerprobe)	1018	21,4	1,0	20,8	56,8
Analytik verschiedener Ionen					
Chlorid, IC	300	85,0	1,0	8,0	6,0
Sulfat, IC	42	42,9	2,4	54,8	0,0
Fluorid, Wasser IC	9	100	0,0	0,0	0,0
Fluorid, ISE	32	0,0	0,0	100,0	0,0
Nitrat (IC, CFA)	3011	41,0	0,2	23,8	35,0
Ammonium (CFA)	1315	59,1	0,3	3,5	37,1
Phosphat (CFA)	1691	31,9	0,8	32,3	35,0
Summe Ionen mit IC	428	68,9	1,2	16,4	13,6
Summe Ionen mit CFA	5940	42,8	0,4	21,6	35,2
Elementanalytik (Spektrometrie)					
Aluminium (Al)	522	89,8	4,2	1,1	4,8
Arsen (As)	329	21,3	11,6	61,1	6,1
Bor (B)	939	65,3	2,6	24,1	8,1

	GESAMT	UH	710	BW	P
	Anzahl	Anteil %	Anteil %	Anteil %	Anteil %
Elementanalytik (Spektrometrie) Fortsetzung					
Barium (Ba)	86	39,5	46,5	14,0	0,0
Beryllium (Be)	48	50,0	37,5	12,5	0,0
Calcium (Ca)	7642	93,0	0,5	3,1	3,3
Cadmium (Cd)	969	58,6	5,2	33,1	3,1
Kobalt (Co)	285	87,0	6,3	2,5	4,2
Chrom (Cr)	836	58,1	14,4	23,2	4,3
Kupfer (Cu)	2493	74,2	2,2	16,4	7,1
Eisen (Fe)	1383	78,1	3,1	10,3	8,5
Quecksilber (Hg)	330	14,8	16,4	63,3	5,5
Iod (I)	4	0,0	0,0	75,0	25,0
Kalium (K)	5278	72,1	0,9	13,1	14,0
Magnesium (Mg)	4923	67,3	1,4	16,3	15,0
Mangan (Mn)	1370	70,9	3,3	14,6	11,2
Molybdän (Mo)	282	80,5	7,4	4,3	7,8
Natrium (Na)	1418	75,7	2,8	14,2	7,4
Nickel (Ni)	571	45,0	14,0	34,0	7,0
Phosphor (P)	8647	93,9	0,4	2,6	3,1
Blei (Pb)	685	42,8	5,7	46,7	4,8
Rubidium (Rb)	24	0,0	75,0	25,0	0,0
Schwefel (S)	872	64,1	2,5	27,5	5,8
Antimon (Sb)	50	68,0	20,0	12,0	0,0
Selen (Se)	655	66,4	22,9	8,1	2,6
Silicium (Si)	554	97,1	1,8	1,1	0,0
Zinn(Sn)	62	51,6	38,7	9,7	0,0
Strontium (Sr)	50	72,0	16,0	12,0	0,0
Titan (Ti)	3864	99,0	0,8	0,2	0,0
Thallium (Tl)	172	20,9	14,5	57,0	7,6
Uran (U)	108	0,0	9,3	90,7	0,0
Vanadium (V)	74	45,9	35,1	8,1	10,8
Wolfram (W)	8	0,0	0,0	0,0	100,0
Zink (Zn)	2000	67,2	2,8	22,0	8,2
Zirconium (Zr)	10	100,0	0,0	0,0	0,0
Seltene Erden (REE) und weitere Elemente	197	100,0	0,0	0,0	0,0
Summe AAS	1466	22,6	1,1	36,7	39,6
Summe HY/KD-AAS	1145	45,7	18,9	31,9	3,6
Summe ICP-OES	40632	84,4	1,4	8,5	5,6
Summe ICP-MS	4496	57,4	10,4	27,4	4,8

ÜBERSICHT DER RINGUNTERSUCHUNGEN 2013

Insbesondere im Hinblick auf die Akkreditierung nach DIN EN ISO/EC 17025:2005 ist die erfolgreiche Teilnahme an Ringuntersuchungen ein wichtiges Element zum Nachweis der analytischen Leistungsfähigkeit der LA Chemie.

Im Jahr 2013 beteiligte sich die LA Chemie an Ringuntersuchungen, in denen insgesamt 80 Proben auf zahlreiche Parameter untersucht wurden. Dabei handelte es sich sowohl um Ringuntersuchungen zur Qualitätssicherung als auch zur Methodenentwicklung.

Abteilung Futtermittel

Veranstalter	Bezeichnung	Probenanzahl
AGES	IAG-Ringtest 2013	2
	ALVA-Pflanzen- und Futtermittelenquete 2013	3
IAG Mikroskopie	Untersuchung von Futtermittelproben auf Zusammensetzung	2
	Tierische Bestandteile	4
	Unerwünschte Stoffe	2
BVL-LVU, Berlin	Verschiedene Elemente in Milchpulver	1
VDLUFA Fachgruppe VI	Futtermittelenquete 2012/2013	4
	Vergleichsuntersuchung Grassilage: NIRS und Nasschemie	1
	Bestimmung von Rohprotein und Harnstoff in Milchleistungsfutter	9
VDLUFA FACHGRUPPE VIII	Untersuchung von Blei und Cadmium nach Extraktion mit 5%-iger Salpetersäure	3
VDLUFA QS NIRS	Raps	6
	Silomais	6

Abteilung Boden/Düngemittel

Veranstalter	Bezeichnung	Probenanzahl
WEPAL ISE (Universität Wageningen), 2 Termine	Boden: International Soil Exchange Program: Gesamtgehalte (DIN ISO 11466) von ca. 20 Elementen, C gesamt, N gesamt, C org	8
WEPAL IPE (Universität Wageningen), 2 Termine	Pflanze: International Plant analytical Exchange Pro- gram: Gesamtgehalte von ca. 20 Elementen, C gesamt, N gesamt	8
LTZ Augustenberg	LÜR-V-A Boden 2013: Pflanzennährstoffe und Schwermetalle in Böden nach BioAbfV	2
	RV Gülle 2013: Pflanzennährstoffe in Gülle	2
	RV Boden N _{min} 2013 (SchALVO)	2
Hessisches Landes- labor, Kassel	LÜR-V-A Bioabfall: Nährstoffe, Schwermetalle und weitere Qualitätsbe- stimmende Eigenschaften in Bioabfällen nach AbfKlärV bzw. BioAbfV oder DüV	2
VDLUFA Fachgruppe II	Lösliche Haupt- und Spurennährstoffe, Korngrößen- verteilung in Böden	2
VDLUFA Fachgruppe II AK " Kultursub- strate"	Qualitätsbestimmende Eigenschaften, Haupt- und Spu- rennährstoffe, physikalische Eigenschaften in Kultur- substraten	4
VDLUFA Fachgruppe III	International Fertilizer Ringtest EU Q5/2013 Kaliumchlorid mit Magnesium	1
VDLUFA Fachgruppe VIII	Bestimmung von Quecksilber mittels ICP-MS	6

Untersuchung auf Mutterkornbesatz und Ergotalkaloide

Stuserhebung Ergotalkaloide in Futtermitteln - Ergebnisse zum Monitoring 2012 und 2013 in Baden-Württemberg

Zielsetzung

Nach dem nationalen Kontrollplan Futtermittel für die Jahre 2012 bis 2016 (gemäß Art. 41 der Verordnung (EG) Nr. 882/2004) und auf Empfehlung der Kommission vom 15.03.2012 (2012/154/EU) zum Monitoring von Mutterkornalkaloiden in Futtermitteln und Lebensmitteln, sollen in den Jahren 2012 und 2013 Stuserhebungen zu den 12 Ergotalkaloiden Ergocristin/inin, Ergotamin/inin, Ergokryptin/inin, Ergometrin/inin, Ergosin/inin und Ergocornin/inin durchgeführt werden. In denselben Proben soll zusätzlich mittels mikroskopisch/gravimetrischem Verfahren der Anteil an Mutterkorn bestimmt werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen können einerseits die unterschiedliche Belastung von Getreide mit den einzelnen Ergotalkaloiden (Alkaloidmuster) aufgezeigt und andererseits mögliche (signifikante) Beziehungen zwischen dem Mutterkornbesatz und dem Gehalt an Ergotalkaloiden erkannt und beschrieben werden.

Material und Methoden

Die zur Untersuchung kommenden (Winter-) Roggen- und (Winter-) Triticale-Proben entstammen aus den Landessortenversuchen Baden-Württembergs nach konventionellen Anbauformen (2012: n = 34 und 2013: n = 45).

Als mikroskopisches Bestimmungsverfahren wurde die VDLUFA-Verbandsmethode 30.2 eingesetzt (Methodenbuch Band III, 2007).

Die Bestimmung der 12 Ergotalkaloide erfolgte nach der Untersuchungsmethode L 15.01/0.2-5 (Amtl. Sammlung § 64 LFGB, 2012).



Foto: Mutterkorn

Ergebnisse

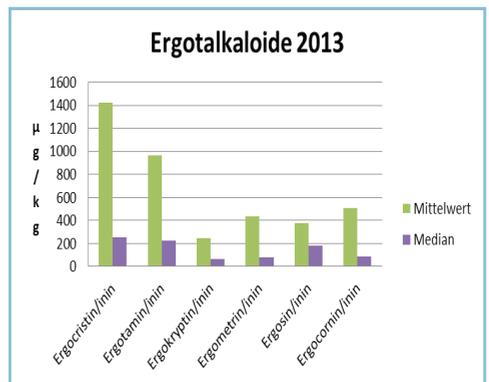
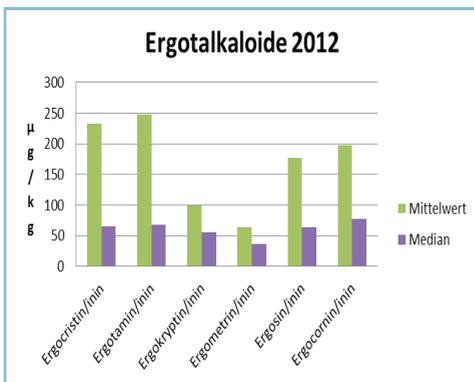
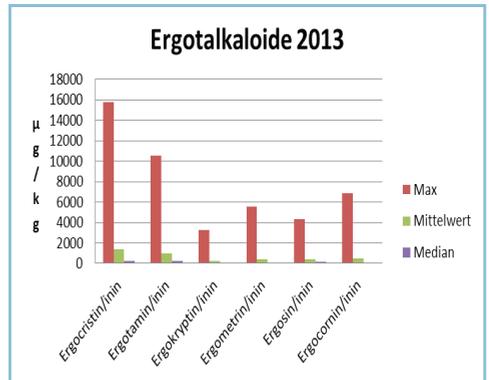
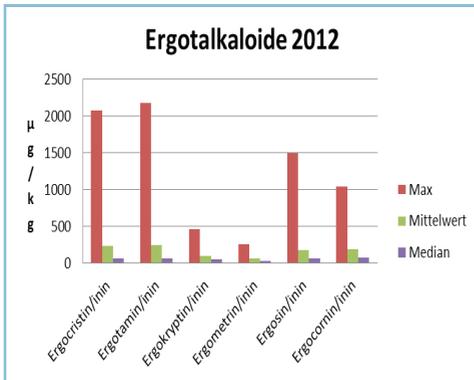
Im Rahmen der Stuserhebung Ergotalkaloide wurden folgende Spannweiten für Mutterkornbesatz in Futtermitteln für die Jahre 2012 und 2013 ermittelt:

Spannweite des Mutterkornbesatzes		
Jahr	kleinster Prüfwert (mg/kg)	größter Prüfwert (mg/kg)
2012	18	4714
2013	37	14789

Spannweite der analysierten Ergotalkaloide (2012 und 2013)		
Komponente	kleinster Messwert (µg/kg)	größter Messwert (µg/kg)
Ergocristin	nicht bestimmbar, < 6,1	12626
Ergocristinin	nicht bestimmbar, < 2,6	3117
Ergotamin	nicht bestimmbar, < 2,4	7911
Ergotaminin	nicht bestimmbar, < 4,6	2651
Ergocryptin	nicht bestimmbar, < 6,3	2606
Ergocryptinin	nicht bestimmbar, < 5,9	628
Ergometrin	nicht bestimmbar, < 4,9	4529
Ergometrinin	nicht bestimmbar, < 4,1	1064
Ergosin	nicht bestimmbar, < 2,2	3161
Ergosinin	nicht bestimmbar, < 6,0	1162
Ergocornin	nicht bestimmbar, < 4,3	5396
Ergocorninin	nicht bestimmbar, < 5,2	1468
Die Nachweisgrenzen betragen für alle Ergotalkaloid-Komponenten gleichermaßen in etwa 1 µg/kg.		
Alle Ergotalkaloid-Gehalte der untersuchten Proben wurden auf 88 % Trockensubstanz (TS) berechnet. Die Bestimmung der TS erfolgte zeitnah zur Analytik der zur Probenaufarbeitung verwendeten gemahlten Matrix.		

Das Konzentrationsniveau der einzelnen Ergotalkaloide ist 2013 deutlich höher als 2012. Für beide Jahre weist das Ergotalkaloidmuster bei den Mittelwerten eine hohe Streuung

auf, mit vereinzelt sehr hohen Maximalwerten, aber verhältnismäßig geringen Streuungen beim Median.



Anhand des untersuchten Probenkontingents konnte gezeigt werden, dass die in den einzelnen Roggen- und Triticale-Proben mikroskopisch/gravimetrisch ermittelten Gehalte an Mutterkorn in signifikanter Beziehung (vergl. lineares Bestimmtheitsmaß R^2) zu den

jeweiligen Summen der analytisch ermittelten 12 Ergotalkaloid-Gehalte stehen (siehe Abbildungen Seite 19).

Dr. Klaus Schwadorf

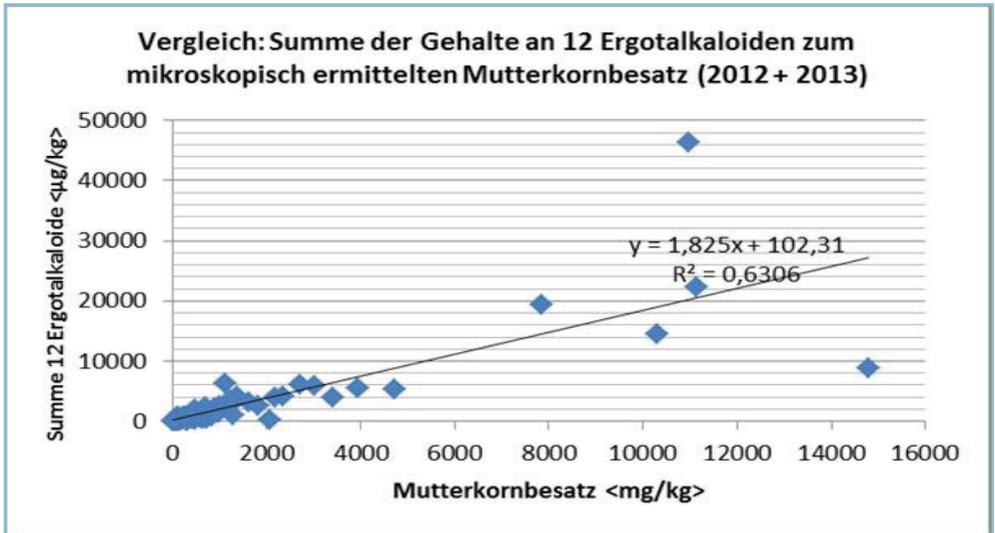


Abb. 1: n = 79 (2012: n = 34; 2013: n = 45)

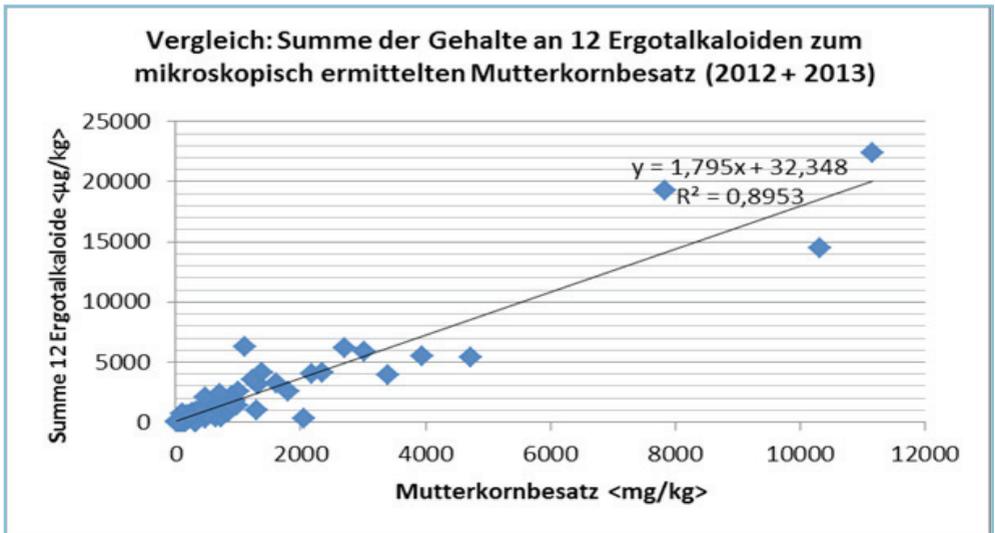


Abb. 2: n = 77 (2012: n = 34; 2013: n = 43)

Fehlende Wertepaare (Ausreißer?): x/y = 10987/46319 und x/y = 14798/8905

NEUES ICP-MASSENSPEKTROMETER MIT ZELLTECHNOLOGIE IN BETRIEB

Im September 2013 konnte die LA Chemie ein neues ICP-MS (NexION 300X) der Firma PerkinElmer in Betrieb nehmen.

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, kurz ICP-MS) ist eine sehr empfindliche Methode für die Elementanalytik. Dabei sind Multielementbestimmungen, Übersichtsanalysen und Isotopenverhältnismessungen möglich, außerdem kann mit einem Probengeber die Messung automatisiert werden und z.B. über Nacht laufen.

Funktionsweise des neuen ICP-MS

Bei der ICP-MS wird die zu messende Lösung über eine peristaltische Pumpe in ein Zerstäubersystem eingetragen und von dort als feines Aerosol mit Hilfe eines Argon-Stromes in ein induktiv gekoppeltes Plasma transportiert.

Ein Plasma ist ein ionisiertes "Gas", in dem sich Elektronen und Ionen unabhängig voneinander bewegen. Es wird daher auch als „vierter Aggregatzustand“ bezeichnet. Dieses Plasma entsteht durch eine Induktionsspule aus Kupfer, an die ein Hochfrequenzfeld angelegt ist und das Gas auf bis zu 10.000 K erhitzt.



Foto 1: NexION 300 X

Im Plasma laufen folgende Vorgänge rasch nacheinander ab: Das Lösungsmittel wird verdampft, die enthaltenen Stoffe bleiben in Form von Partikeln zurück. Aufgrund der hohen Temperaturen im Plasma werden die festen Verbindungen ebenfalls verdampft. Sie dissoziieren in einzelne Atome und werden bei einer Temperatur von ca. 6000 K ionisiert. Diese (meist einfach) positiv geladenen Teilchen gelangen im Argonstrom durch drei Konen in ein Hochvakuum. Aufgabe der Konen ist es, den Teilchenstrahl zu minimieren und zu fokussieren. Nach den Konen wird der Ionenstrahl im Quadrupol-Ionen-Deflektor um 90 Grad umgelenkt. Dabei werden die positiv geladenen Teilchen, inklusive der Analyte, von den nicht ionisierten Teilchen getrennt – diese erfahren keine Ablenkung und behalten ihre Flugrichtung bei.

Die ionisierten Teilchen gelangen anschließend in die Universalzelle, die in drei unterschiedlichen Modi betrieben werden kann: Standard-, Kollisions- und Reaktionsmodus (s.u.). Nach der Zelle werden die Ionen im Quadrupol-Massenspektrometer nach ihrem Masse/Ladungs-Verhältnis getrennt. Hier kann eingestellt werden, welche Elemente gemessen werden sollen. Die gewünschten Elemente gelangen weiter zum Detektor, wo ihre Anzahl pro Zeiteinheit gezählt wird. Am Ende erhält man ein Massenspektrum, aus dem man die Konzentrationen der einzelnen Elemente berechnen kann.

Standardmodus mit evakuierter Zelle

Der Standardmodus liefert das klassische ICP-MS-Spektrum und ist optimal für alle ungestörten Isotope. Er wird bevorzugt für leichte (Masse < 40) und schwere Elemente (Masse > 80) sowie unkritische Matrices eingesetzt.

Kollisionsmodus mit kinetischer Energiediskriminierung (KED)

Beim Kollisionsmodus wird die Zelle mit einem inerten Kollisionsgas (hier: Helium) gefüllt. Durch ständiges Zusammenprallen der Teilchen mit den Heliumatomen kommt es zu einer kinetischen Energiediskriminierung, wobei größere Teilchen häufiger kollidieren als kleinere und deren Energie bevorzugt vermindert wird. Dies bewirkt eine Trennung von Analyten und störenden, isobaren Molekülonen (z.B. ArO^+ , ArC^+ , ArCl^+ , ArAr^+ , ArH^+ , OCl^+ , HOCl^+), die dadurch nicht mehr in den Quadrupol gelangen.

Der Kollisionsmodus ermöglicht somit eine bestmögliche Interferenzbeseitigung für alle Elemente in unterschiedlichen Matrices, besonders für Elemente im Massebereich von 40 - 80. Durch die Quadrupol-Zelle im KED-Modus kann außerdem eine sogenannte „elektrostatische Verdünnung“ vorgenommen werden,



Abb. 1: Schematischer Aufbau des ICP-MS, Quelle: PerkinElmer

ohne dass die Lösung selbst verdünnt werden muss. Dies ist insbesondere bei der Messung von Haupt- und Spurenbestandteilen in einem Analysengang von Vorteil. Im Routinebetrieb können alle Elemente unter den gleichen Zellbedingungen mit einem Gasfluss von ca. 5 mL/min Helium analysiert werden. Dieser Modus eignet sich vor allem für Probenserien mit stark unterschiedlichen Matrices.

Reaktionsmodus (DRC)

Im Unterschied zum Kollisionsmodus erfolgt im Reaktionsmodus eine vollständige und spezifische Interferenzbeseitigung in schwierigen, gleichartigen Matrices durch Reaktionen der störenden Molekülonen mit dem jeweiligen Reaktionsgas (hier: Sauerstoff). Es wird dabei ein Gasfluss von lediglich 0,3 - 1 mL/min Sauerstoff benötigt. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte werden auf-

grund ihrer Ladung oder ihrer Molekülmasse unmittelbar aus der Zelle entfernt. Die Empfindlichkeit wird im DRC-Modus nicht oder nur unwesentlich vermindert. Der DRC-Modus liefert niedrigere Bestimmungsgrenzen für gestörte Isotope als der Kollisionsmodus.

Für welche Matrices eignet sich das neue ICP-MS?

Es können die unterschiedlichsten Matrices gemessen werden. Seit September 2013 waren dies mikrowellenbeheizte Druckaufschlüsse mit HNO_3 von Pflanzenmaterial und Futtermitteln, Schmelzaufschlüsse, Königswasserextrakte von Böden und Düngemitteln sowie diverse Extrakte z.B. mit CAT, CAL, Ammoniumnitrat oder H_2O von Böden und anderen Materialien. Außerdem sind Lösungen mit einer Salzfracht von bis zu 0,2 % noch messbar.



Foto 2: Das neue ICP-MS kann durch erleichterten Zugang zu den Bauteilen sehr einfach gewartet werden.



Foto 3: Die Probe gelangt mithilfe der peristaltischen Pumpe durch den Zerstäuber in die Sprühkammer ...

Welche Elemente können gemessen werden?

Es wurden bisher über 30 verschiedene Elemente gemessen, von Beryllium mit der Masse 9 bis hin zu Uran mit der Masse 238, inklusive analytisch schwieriger Elemente wie Arsen, Selen, Eisen und Titan.

Welche Nachweisgrenzen und Messbereiche ergeben sich?

Je nach Matrixzusammensetzung und Element können Gehalte von 0,1 µg/L in der Lösung gemessen werden. Aufgrund der elektronischen Verdünnung können ebenso Gehalte bis zu 10 mg/L bestimmt werden. Dies entspricht einem Messbereich von 5 Zehnerpotenzen.

Weitere Vorteile

- Es wird sehr wenig Probelösung be-

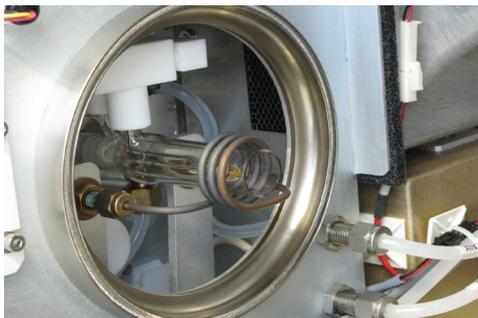


Foto 4: ... und wird anschließend in der Plasmafackel aus Quarzglas mithilfe der Induktionsspule ionisiert ...

- benötigt, d.h. für eine Messung werden lediglich etwa 1,5 mL Lösung verbraucht.
- Ein Farbdisplay mit Spiegelreflex-Optik gestattet während des Betriebs die detaillierte Beobachtung des Plasmas und des Sampler-Konus. Dieses Feature kann insbesondere in der Lehre (z.B. bei Praktika) eingesetzt werden.
- Der gesamte Interface-Bereich – also der Bereich vor dem Hochvakuum – ist leicht durch eine große Tür zugänglich, was die Wartungsfreundlichkeit des Gerätes immens erhöht.

Wir freuen uns über die Möglichkeit, mit dem neuen Gerät das messbare Spektrum an Elementen und Matrices zu erweitern.

Sonja Schlosser und Dr. Hannes Kurz



Foto 5: ... bevor die Ionen durch die Konen in den Quadrupol eintreten.

UNTERSUCHUNG VON GÄRRESTEN AUS BIOGASANLAGEN AUF NÄHRSTOFFE UND SCHADSTOFFE

In Baden-Württemberg führt die Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie Untersuchungen von Düngemitteln im Rahmen der amtlichen Düngemittelverkehrskontrolle durch.

Für das Jahr 2013 war als Probenahme-schwerpunkt die Beprobung von Gärresten aus Biogasanlagen vorgesehen. Insgesamt wurden 32 Gärrestproben (29 flüssige und 3 trockene Proben) aus den Bereichen der Regierungspräsidien Stuttgart (11), Karlsruhe (6), Freiburg (7) und Tübingen (8) gezogen.

Als Wirtschaftsdünger müssen Gärreste beim Inverkehrbringen die Vorschriften und Bestimmungen der *Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV)* vom 5. Dezember 2012 erfüllen.

Bei Gärresten handelt es sich um den Düngemitteltyp „organischer NPK-Dünger“, deren Nährstoffgehalte nach den Vorschriften der DüMV deklariert werden müssen. Für Schadstoffe in Düngemitteln gibt es nach Anlage 2 Tabelle 1.4 der DüMV Kennzeichnungsschwellen- und Grenzwerte.

Die Gärrestproben wurden an der Landes-

anstalt für Landwirtschaftliche Chemie auf Nährstoffe und Schadstoffe untersucht.



Foto: Gärrestproben in verplombten Kunststoffbehältern

Die festgestellten Nährstoffgehalte und die Gehalte an Trockenmasse und Organischer Substanz sind in Tabelle 1 aufgeführt. Weiterhin sind die Hauptnährstoffe (Abbildung 1) sowie die Trockenmassen (Abbildung 2) graphisch dargestellt.

Die Trockenmassegehalte der flüssigen Gärreste liegen zwischen 3,4 und 10,4 % FM und die Gehalte an Organischer Substanz (berechnet aus dem Glühverlust) zwischen 2,4 und 7,3 % FM. Damit die Nährstoffe auch auf volumenbezogene Gehalte (z. B. kg/m³) berechnet werden können, wurden die Dichten der flüssigen Gärreste bestimmt, die zwischen 1,015 und 1,105 kg/l liegen.

Tabelle 1: Nährstoffgehalte in flüssigen und festen Gärresten

Untersuchungsparameter	Einheit	MW	MIN	MAX
Trockenmasse (TM)	% FM	8,14	3,4	23,9
Organische Substanz	% FM	6,11	2,4	21,7
Gesamt-Stickstoff	% FM	0,46	0,23	0,60
Ammonium-Stickstoff	% FM	0,25	0,097	0,35
Gesamt-Phosphat (P ₂ O ₅)	% FM	0,19	0,072	0,43
Gesamt-Kalium (K ₂ O)	% FM	0,54	0,33	0,71
Gesamt-Magnesium (MgO)	% FM	0,09	0,034	0,20
Gesamt-Calcium (CaO)	% FM	0,20	0,092	0,50
Kupfer (Cu)	mg/kg FM	2,8	0,9	7,3
Zink (Zn)	mg/kg FM	11,6	4,6	21,7

FM = Frischmasse

Abb.1: Nährstoffgehalte in flüssigen und festen Gärresten

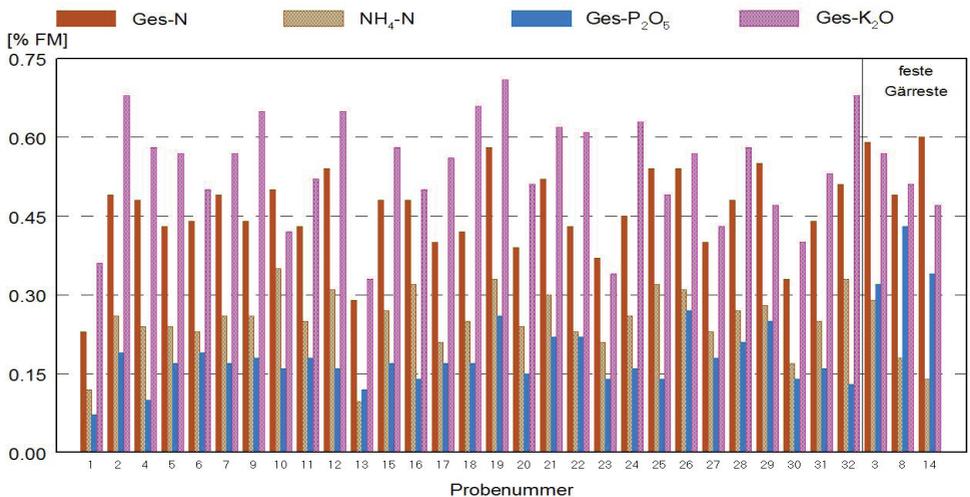
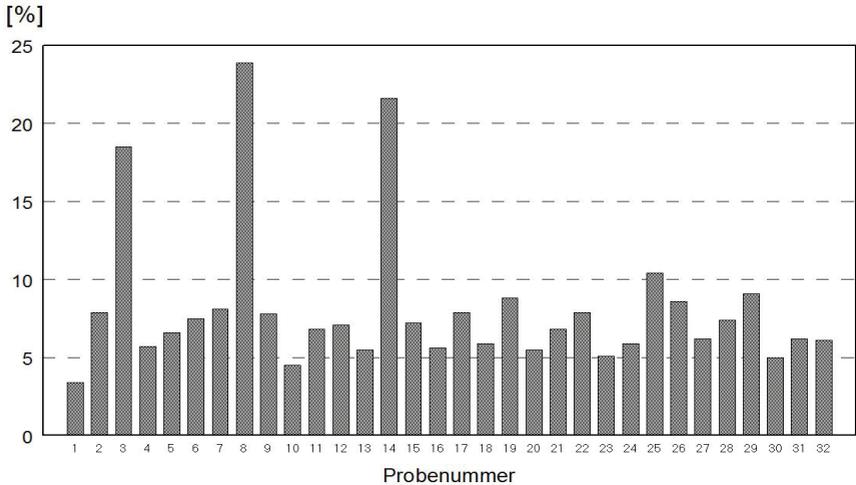


Abb. 2: Trockenmassegehalte in Gärresten



Die Gehalte an Gesamt-Stickstoff liegen zwischen 0,23 und 0,60 % N, wobei die Ammonium-Stickstoffgehalte 23 bis maximal 70 % des Gesamt-Stickstoffgehalts betragen. In den flüssigen Gärresten wurden auch die pH-Werte in den Originalproben bestimmt, die zwischen pH 7,4 und pH 8,1 liegen. Bei sehr hohen pH-Werten besteht die Gefahr der Stickstoffverluste in Form von Ammoniak.

Die festgestellten Phosphatgehalte liegen zwischen 0,072 und 0,43 % P_2O_5 , wobei die festen Gärreste höhere Phosphatgehalte aufweisen als die flüssigen Gärreste (siehe auch Abb. 1). Die ermittelten Kaliumgehalte liegen zwischen 0,33 und 0,71 % K_2O . Beim Nähr-

stoff Magnesium liegt der Gehaltsbereich zwischen 0,03 und 0,20 % MgO und beim Calcium zwischen 0,09 und 0,20 % CaO .

Die Gehalte der Spurennährstoffe Kupfer und Zink sind in Abbildung 3 graphisch dargestellt. Die ermittelten Kupfergehalte liegen zwischen 1 und 7 mg Cu/kg FM. Beim Zink liegt der Gehaltsbereich zwischen 5 und 22 mg Zn/kg FM.

Die Analyse der Gärreste auf die Schadstoffe Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilber und Thallium erfolgte im Königswasserextrakt mittels ICP-OES und ICP-MS-Messung bzw. für Quecksilber mittels Kaldampf-AAS.

Die festgestellten Schadstoffgehalte der Gärreste sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Vergleichsweise sind in der Tabelle 2 auch die

Kennzeichnungsschwellenwerte und Grenzwerte nach Anlage 2 Tabelle 1.4 der DüMV aufgeführt.

Abb.3: Gesamtgehalte an Kupfer und Zink in Gärresten

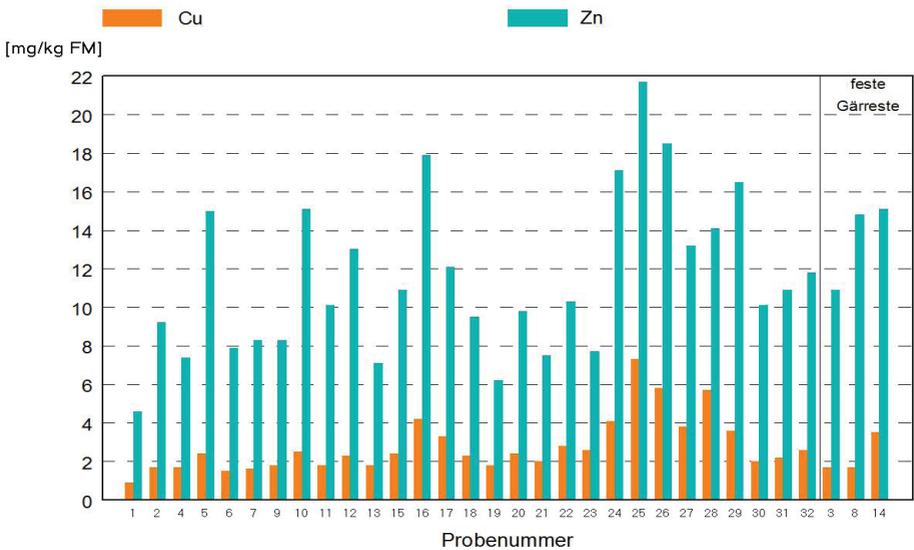


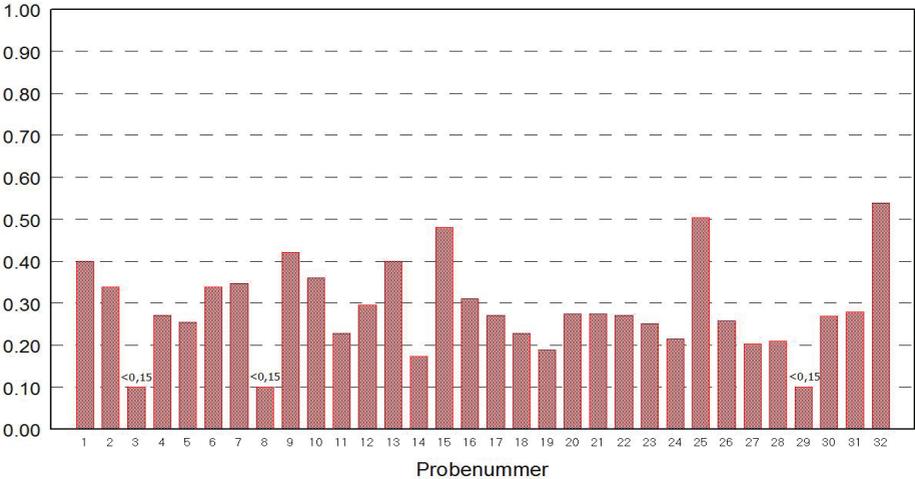
Tabelle 2: Schadstoffgehalte in flüssigen und festen Gärresten

Untersuchungsparameter	Einheit	Minimum	Maximum	Kennzeichnungsschwellenwert *	Grenzwert
Arsen (As)	mg/kg TM	<1,5	5,3	20	40
Blei (Pb)	mg/kg TM	<1,0	27	100	150
Cadmium (Cd)	mg/kg TM	<0,15	0,539	1,0	1,5
Chrom (Cr)	mg/kg TM	2,1	29	300	-
Nickel (Ni)	mg/kg TM	1,7	18	40	80
Quecksilber (Hg)	mg/kg TM	0,019	0,11	0,5	1,0
Thallium (Tl)	mg/kg TM		<0,15	0,5	1,0

* nach Anlage 2 Tabelle 1.4 der DüMV

Abb. 4: Cadmiumgehalte in flüssigen und festen Gärresten

[mg/kg TM]



Die festgestellten Gehalte liegen meist deutlich unter den Kennzeichnungsschwellenwerten. Lediglich bei den Cadmiumgehalten der Gärreste (siehe auch Abb. 4) entspricht der höchste ermittelte Cadmiumgehalt 54 % des Kennzeichnungsschwellenwertes (1 mg Cd / kg TM).

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, dass Gärreste teilweise große Schwankungsbreiten

in den Nährstoffgehalten aufweisen.

Die festgestellten Gehalte der Schadstoffe Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilber und Thallium in den beprobten Gärresten sind im Wesentlichen gering.

Günter Drescher

ERGEBNISSE DER ZUCKERGEHALTS-KONTROLLUNTERSUCHUNGEN IN DER ZUCKERRÜBENKAMPAGNE 2013

Im Auftrag des Verbandes baden-württembergischer Zuckerrübenanbauer e.V. wurden in der Kampagne 2013 Kontrolluntersuchungen an Zuckerrübenbreiproben aus dem Werk Offenau der Südzucker AG an der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie der Universität Hohenheim durchgeführt.



Foto 1: Homogenisierter Rübenbrei, tiefgefroren

Der Untersuchungszeitraum erstreckte sich vom 30. September bis zum 24. Dezember 2013. An jedem Kampagnetag wurden in der Regel 2 Parallelproben in der Zuckerfabrik Offenau zurückgestellt und dann an der Landesanstalt für Landwirtschaftlichen Chemie an 11 gleichmäßig über die Kampagnedauer verteilten Terminen nachuntersucht. Die Kontrolle

der Zuckergehalte wurde nach der amtlichen Analysenmethode durchgeführt. Nach dieser Methode wird der Zucker mittels einer Aluminiumsulfatlösung extrahiert und anschließend durch Messung der Polarisation des Extraktes der Zuckergehalt bestimmt. Zur Überprüfung und Absicherung der analytischen Qualität erfolgte an jedem Untersuchungstag gleichzeitig die Untersuchung spezieller Referenzproben (Probe 2/12 und Probe 1/13).

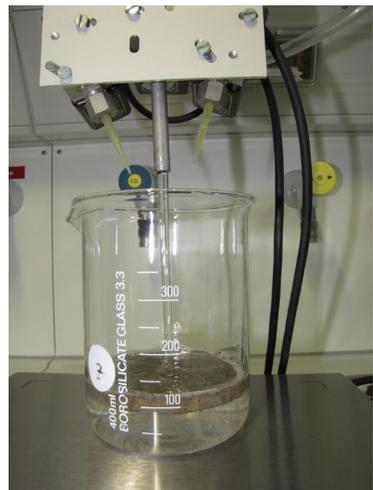
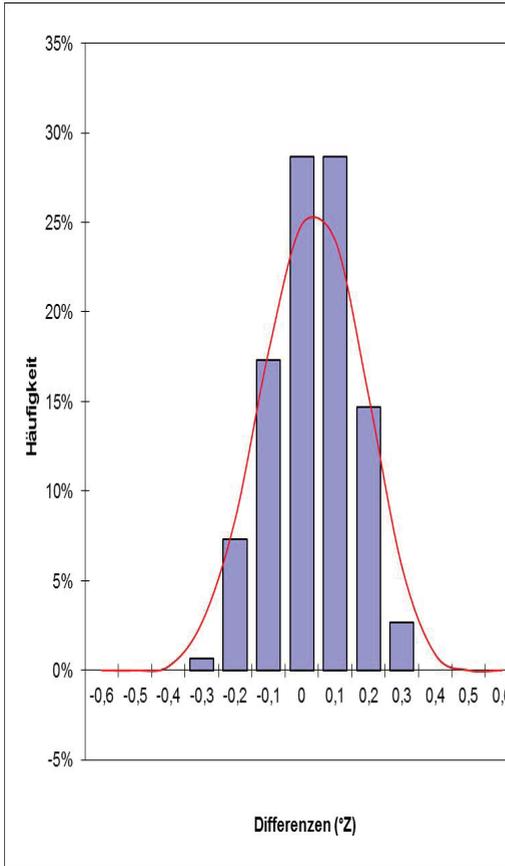


Foto 2: Zudosierung der Extraktionslösung



HÄUFIGKEITSSTATISTIK		
Abweichungen Offenau - Hohenheim Kampagne 2013		
Differenz	Häufigkeit	Häufigkeit
[°Z]		[%]
-0,6	0	0,0
-0,5	0	0,0
-0,4	0	0,0
-0,3	1	0,7
-0,2	11	7,3
-0,1	26	17,3
0	43	28,7
0,1	43	28,7
0,2	22	14,7
0,3	4	2,7
0,4	0	0,0
0,5	0	0,0
0,6	0	0,0
Anzahl (ohne Ausreißer)		150
Durchschnitt Werk		17,47 °Z
Durchschnitt LUFA		17,44 °Z
mittlere Abweichung (Werk-LUFA)		0,03 °Z
Werte innerhalb ± 0,3 °Z		100 %
Werte außerhalb ± 0,6 °Z		0 Ausreißer

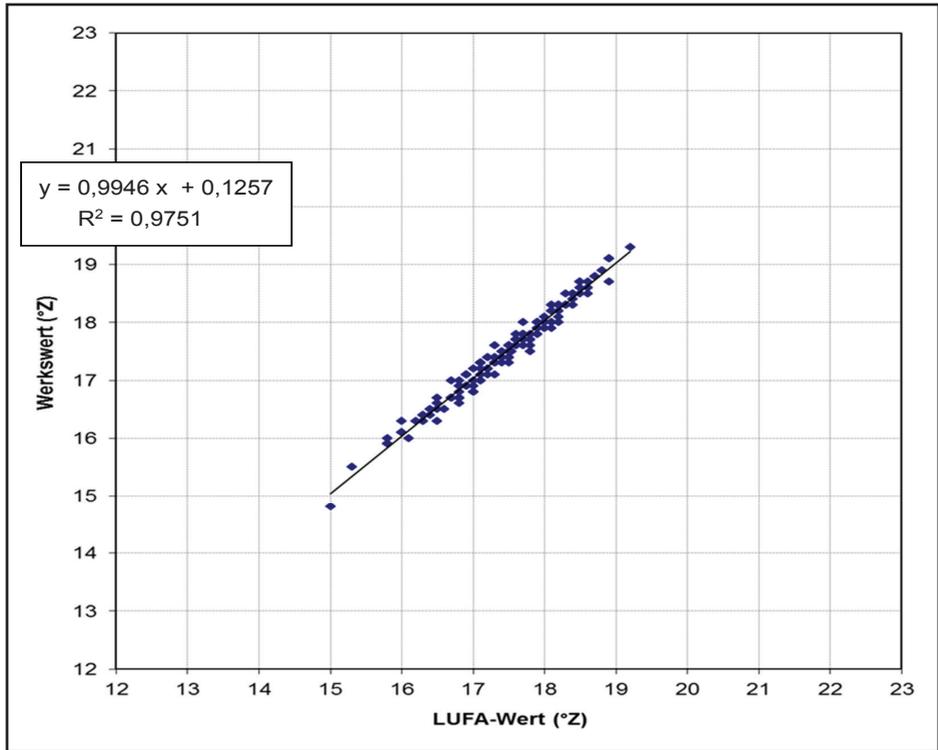
Abb. 1

Abb. 2

Die Ergebnisse der Kontrollaktion werden in den beigefügten Schaubildern dargestellt. Während der Kampagne 2013 wurden insgesamt 150 Proben untersucht. Bei keiner Probe

wurde die Toleranz von +/- 0,3 °Z überschritten. Der Labormittelwert von 17,44 °Z lag insgesamt um 0,03 °Z unter dem Werksmittelwert.

**Korrelation der Zuckergehaltsuntersuchungen der Kampagne 2013
LA Chemie Hohenheim (LUFA-Wert) – Werk Offenau**



Es besteht eine gute Übereinstimmung der Datenreihen von Werks- und Parallelproben.

Die statistische Auswertung der Regressionsgleichung belegt die Linearität zwischen den Zuckergehalten des Werks und den entsprechenden Kontrollergebnissen aus Hohenheim, sichtbar an dem fast bei 1,0 liegenden Steigungskoeffizienten ($> 0,99$) und an dem sehr niedrigen Koeffizienten des Achsenabschnitts

($< 0,2$), sowie an dem hohen Bestimmtheitsmaß (R^2) von über 97 %.

Wir danken dem Verband baden-württembergischer Zuckerrübenanbauer e.V. sowie den beteiligten Laboratorien der Südzucker AG für die sehr gute und vertrauensvolle Zusammenarbeit im Rahmen dieser Kontrollaktion.

Günter Drescher

GRUNDFUTTERQUALITÄT DES JAHRES 2013

Die Witterungsbedingungen im Jahr 2013 in Baden-Württemberg waren gekennzeichnet durch den kältesten Frühling seit 1987, was einen sehr späten Vegetationsbeginn zur Folge hatte. Im Mai verursachte mehrtägiger Dauerregen extrem hohe Niederschläge, welche teilweise in Verbindung mit Überschwemmungen vielerorts die Ernte des ersten Schnittes um mehrere Wochen verzögerten. Die Folge waren zwar hohe Massenerträge beim ersten Schnitt, jedoch verbunden mit einer merklich schlechteren Nährstoff- und Energiekonzentration im Vergleich zu den vorangegangenen Jahren. Beim zweiten Schnitt erschwerte anhaltende Trockenheit, die die Bestände vorzeitig altern ließ, in einigen Gebieten die Ernte. Erst die dritten und folgenden Schnitte lieferten Grassilagen ansprechender Qualität.

Die nachstehenden Ausführungen geben einen Überblick über verschiedene Futterwertparameter der im Jahr 2013 an der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie der Universität Hohenheim untersuchten Grundfutterproben.

Grassilagen

Die mittleren Trockensubstanz (TS)-Gehalte der Grassilagen bewegten sich beim ersten, beim zweiten sowie den Folgeschnitten mit

321/386/369 g/kg innerhalb des Orientierungsbereiches von 300 bis 400 g/kg. Bei Betrachtung der Verteilung in den einzelnen Schnitten zeigte sich jedoch, dass rund 48 % der Grassilagen des ersten Schnittes TS-Gehalte unter 250 g/kg aufwiesen und damit deutlich zu nass waren. In diesem Zusammenhang kam es zusätzlich teilweise zur Bildung von unerwünschter Buttersäure beim Gärprozess, so dass neben ohnehin niedrigeren Rohprotein (XP)-Gehalten aufgrund des späteren Schnitttermins durch die Fehlgärung ein zusätzlicher Proteinabbau durch Eiweißdesmolyse stattfand, welche wiederum eine Anreicherung verschiedener Faserkomponenten wie Rohfaser (XF) und Säure-Detergentienfaser nach Veraschung (ADFom) nach sich zog und so der Futterwert noch weiter vermindert wurde.

So erreichten die XP-Gehalte des ersten und zweiten Schnittes im Mittel lediglich 140 g/kg TS, während bei den dritten und folgenden Schnitten durchschnittlich 168 g/kg TS erzielt wurden.

Mit durchschnittlich 267 g XF/kg TM sowie 307 g ADFom/kg TM wurden die jeweiligen Orientierungsrahmen von 200-250 g/kg TS bei XF bzw. 250-300 g/kg TS bei ADFom beim ersten Schnitt überschritten. Noch deutlicher zeigt dies wiederum die prozentuale Verteilung, die für 73 % der Grassilagen XF-Gehalte

Tabelle 1: Rohnährstoff-, Energiegehalt und Proteinbewertung von Grassilagen 2013

Parameter	1. Schnitt			2. Schnitt			3.+ff. Schnitte		
	MW	MIN	MAX	MW	MIN	MAX	MW	MIN	MAX
TS (g/kg)	321	175	631	386	244	766	369	231	569
XA (g/kg TS)	107	67	249	106	73	193	109	85	185
XP (g/kg TS)	140	64	238	140	94	188	168	128	220
XL (g/kg TS)	34	17	48	34	21	44	37	25	44
XF (g/kg TS)	267	195	358	250	198	318	224	170	270
ADFom (g/kg TS)	307	242	412	291	219	358	271	215	333
aNDFom(g/kg TS)	470	357	599	455	375	578	420	317	497
XZ (g/kg TS)	36	0	163	61	0	164	45	0	113
Gb (ml/200mg TS)	43,0	29,1	54,3	45,0	33,8	54,8	42,0	32,5	50,6
ME (MJ/kg TS)	9,6	7,1	11,0	9,8	8,5	11,3	10,0	8,6	11,2
NEL (MJ/kg TS)	5,6	4,0	6,7	5,8	5,0	6,9	6,0	5,0	6,8
UDP (g/kg TS)	22	10	37	22	14	36	26	19	41
nXP (g/kg TS)	126	90	154	129	110	149	136	115	160
RNB (g/kg TS)	2	-5	15	2	-5	8	5	1	11
SW	3,0	2,2	4,3	2,9	2,3	3,8	2,6	1,9	3,2

von über 250 g/kg TS ausweist, während dieser Sachverhalt beim zweiten Schnitt noch auf 46 % der Silagen zutrifft und bei den dritten und folgenden Schnitten nur noch bei 14 % der Silagen auftritt.

Der mittlere Energiegehalt des ersten Schnittes fiel mit 5,6 MJ NEL/kg TS auf den tiefsten Wert seit über 15 Jahren und verfehlte den vorgegebenen Zielwert von 6,3 MJ/kg TS deutlich. Auch beim zweiten Schnitt unterschritt der mittlere Energiegehalt von 5,8 MJ/kg den Orientierungswert von

6,0 MJ/kg TM. Lediglich mit den dritten und folgenden Schnitten stehen mit einer mittleren Energiedichte von 6,0 MJ NEL/kg TS ansprechende Qualitäten zur Verfügung.

Auch die mittleren nutzbaren Rohproteingehalte (nXP) erreichten mit 126 bzw. 129 g/kg TS weder beim ersten noch beim zweiten Schnitt den Zielwert von 135 g/kg TM. Die dritten und folgenden Schnitte zeigten dagegen ein gutes Ergebnis mit 136 g nXP/kg TM.

Tabelle 2: Mineralstoffgehalte von Grassilagen und Heu 2013

Parameter	Grassilage						Heu					
	1. Schnitt			Folgeschnitte			1. Schnitt			Folgeschnitte		
	MW	MIN	MAX	MW	MIN	MAX	MW	MIN	MAX	MW	MIN	MAX
Ca (g/kg TS)	5,8	3,8	10,6	8,9	4,0	16,6	3,2	2,4	4,2	7,0	5,0	11,5
P (g/kg TS)	3,5	2,3	5,1	3,3	2,6	4,0	2,2	1,8	2,5	3,3	2,4	3,9
Mg (g/kg TS)	2,1	1,3	3,9	2,5	1,1	3,7	1,3	0,9	1,7	2,0	1,5	3,5
Na (g/kg TS)	0,54	0,08	2,06	0,83	0,09	3,29	0,19	0,04	0,45	0,32	0,06	2,02
K (g/kg TS)	28,8	17,6	42,3	26,2	19,3	35,9	19,0	14,6	23,0	23,0	20,1	27,6
Zn (mg/kg TS)	30	17	40	30	23	44	22	15	27	29	24	37
Mn (mg/kg TS)	91	47	148	80	37	157	107	50	157	84	45	136
Cu (mg/kg TS)	7,3	5,1	12,0	6,8	4,0	8,3	4,9	3,4	6,3	6,0	4,7	8,6

In Tabelle 2 sind die mittleren Mineralstoffgehalte der Grassilagen 2013 dargestellt. Verglichen mit den Gehalten des Vorjahres erreichten die Grassilagen des ersten Schnittes mit Ausnahme des Calcium (Ca)-Gehaltes das Niveau des vergangenen Jahres. Auffallend ist außerdem die hohe Schwankungsbreite der einzelnen Werte insbesondere bei den Elementen Phosphor mit 2,3-5,1 g/kg TS, Kalium mit 17,6-42,3 g/kg TS, Mangan mit 47-148 mg/kg TM und Kupfer mit 5,1-12 mg/kg TM.

Die Silagen der Folgeschnitte wiesen im Vergleich zum ersten Schnitt höhere mittlere Gehalte an Ca, Magnesium (Mg) und Natrium (Na) mit 8,9 g/kg TM, 2,5 g/kg TM bzw. 0,83 g/kg TM auf. Auch innerhalb der Folgeschnitte konnten insbesondere bei den Elementen Ca,

Na und Mn starke Schwankungen der einzelnen Gehalte beobachtet werden. Für eine gezielte Rationsplanung empfiehlt sich deshalb grundsätzlich neben der Nährwertermittlung eine zusätzliche Laboranalyse der Mineralstoffgehalte.



Tabelle 3: Rohnährstoff-, Energiegehalt und Proteinbewertung von Maissilagen 2013

Parameter	MW	MIN	MAX
TS (g/kg)	351	275	445
XA (g/kg TS)	38	27	78
XP (g/kg TS)	75	59	91
XL (g/kg TS)	29	21	34
XF (g/kg TS)	188	140	241
ADFom (g/kg TS)	204	149	268
aNDFom (g/kg TS)	392	319	488
XS (g/kg TS)	342	273	420
ELOS (g/kg TS)	707	648	752
ME (MJ/kg TS)	11,2	10,3	11,8
NEL (MJ/kg TS)	6,8	6,1	7,2
UDP (g/kg TS)	19	15	23
nXP (g/kg TS)	134	121	142
RNB	-9	-11	-8
SW	2,0	1,3	2,4

Maissilagen

Im Jahr 2013 erreichten die mittleren Nährstoff- und Energiegehalte der Maissilagen ein qualitativ hochwertiges Niveau. Mit 351 g/kg bewegte sich der durchschnittliche TS-Gehalt an der oberen Grenze des Optimalbereiches von 280-350 g. Der mittlere XP-Gehalt präsentierte sich mit 75 g/kg TS nahezu unverändert gegenüber dem Wert von 76 g/kg TS des Jahres 2012. Die durchschnittlichen Gehalte an XF bzw. neutraler Detergentienfaser (aNDFom) mit 188 g/kg TS sowie 392 g/kg TS

lagen unterhalb der jeweiligen Obergrenzen von 200 g XF/kg TS bzw. 400 g aNDFom/kg TS. Wie bereits im vergangenen Jahr, so überschnitt auch im Jahr 2013 der mittlere Stärkegehalt mit 342 g/kg TS den Zielwert von 300g XS/kg TS, was für eine hohe Ausreifung der Körner spricht. Der durchschnittliche Gehalt von 707 g enzymlöslicher organischer Substanz (ELOS)/kg TS bildete die Grundlage für eine hohe mittlere Energiedichte von 6,8 MJ NEL/kg TS, welche den empfohlenen Zielwert um 0,3 MJ NEL/kg TS überstieg. Auch die mittleren Gehalte des nXP erreichten mit 134 g/kg TS ein überdurchschnittliches Niveau. Dies ist umso erfreulicher, da hiermit die Möglichkeit besteht, das schlechte Abschneiden der Grassilagen aus dem Jahr 2013 durch den Einsatz hochwertiger Maissilagen in der Rationsgestaltung teilweise zu kompensieren.

Gleichzeitig muss jedoch auch darauf verwiesen werden, dass innerhalb der einzelnen Futterwertparameter teilweise sehr hohe Schwankungen auftraten. So betrug das Minimum des XF-Gehaltes 140 g/kg TS, während der Maximalgehalt 241 g/kg TS aufwies. Auch beim Stärkegehalt war mit 273-420 g/kg TS eine relativ hohe Schwankungsbreite zu beobachten, welche in der Rationsberechnung insbesondere hinsichtlich der Einhaltung der Obergrenzen für Stärke und Zucker berücksichtigt werden sollte.

Heu

Auch die Ernte des ersten Heuschnittes 2013 verzögerte sich oftmals aufgrund der langen Schlechtwetterperiode im Mai. Dementsprechend waren die Grünlandbestände zum Zeitpunkt ihrer Ernte schon weit in der Entwicklung fortgeschritten, teilweise sogar überständig, was eine zunehmende Verholzung bei gleichzeitigem Rückgang der XP-Gehalte bedeutete. Erkennbar ist dies sowohl am gegenüber dem Vorjahr um 15 g/kg TS verminderten mittleren XP-Gehalt von 77 g/kg TS als auch an den im Vergleich zu 2012 gestiegenen durchschnittlichen Gehalten an XF und ADFom von 334 g/kg TS bzw. 379 g/kg TS gegenüber 321 und 366 g/kg TS des Jahres 2012. Noch deutlicher zeigt sich die Überalterung des geernteten Futters bei Betrachtung des minimalen XP-Gehaltes von lediglich 46 g/kg TM sowie des maximalen XF-Gehaltes von 390 g/kg TM. In Verbindung mit einer im Mittel um 2,0 ml verringerten Gasbildung, welche eine Abnahme der fermentierbaren Substanz im Heu widerspiegelt, erreichten die mittleren Energiegehalte des ersten Schnittes 4,8 MJ NEL/kg TS, womit der Zielwert von 5,0 MJ NEL/kg TS unterschritten wurde.

Für das Heu der Folgeschnitte 2013 wurden im Mittel jüngere Grünlandaufwüchse geerntet, so dass ein mittlerer XP-Gehalt von 123 g/kg

TS sowie ein mittlerer XF-Gehalt von 283 g/kg TS erzielt werden konnten. Der durchschnittliche Energiegehalt der Folgeschnitte entsprach mit 5,4 MJ NEL und 123 g nXP/kg TS dem Niveau des Vorjahres.

Die mittleren Mineralstoffgehalte (Tab. 2) im Heu wiesen beim ersten Schnitt im Vergleich zu den Werten des vergangenen Jahres bei allen Elementen mit Ausnahme des Mangans niedrigere Gehalte auf. Dies lässt sich vermutlich durch einen Art Verdünnungseffekt erklären, da die Masseerträge des ersten Schnittes aufgrund der hohen Niederschläge deutlich höher ausfielen und somit die Mineralstoffkonzentration je kg Futter etwas niedriger ausfiel. So betrug beispielsweise der mittlere Ca-Gehalt beim ersten Schnitt 3,9 g/kg TM, während dieser 2012 bei 4,5 g/kg TM lag. Bei den Folgeschnitten wurde mit Ausnahme des Phosphors mit 3,3 g/kg TM das Niveau des Vorjahres erreicht. Grundsätzlich zu beachten sind jedoch auch die hohen Schwankungsbreiten innerhalb der einzelnen Elemente, welche beispielsweise durch die Zusammensetzung des Pflanzenbestandes, das Düngungsniveau sowie die Zusammensetzung des Bodenausgangsgesteins beeinflusst werden.

Dr. Patricia Leberl

Tabelle 4: Rohnährstoff-, Energiegehalt und Proteinbewertung von Heu 2013

Parameter	Heu 1. Schnitt			Heu Folgeschnitte		
	MW	MIN	MAX	MW	MIN	MAX
TS (g/kg)	927	889	963	923	887	956
XA (g/kg TS)	82	61	128	100	74	151
XP (g/kg TS)	77	46	132	123	86	186
XL (g/kg TS)	14	8	21	22	9	26
XF (g/kg TS)	334	269	390	283	211	365
ADFom (g/kg TS)	379	316	438	332	269	422
aNDFom (g/kg TS)	617	517	706	551	449	633
Gb (ml/200 mg TS)	43,0	36,5	50,9	46,0	37,3	57,4
ME (MJ/kg TS)	8,3	7,2	9,7	9,2	8,0	10,6
NEL (MJ/kg TS)	4,8	4,0	5,7	5,4	4,6	6,4
UDP (g/kg TS)	17	12	26	25	17	37
nXP (g/kg TS)	104	87	128	123	108	150
RNB (g/kg TS)	-4	-7	1	0	-4	6
SW	4,0	3,4	4,5	3,5	2,6	4,6



Foto 1: Luzerneheu



Foto 2: Junge Winterweide

PROJEKTE UND KOOPERATIONEN

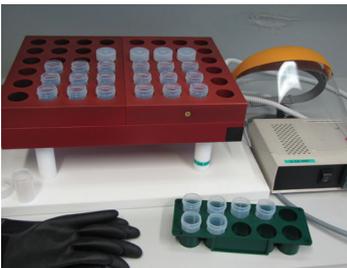
KOOPERATIONEN

EFRE-Projekt: Nährstoffrückgewinnung aus Schweinegülle mittels Kristallisation an reaktivem Substrat

Verbundprojekt mit Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Kompetenzzentrum für Materialfeuchte, Ingenieurbüro Roth & Partner, Karlsruhe, Alltech Dosieranlagen GmbH, Weingarten, Landesanstalt für Schweinezucht – LSZ Boxberg, Institut für Kulturpflanzenwissenschaften (Fachgebiet Düngung & Bodenstoffhaushalt, 340i) der Universität Hohenheim
siehe auch ausführlichen Bericht auf Seite 39

GrainUp: Verbundprojekt Innovationsforschung zum Futterwert von Getreide und seiner Verbesserung

Kooperation mit verschiedenen Verbundpartnern unter zentraler Leitung des Instituts für Tierernährung der Universität Hohenheim



EFRE-PROJEKT

Nährstoffrückgewinnung aus Schweinegülle mittels Kristallisation an reaktivem Substrat

Ziel des Verbundprojektes ist die Nährstoffentfrachtung von Schweinegülle. In Gebieten mit intensiver Viehwirtschaft wird die Unterbringung der Gülle wegen des Phosphat-Gehaltes ökologisch und wirtschaftlich schwierig. Durch eine simultane Nährstoffentfrachtung werden die in der Gülle gespeicherten Nährstoffe wie vor allem Phosphat in eine transportfähige und dosierbare Verwertungsform überführt. Somit wird die regionale Absetzbarkeit des Substrates (als Düngemittel für z.B. Sonderkulturen) gewährleistet.

Im Rahmen des Vorhabens wird auf Basis der am KIT (Karlsruher Institut für Technologie) entwickelten **P-RoC-Technologie** (**P**hosphorus **R**ecovery from waste and process water by **C**rystallisation of Calcium Phosphate) - ein Verfahren zur Nährstoffentfrachtung von Schweinegülle - zur Praxisreife weiterentwickelt. Das Kompetenzzentrum für Materialfeuchte (CMM) des KIT ist für den Bereich Forschung und Entwicklung zuständig und führt somit die Versuche vom labor- über den halbertechnischen Maßstab bis zur Pilotanlage durch. Das Ingenieurbüro Roth & Partner übernimmt die Planung der Demonstrations-

anlage, die Fa. Alltech Dosieranlagen GmbH den Bau. Das Bildungs- und Wissenszentrum Boxberg (LSZ) stellt die Infrastruktur bereit und die Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie an der Universität Hohenheim (LA Chemie) untersucht die generierten Produkte auf Düngewirksamkeit. Die Demonstrationsanlage in Boxberg wird in den Regelbetrieb der Co-Fermentierungsanlage integriert und im Rahmen von Aus- und Fortbildungsmaßnahmen der LSZ genutzt. Die erzielten Betriebsergebnisse (Wirkungsgrad, Handling,



Foto 1: Gelände des Bildungs- und Wissenszentrums (LSZ) in Boxberg

betriebswirtschaftliche Kosten) werden so direkt den potenziellen Nutzern verfügbar.

Das P-RoC-Verfahren ist im Themenschwerpunkt Umwelttechnik angesiedelt. Es wird ein für kommunales Abwasser erprobtes, patentiertes Verfahren weiterentwickelt und für den Einsatz von landwirtschaftlichem Abwasser

wie z. B. Gülle optimiert. Hierbei wird Phosphor als essentieller Nährstoff, welcher begrenzt verfügbar ist, ressourcenschonend anhand eines technisch einfach handhabbaren Verfahrens (Kristallisation an Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen, CHS) rückgewonnen und steht so der landwirtschaftlichen Verwertung in Form von Düngemittel zur Verfügung. Durch die Phosphat-Entfrachtung der Gülle wird zudem die Ausbringproblematik entschärft.

Im Hinblick auf eine nachhaltige P-Rückgewinnung ist es erforderlich, die beim Einsatz des P-RoC-Verfahrens zur Reduzierung des Phosphat-Gehaltes in Gülle gewonnenen Produkte (P-angereicherte Kristallisationsprodukte aus dem Reaktor) auch bezüglich des pflanzenbaulichen Nutzens zu bewerten. Der pflanzenbauliche Nutzen bezieht sich auf die Aspekte Düngewirkung und/oder Bodenverbesserung, wobei die Anwendung mit der Priorität Düngewirkung bedarfsgerecht gemäß der Düngeverordnung (DüngeV) zu erfolgen hat. Voraussetzung für eine bedarfsgerechte Anwendung ist die Ermittlung der düngewirksamen Nährstoffanteile. Im Teilvorhaben der Universität Hohenheim soll daher von der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie die Eignung der Produkte als Düngemittel mittels einer analytischen Charakterisierung nach den Vorgaben des aktuellen Düngemittelrechts (nationale und europäische Düngemittelverordnung) geprüft und bewertet

werden. Dazu werden Produktproben aus der Demonstrationsanlage nach den einschlägigen Vorschriften hinsichtlich der Gehalte an wertgebenden und unerwünschten Inhaltsstoffen und deren Löslichkeit bzw. Mobilisierbarkeit untersucht.

Phosphatdünger werden vor allem entsprechend ihrer Löslichkeit in bestimmten Extraktionsmitteln nach dem Gehalt an wirksamem Phosphat beurteilt. Als Extraktionsmittel für die Typisierung von Phosphatdünger werden u.a. Wasser, neutrale Ammoniumcitratlösung, 2 %ige Citronensäurelösung und auch konzentrierte Mineralsäuren eingesetzt. Diese Methoden sind im Methodenbuch des VD-LUFA und in der VERORDNUNG (EG) Nr. 2003/2003 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 13. Oktober 2003 über Düngemittel veröffentlicht.

Zudem spielen für die Düngemittelwirksamkeit



Foto 2: Demonstrationsanlage auf dem Gelände der LSZ in Boxberg

auch die Eigenschaften der gedüngten Böden (pH-Wert, Carbonat- und Nährstoffgehalt) sowie weitere Standortfaktoren (Klima, Bodenwasserhaushalt) eine wesentliche Rolle. Die Düngewirksamkeit sowie das Verhalten im Boden soll daher in Gefäßversuchen (Institut für Kulturpflanzenwissenschaften – Fachgebiet Düngung und Bodenstoffhaushalt) ermittelt werden.

Zunächst werden Produktproben aus den halbtechnischen Experimenten, aus der Pilotanlage und abschließend aus der Demonstrationsanlage in Boxberg nach den Vorgaben des aktuellen Düngemittelrechts (nationale und europäische Düngemittelverordnung) analytisch charakterisiert. Es werden Untersuchungen auf Hauptnährstoffe und Spuren-nährstoffe durchgeführt. Weiterhin erfolgt



Foto 3: CSH-Reaktor

eine Untersuchung auf anorganische Schadstoffe (u.a. Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Nickel, Quecksilber und Thallium), für die es Kennzeichnungsschwellenwerte und Grenzwerte nach der Düngemittelverordnung (DüMV) gibt. Zur Charakterisierung der P-Verfügbarkeit werden in den Produktproben die Phosphatlöslichkeiten (z.B.: Gehalte an neutral-ammoniumcitratlöslichem Phosphat, citronensäurelöslichem Phosphat und mineral-säurelöslichem Phosphat) bestimmt.

Die von der Landesanstalt für Landwirtschaftlichen Chemie ermittelten Daten werden die Bewertung der Produkte hinsichtlich ihrer Eignung als Phosphatdünger ermöglichen. Dabei wird die Abschätzung des Potentials als Nährstoffquelle für Nutzpflanzen (Nutzaspekt) als auch möglicher Probleme für die Umwelt (Schadaspekt) möglich sein. Bei entsprechender Eignung wird eine Muster-Deklaration für das Produkt erstellt, die Nutzern und Lizenznehmern des P-RoC Verfahrens den möglichen Vertrieb der Produkte erleichtern wird.

Die Ergebnisse werden auf wissenschaftlichen Tagungen, bei Schulungsveranstaltungen für Landwirte und landwirtschaftliche Fachbehörden und in wissenschaftlichen Publikationen verbreitet werden und stehen den Konsortialpartnern für ihre Öffentlichkeitsarbeit zur Verfügung.

Untersuchungen von Produkten aus den

Halbtechnikversuchen zeigen, dass die Phosphatgehalte (neutral-ammoniumcitratlösliches Phosphat) der unter Säureeinsatz generierten CSH-Produkte bis zu 10 % P_2O_5 (bezogen auf das getrocknete Produkt) betragen. Die Phosphatgehalte der CSH-Produkte der nicht angesäuerten Versuche nur bei etwa 4 % P_2O_5 . Daher wird bei der Demonstrationanlage die Gülle mittels Citronensäurezugabe angesäuert (Erniedrigung des pH-Wertes der Gülle auf etwa 6,5). Nach einer anschließenden Feststoffabtrennung wird die

angesäuerte Gülle leicht erwärmt (dadurch höhere P-Elimination aus der Flüssigphase) und danach im CSH-Reaktor mit dem reaktiven Substrat CSH (CSH-Gehalt: ca. 5 Gew. %) versetzt. Nach einer zweistündigen Reaktionszeit wird das generierte CSH-Produkt nach der Sedimentation mittels Dewatering-Bag entwässert.

Dr. Hannes Kurz
Günter Drescher



Foto 4: Verwaltungsgebäude des Bildungs- und Wissenszentrums Boxberg LSZ

EHRUNG

Hohe DLG-Ehrung für Prof. Dr. Hans Schenkel (Universität Hohenheim)

Der Vorstand der DLG (Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft) hat den Leiter der Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie an der Universität Hohenheim, Prof. Dr. Hans Schenkel, mit der Max-Eyth-Denkmünze in Silber ausgezeichnet. Damit würdigt die DLG, wie Präsident Carl-Albrecht Bartmer in seiner Laudatio hervorhob, dessen besondere Verdienste um die Landwirtschaft und um die Facharbeit der DLG. Bartmer überreichte die Medaille im Rahmen der DLG-Unternehmer-tage am 4. September 2013 in Magdeburg

Der DLG-Präsident bezeichnete Professor Schenkel als einen ausgesprochen universellen und profunden Kenner der stofflichen Welt der Landwirtschaft und der Ernährung. Als Leiter der Landwirtschaftlichen Forschungs- und Untersuchungsanstalt (LUFA) hat sich Schenkel um geeignete Untersuchungsmethoden für landwirtschaftlich genutzte Böden, Betriebsmittel und erzeugte Rohstoffe (Dünger, Feldfrüchte, Futtermittel etc.) sowie für Wirtschaftsdünger verdient gemacht. In der Tierernährung hat er sich große Verdienste in der Futtermittelbewertung, Bedarfsermittlung, Nährstoffbilanzierung und

Risikoabschätzung bei unerwünschten Transferprozessen in der Nahrungskette sowie bei der Umsetzung wissenschaftlicher Grundlagen in das Futtermittelrecht erworben. Sein großes Wissen und Können bringt Schenkel seit vielen Jahren auch in die DLG-Facharbeit ein. So ist er seit 1998 Vorsitzender der DLG-Kommission Gütezeichen Mischfutter. Darüber hinaus engagiert er sich als Mitglied im Ausschuss Futtermittelkonservierung und im Ausschuss für Bedarfsnormen der Gesellschaft für Ernährungsphysiologie.



Foto: DLG-Präsident Carl-Albrecht Bartmer (r.) überreicht die Max-Eyth-Denkmünze in Silber an Prof. Dr. Hans Schenkel

Quelle: DLG Presseinformationen für die Landwirtschaft, Internetportal www.dlg.org

VERÖFFENTLICHUNGEN

AUFSÄTZE IN NICHT REFERIERTEN ZEITSCHRIFTEN:

Leberl, P.: Wissen was drin ist – Hinweise zum Einsatz von Ergänzungsfuttermitteln für Schafe
Landwirtschaftliches Wochenblatt bw agrar 13/2013, S.13-14

MONOGRAPHIEN UND KONGRESSBÄNDE:

Leberl, P., C. Schneider und H. Schenkel: Ergebnisse zum Nährstoff-, Energie- und Fruktangehalt von Heu verschiedener Erntejahre aus pferdehaltenden Betrieben Baden-Württembergs
Kongressband Göttinger Pferdetage´13, Hrsg.: Dr. Uta König von Borstel und Prof. Dr. Dr. Matthias Gauly, FN-Verlag Warendorf, ISBN:978-3-88542-782-7, S.101

Faigle, C., **P. Leberl**, C. Seeh und **H. Schenkel:** Felduntersuchung zur Rationsgestaltung in der Fohlenaufzucht
Kongressband Göttinger Pferdetage´13, Hrsg.: Dr. Uta König von Borstel und Prof. Dr. Dr. Matthias Gauly, FN-Verlag Warendorf, ISBN 978-3-88542-782-7, S.102

Leberl, P., H. Steingaß, L. Gruber und H. Schenkel: Ergebnisse zum in vitro Trockenmasse- und Proteinabbau von Grünmais und Maissilage aus dem alpenländischen Raum
125. VDLUFA-Kongress Kurzfassung der Referate; VDLUFA Verlag Darmstadt, S. 98

Leberl, P., C. Schneider und H. Schenkel: Nährstoff-, Energie- und Fruktangehalte im Heu der Erntejahre 2010-2012 von pferdehaltenden Betrieben Baden-Württembergs
125. VDLUFA-Kongress Kurzfassung der Referate; VDLUFA Verlag Darmstadt, S. 99

SONSTIGE VERÖFFENTLICHUNGEN:

Sangchan, W., M. Bannwarth, J. Ingwersen, C. Hugenschmidt, **K. Schwadorf**, P. Thavornyutikarn, K. Pansombat and T. Streck (2013): Monitoring and risk assessment of pesticides in a tropical river of an agricultural watershed in northern Thailand. Environ Monit Assess, DOI 10.1007/s10661-013-3440-8, 28.09.2013.

Högy, P., M. Brunnbauer, P. Koehler, **K. Schwadorf**, J. Breuer, J. Franzaring, D. Zhunusbayeva und A. Fangmeier (2013): Grain quality characteristics of spring wheat (*Triticum aestivum*) as affected by free-air CO₂ enrichment. Environmental and Experimental Botany (88), 11-18.

VORTRÄGE UND POSTER

VORTRÄGE

- Schenkel, H.:** Eintragsquellen von Spurenelementen im Verlauf der Nahrungskette
BfR Symposium: Die Rolle der Bioverfügbarkeit im Rahmen der Risikobewertung am Beispiel Spurenelemente
Berlin, 16.01-17.01. 2013
Tagungsband zum Symposium "Die Rolle der Bioverfügbarkeit im Rahmen der Risikobewertung am Beispiel Spurenelemente" des BfR, Berlin 2013
- Schenkel, H. :** Beiträge der Futtermitteluntersuchung zur Risikobewertung
Seminar Veterinary Public Health: Risikoorientierte Überwachung und Beratung – methodische und inhaltliche Strategien
Tierärztliche Hochschule, Hannover, 8.02.2013
- Schenkel, H.:** Chance oder Risiko - Bedeutung der Zusatzstoffe für Milchkuh, Umwelt und Verbraucher
Triebischtal, Sachsen, 13.03.2013
- Schenkel, H.:** Stoffkreisläufe in unserer Natur-/Kultur-Landschaft
BfR Symposium "Alle(s) Wild?" BfR Symposium zu Forschungsvorhaben zum Thema Wildbret, Berlin, 18.03.2013
Tagungsband zum Symposium "Alle(s) Wild?" BfR Symposium zu Forschungsvorhaben zum Thema Wildbret des BfR, Berlin 2013
- Schenkel, H.:** Futtermitteluntersuchung im Spannungsfeld zwischen Fütterungsberatung und Risikobewertung
Speyer, 22.05.2013
- Schenkel, H.:** Mikrobiologie im Flüssigfutter – Mögliche Wirkungen auf das Tier.
Tierärztliche Hochschule, Hannover, 13.06.2013
- Schenkel, H.:** Untersuchen, Bewerten, Beraten, Forschen - 125 Jahre VDLUFA im Dienste von Landwirtschaft, Umwelt- und Verbraucherschutz – aus Sicht des VDLUFA
VDLUFA Kongress, Berlin, 17.09.2013
- Schenkel, H.:** Gesundheitliche Bewertung von Futtermitteln – Grenzwerte und Risiken am Beispiel von Mykotoxinen

BAT Tagung, Weihenstephan, 07.10.2013

Leberl P.: Änderung der Probenahmeverfahren für die amtliche Futteruntersuchung nach Revision der Verordnung (EG) Nr. 152/2009 Anhang I
Jahrestagung der Futtermittelüberwachungsbehörden von Ländern und Bund, Magdeburg, 17.04.2013

Leberl P.: Änderungen der Probenahmევრსchrift der Kommissionsverordnung VO (EG) Nr. 152/2009 Anhang I und II
Fachgruppensitzung Futtermittel VDLUFA, Speyer, 25.04.2013

Leberl P.: Änderungen zur Vorgehensweise bei der amtlichen Probenahme von Futtermitteln gemäß Neufassung des Anhang I der VO (EG) Nr. 152/2009
Karlsruher Futtermitteltag, Karlsruhe, 25.06.2013

Leberl P.: Futterqualität auf Schafweiden und Ansprüche der Schafe
Weideseminar Schafzuchtverband Baden-Württemberg, 14.08.2013

POSTER

Leberl P., C. Schneider und H. Schenkel: Ergebnisse zum Nährstoff-, Energie- und Fruktangehalt von Heu verschiedener Erntejahre aus pferdehaltenden Betrieben Baden-Württembergs
Göttinger Pferdetage, Göttingen, 13.03.2013

Faigle C., **P. Leberl**, C. Seeh und **H. Schenkel:** Felduntersuchung zur Rationsgestaltung in der Fohlenaufzucht
Göttinger Pferdetage, Göttingen, 13.03.2013

Leberl, P., H. Steingaß, L. Gruber und H. Schenkel: Ergebnisse zum in vitro Trockenmasse- und Proteinabbau von Grünmais und Maissilage aus dem alpenländischen Raum
125. VDLUFA-Kongress, Berlin, 18.09.2013

Leberl P., C. Schneider und H. Schenkel: Nährstoff-, Energie- und Fruktangehalte im Heu der Erntejahre 2010-2012 von pferdehaltenden Betrieben Baden-Württembergs
125. VDLUFA-Kongress, Berlin, 18.09.2013

Schwadorf, K. und H. Schenkel: Untersuchung auf Mutterkornbesatz und Ergotalkaloide – Ergebnisse zum Monitoring 2012 und 2013 in Baden-Württemberg
1. Linzer Kontaminantentagung, Linz, Österreich, 03. und 04.12.2013

MITARBEIT IN FACHGRUPPEN UND GREMIEN

Prof. Dr. H. Schenkel

VDLUFA:

Stellvertretender Vorsitzender der Fachgruppe Tierernährung und Produktqualität
Leiter des Arbeitskreises Grundfutterbewertung der Fachgruppe Futtermitteluntersuchung

BUNDESMINISTERIUM FÜR ERNÄHRUNG, LANDWIRTSCHAFT UND VERBRAUCHERSCHUTZ (BMELV):

Vorsitzender der Arbeitsgruppe „Carry-Over unerwünschte Stoffe“
Ständiger Gast im wissenschaftlichen Beirat für Düngungsfragen

GESELLSCHAFT FÜR ERNÄHRUNGSPHYSIOLOGIE (GfE):

Mitglied im Ausschuss für Bedarfsnormen

ZENTRALAUSSCHUSS DER DEUTSCHEN LANDWIRTSCHAFT:

Mitglied der Normenkommission für Einzelfuttermittel

DEUTSCHE LANDWIRTSCHAFTSGESSELLSCHAFT (DLG):

Vorsitzender der Kommission zur Verleihung und Führung des Gütezeichens Mischfutter
Mitglied im Arbeitskreis Futtermittelkonservierung
Mitglied im Fachbeirat Futtermitteldatenbank

VERBAND DEUTSCHER INGENIEURE (VDI), KOMMISSION REINHALTUNG DER

LUFT:

Mitglied im Ausschuss Wirkungen von Luftverunreinigungen auf Tiere

DEUTSCHES MAISKOMITEE:

Mitglied im Arbeitskreis Konservierung und Fütterung

LANDEsarbeitskreis FÜTTERUNG BADEN-WÜRTTEMBERG (LAF):

Vorsitzender

BfR

Mitglied des wissenschaftlichen Beirats

BfR KOMMISSION FÜR FUTTERMITTEL UND TIERNÄHRUNG:

Mitglied

UNIVERSITÄT HOHENHEIM:

Mitglied im Verwaltungsrat des Universitätsbundes

ARCHIVES OF ANIMAL NUTRITION:

Mitglied Editorial Board

Dr. H. Hrenn

VDLUFA:

Mitglied der Fachgruppe VI (Futtermitteluntersuchung)
Beirat der Fachgruppe VI
Mitglied der Fachgruppe VIII (Umwelt- und Spurenanalytik)

GDCh:

Stellvertretender Obmann der AG Futtermittel der Lebensmittelchemischen Gesellschaft

Dr. P. Leberl

VDLUFA:

Mitglied der Fachgruppe V (Tierernährung)

Mitglied der Fachgruppe VI (Futtermitteluntersuchung)

Mitglied im Arbeitskreis Grundfutterbewertung der Fachgruppe VI

Mitglied im Arbeitskreis NIRS der Fachgruppe VI

VFT (Verein Futtermitteltest)

Fachbeirat

IAG: (International Association of feedstuff analysis – section feedstuff microscopy)

Mitglied

EU:

Mitglied der Expertengruppe Sampling of Feedingstuffs

SMALL RUMINANT RESEARCH

Ad hoc Gutachtertätigkeit

LIVESTOCK SCIENCE

Ad hoc Gutachtertätigkeit

Dr. K. Schwadorf

VDLUFA:

Mitglied der Fachgruppe VI (Futtermitteluntersuchung)

Mitglied der Fachgruppe VIII (Umwelt- und Spurenanalytik)

Chemieingenieurin (FH)

Edeltrud Koenzen

VDLUFA:

Mitglied der Fachgruppe VI (Futtermitteluntersuchung)

Mitglied im Arbeitskreis NIRS der Fachgruppe VI

Mitglied im Arbeitskreis Qualitätsmanagementbeauftragte

Dr. H. Kurz

VDLUFA:

Mitglied der Fachgruppe I (Pflanzenernährung, Produktqualität u. Ressourcenschutz)

Mitglied der Fachgruppe II (Bodenuntersuchung)

Mitglied der Fachgruppe VIII (Umwelt- und Spurenanalytik)

Deutsche Gesellschaft für Pflanzenernährung (DGP)

Mitglied

Lebensmittelchemiker

G. Drescher

VDLUFA:

Mitglied der Fachgruppe II (Bodenuntersuchung)

Mitglied im Arbeitskreis Kultursubstrate der Fachgruppe II

Mitglied der Fachgruppe III (Düngemitteluntersuchung)

Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh)

Mitglied

Lebensmittelchemikerin S. Schlosser

VDLUFA:

Mitglied der Fachgruppe II (Bodenuntersuchung)

Mitglied der Fachgruppe VIII (Umwelt- und Spurenanalytik)

Chemieingenieurin (FH) Petra Blum

VDLUFA:

Mitglied der Fachgruppe VIII (Umwelt- und Spurenanalytik)

Mitglied im Arbeitskreis Qualitätsmanagementbeauftragte

FORT- UND WEITERBILDUNG

Fortbildungsveranstaltung für Fachwarte des KOV Nürtingen, 22 Teilnehmer, 8.11.2013
(G. Drescher, Dr. Kurz)

GASTAUFENTHALTE

Sitzungen:

Kommission Futtermittel von OVID (Verband der Ölsaaten-verarbeitenden Industrie),
26.09.2013:

Besprechung futtermittelrechtlicher Themen

Führungen:

Hospitation RP Tübingen: Frau Klein, Frau Franz, 18.-20.02.2013 (Prof. Schenkel, Dr. Hrenn, Dr. Leberl, Dr. Schwadorf, Schlosser, Blum)

Führung für Schüler der Fachschule Biberach (Futtermitteluntersuchung), ca. 25 Personen,
15.4.2013 (Prof. Schenkel, Dr. Hrenn, Dr. Leberl, Dr. Schwadorf)

Führung für Schüler der Staatsschule für Gartenbau, 7 Schüler im 2. Ausbildungsjahr,
Schwerpunkt Umweltanalytik, in der Abteilung BoDü Anorganik: Analytik und Dokumentation,
11.12.2013 (Schlosser)

LEHRVERANSTALTUNGEN MIT BETEILIGUNG DER LA CHEMIE

Mosenthin mit Bauer, Schollenberger, **Schwadorf**:

Praktikum Methoden zur Analytik und Qualitätsbeurteilung von Futtermitteln 4502-430

Rodehutscord, Mosenthin, **Schenkel**:

Kolloquium zur Tierernährung und Futtermittelkunde

Rodehutscord, **Schenkel** mit Steingass:

Vorlesung Ernährungsphysiologie 4501-410

Schenkel:

Stoffflüsse im System Tier-Umwelt 4501-410

Zikli, Claupein, Rodehutscord, Grashorn, Jungbluth, Müller, **Schenkel**, Valle Zárate, Zebitz mit
Buffler, Gallmann, Herold, Kienzle, Parzies, Steingaß, Wandel:

Vorlesung Pflanzenbau und Tierhaltung im Ökologischen Landbau 3405-220

Rodehutscord, **Schenkel** mit Steingaß, Witzig

Vorlesung Spezielle Ernährung der Nichtwiederkäuer 4501-460

Mosenthin, Berschauer, **Schenkel** mit Eklund, Steingaß:

Angewandte Futtermittelkunde 4502-210

Amselgruber, Bessei, **Schenkel** mit Brehm, Ott, Pettrich, Rietschel, Sturm:

Vorlesung Tierschutz in Versuchs- und Nutztierhaltung 4601-221

Rodehutscord, **Schenkel** mit Steingaß, Witzig:

Vorlesung Spezielle Ernährung der Wiederkäuer 4501-450

Rodehutscord, **Schenkel** mit Boguhn, Schollenberger, Steingaß und Witzig:

Tracerbasierte Methoden in der Tierernährung 4501-470

Rodehutscord, **Schenkel** mit Steingaß:

Tierernährung 4501-210

Bessei, Amselgruber, **Schenkel** mit **Leberl**, Philipp:

Hippologie 4703-430

Mosenthin mit **Leberl**, Weiß:

Futterwertbeurteilung, Futtermittelmikrobiologie und -mikroskopie 4502-410

Stefanski, Weiler, mit Flauger, **Leberl**, Wagner:
Einführung in die Tierhaltung 4701-011

Müller, Schulz mit Ruser, Makary, **Kurz**, Wiesler, Wissemeier:
Vorlesung Standortgerechte Düngung und Düngungstechniken 3301-210
Rodehutsord mit Boguhn, Bufler, Hegele, **Kurz**, **Schlosser**, Schollenberger, Walker, Witzig,
Zarei:
Übungen: Agrarchemische Methoden, Übungen 4501-022



DIPLOM-/ MASTER-/ BACHELORARBEITEN

Düsel, Vanessa:

Zum Beitrag von Ölsaaten und daraus gewonnenen Nebenerzeugnissen zur Selenversorgung landwirtschaftlicher Nutztiere

Bachelorarbeit 2013, Betreuung Prof. Dr. H. Schenkel

KURZBERICHT

In der vorliegenden Arbeit wurden Rapsextraktionsschrot, Sojabohnen, Sojaproteinkonzentrat, Sonnenblumenkerne, Sonnenblumenkuchen und Sonnenblumenschalen auf die jeweilige Selenkonzentration mittels Fließinjektions-Hybrid-Atomabsorptionsspektrometrie untersucht. Dabei wurden durchschnittliche Selengehalte von 0,133 mg Se/kg TM beim Rapsextraktionsschrot, 0,046 mg Se/kg TM in den Sojabohnen und 0,33 mg Se/kg TM in den Sonnenblumenkernen gefunden. Im Sojaproteinkonzentrat wurden 0,133 mg Se/kg TM nachgewiesen. Sonnenblumenschalen und der Sonnenblumenkuchen hatten einen Selengehalt von jeweils 0,08 und 0,133 mg Selen/kg TM.

Wahl, Lisa

Futterwertparameter verschiedener Schafweiden in Baden-Württemberg

Diplomarbeit 2013, 1. Prüfer: Prof. Dr. H. Schenkel, 2. Prüfer: Prof. Dr. V. Stefanski

KURZBERICHT

Während des Probenahmezeitraums von Mitte Mai bis Mitte September wurden bei dieser Studie auf 34 Schafweiden (23 Grünlandstandorte mit bzw. 11 ohne Naturschutzrelevanz) in Baden-Württemberg in 17 verschiedenen Naturräumen je zur Monatsmitte Futterproben entnommen. Es folgte die Ermittlung der Rohnährstoffgehalte und die Berechnung der Gehalte an umsetzbarer Energie (ME) und nutzbarem Rohprotein (nXP).

Insbesondere die Energie- und Rohproteingehalte bewegten sich im Mittel zwischen 8,7 MJ/kg bzw. 9,4 MJ/kg Trockensubstanz (TS) und 127 g/kg bzw. 144 g/kg XP TS auf einem relativ niedrigen Niveau, welches die Extensivität der Weideflächen unterstreicht.

Die mittleren Nährstoff- und Energiegehalte wiesen bei alleiniger Futtergrundlage große Defizite auf, um den Energie- und Proteinbedarf bei hochtragenden und laktierenden Mutterschafen, vor allem bei Mehrlingsträchtigkeiten, zu decken.

Die Flächen, die einem gesetzlichen Naturschutz untergeordnet sind, weisen aufgrund der geringen Energie- und Nährstoffgehalte ein früheres Defizit in der Versorgung der Mutterschafe auf. Güste und niedertragende Tiere können in ihren Nährstoffansprüchen dagegen voll versorgt werden.

Auf den Flächen mit gesetzlichem Naturschutz wurde bei dieser Studie meist die Hüteschafhaltung durchgeführt. Die Hüteschafhaltung weist geringere Nährstoff-, ME- und nXP-Gehalte gegenüber den Flächen ohne gesetzlichen Naturschutz, die mit Koppelschafhaltung bewirtschaftet wurden auf.

Ohne eine Beifütterung der Mutterschafe sollte die Landschaftspflege extensiver Grünlandflächen nicht von Merino-Mutterschafen durchgeführt werden, die sich in den Leistungsstudien hochtragend und laktierend befinden. Anhand von Bedarfsberechnungen wurde deutlich, dass Landschaftsrassen in der Güt, niedertragend und in der Laktation an die Weiden einen geringeren Nährstoffanspruch stellen als Merinolandschafe. Eine Beweidung der Flächen mit gesetzlichem Naturschutz kann mit Landschaftsrassen in den oben genannten Leistungsstadien durchgeführt werden.

Gerstenkorn, Henning

Zur Abschätzung der Aufnahme an Erde sowie Einstreumaterialien bei großen und kleinen Wiederkäuern – eine Literaturstudie

Masterarbeit 2013, Betreuung Prof. Dr. H. Schenkel

KURZBERICHT

Jurjanz et al. (2012) schlagen zur Reduktion der Auswirkungen auf die Lebensmittelkette vor, dass auf historisch vorbelasteten Gebieten durch Managementmaßnahmen die Aufnahme von erdigen Verunreinigungen durch Rinder eingeschränkt werden sollte. Hierzu seien 50 mm Bewuchshöhe nicht zu unterschreiten. Zusätzlich senke eine ergänzende Mineralfütterung sowie eine reduzierte Besatzdichte die Aufnahme von Erde. Zur Bewirtschaftung von Überschwemmungsflächen gibt es auch für Deutschland verschiedene Handlungsempfehlungen. So empfiehlt die Landwirtschaftskammer Niedersachsen einen Reinigungsschnitt nach Hochwasserereignissen und die Einhaltung von mindestens 8 cm Schnitthöhe zur verschmutzungsarmen Grünfütterernte (LWKN 2011). Als weitere Maßnahmen empfiehlt die Landwirtschaftskammer Niedersachsen die Reduzierung der Besatzdichte und kürzere Beweidungszeiten. Bei deutlichen Verschmutzungen empfiehlt sie die Zuführung des Futters zu einer alternativen Verwertung, beispielsweise zur Energie-

gewinnung. Neben Überschwemmungsflächen lassen sich diese Handlungsempfehlungen auch für andere kontaminierte Flächen anwenden. Beresford und Howard beschreiben 1991 in einer Untersuchung, dass die Aufnahme von Erde auch auf stark verschmutzten Flächen zurückgeht, wenn die Tiere eine zusätzliche Fütterung wie Heu oder Silage erhalten.

Auch die zusätzliche Supplementierung von Futter scheint somit für Deutschland sinnvoll. Für PCBs und PCDD/F ist eine komplette Elimination aus der Umwelt nur schwer zu erreichen, da diese Stoffe weltweit verbreitet sind und eine permanente Hintergrundbelastung besteht. Somit werden diese Stoffe auch in Zukunft durch Wiederkäuer aus dem Boden aufgenommen werden. Für die Zukunft kann nur eine Minimierung des Eintrags von Dioxinen und PCBs und das Verschließen von besonderen Eintragsquellen das Ziel sein (BfR 2003). Hierbei sind in der Literatur bereits sinkende Gehalte an Dioxinen und PCBs in Lebensmitteln verzeichnet (Ruoff et al. 2012). Auch die Aufnahme von potentiell schädlichen Elementen (PHE) stellt ein Risiko für die Lebensmittelkette dar. Wilkinson et al. schlagen 2003 deswegen vor, besonders betroffene Organe wie Leber und Nieren aus dem Handel zu entfernen, wenn bekannt ist, dass die Tiere auf PHE-belasteten Flächen grasen. Zurzeit ist eine Gefährdung der Rohwarenproduktion in Deutschland durch die Aufnahme von Radionuklide durch Wiederkäuer so gut wie nicht präsent (Goussios et al. 2006).

In Zukunft scheint es nach Ansicht einiger Autoren möglich, dass der Klimawandel den Transfer von Radionukliden auf dem Eintragspfad Boden-Pflanze beeinflusst (Dowdall et a. 2006). Auch Dioxine und PCBs lösen sich bei höheren Temperaturen besser aus dem Boden. Hierbei ist es zurzeit ungewiss, ob dadurch mit einer höheren Aufnahme dieser Kontaminanten durch Wiederkäuer zu rechnen ist.

Die Aufnahme von Einstreumaterialien ist eine weitere mögliche Quelle der Aufnahme von Kontaminanten. Hierbei gibt es insbesondere zu den verschiedenen Einstreumaterialien, welche als Alternativen zur klassischen Stroheinstreu immer mehr Verbreitung finden, nur wenige Studien in der Literatur. Bei der Verwendung von Papiereinstreu ist durchaus mit einer Aufnahme durch Nutztiere zu rechnen. Zur Aufnahme von PHE oder anderen Kontaminaten aus Papiereinstreu müssen noch weitere Untersuchungen gemacht werden. Inwieweit verschiedene Einstreumaterialien wie Torf, Sägemehl oder Laub erdhaltige Verunreinigungen beinhalten, welche dann wiederum durch Nutztiere aufgenommen werden können, sollte ebenfalls durch neue Untersuchungen beobachtet werden.



Kontakt

Universität Hohenheim | Landesanstalt für Landwirtschaftliche Chemie (710)

70593 Stuttgart | Deutschland

Tel. +49 (0)711 459 2 3539 | Fax +49 (0)711 459 2 3495

postmaster@lachimie.uni-hohenheim.de | www.lachimie.uni-hohenheim.de

