

Bemonstering van stapelbare pluimveemest in geladen containers

Sampling of solid poultry manure in
loaded containers

Dr. P.J.L. Derikx
Ing. P. Hoeksma
Dr. Ir. N.W.M. Ogink
Ing. G.W.M. Willems (Regionale Mestbank Zuid)

imag-dlo



Abstract

Derikx, P.J.L., P. Hoeksma, N.W.M. Ogink and G.W.M. Willems, 1995. Sampling of solid poultry manure in loaded means of transportation. DLO Institute of Agricultural and Environmental Engineering, report 95-??, in Dutch, with summary in English, 30 pp.

The "refined route" in future strategies unbiased and accurate sampling and analysis methods are necessary to regulate the manure disposal. These methods are not yet available for solid poultry manure in containers. This research is conducted to develop a sampling method and to test it for this kind of manure. Hereby, the amount of disposed minerals can be accurately determined. Three practical sampling methods for belt and litter manure were investigated in terms of precision and accuracy.

Keywords: sampling, accuracy, poultry manure, litter, belt, transport

Voorwoord

Voor het vaststellen van de hoeveelheid afgevoerde mineralen zijn goede bemonsteringstechnieken onontbeerlijk. Slechts dan kan de individuele veehouder op eenduidige wijze invulling geven aan de verfijnde route in het mestafzetscenario. Stapelbare pluimveemest neemt in het geheel van meststromen een aparte plaats in als gevolg van het hoge drogestofgehalte.

Het hier beschreven onderzoek biedt een beschrijving van praktisch goed uitvoerbare bemonsteringsmethoden voor stapelbare pluimveemest. Tevens geeft het een beoordeling van deze methoden in termen van afwijkingen, hetzij van systematische aard hetzij van toevallige aard. Daarmee past dit onderzoek in lijn van het DLO-onderzoekprogramma 241, waarin mestsamenstelling en mestafzet aandachtsvelden vormen.

Het onderzoek werd uitgevoerd in opdracht van de Projectgroep Bemonstering en Analyse onder leiding van de Stichting Landelijke Mestbank te Nijkerk en gefinancierd door het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij.

Ir. A.A. Jongebreur
Directeur IMAG-DLO

Inhoud

Samenvatting	5
1 Inleiding	6
2 Materiaal en Methoden	8
2.1 Opzet van onderzoek	8
2.2 Bedrijven	8
2.3 Bemonstering van de transportband	8
2.4 Bemonstering van de laadbak	8
2.5 Steeklansbemonstering van de container	9
2.6 Oppervlaktebemonstering van de container	9
2.7 Verkleinen van de monsteromvang	10
2.8 Chemische analyses	10
2.8.1 Monstervoorbewerking	10
2.8.2 Drogestof- en asbepaling	11
2.8.3 NPK-analyse	11
2.9 Statistische verwerking	13
2.9.1 Gehanteerde begrippen	13
2.9.2 Dataverwerking bij vergelijking bemonsteringsmethoden	13
3 Resultaten	16
3.1 Referentiemethode bandmest	16
3.2 Referentiemethode strooiselmest	17
3.3 Bemonstering van geladen containers	19
3.3.1 Steeklansbemonstering	19
3.3.2 Oppervlaktebemonstering	20
3.4 Bemonsteringsprotocollen voor geladen containers	22
3.5 Vergelijking containerbemonsteringsmethoden	23
3.5.1 Zuiverheid van containerbemonsteringsmethoden	24
3.5.2 Nauwkeurigheid van containerbemonsteringsmethoden	24
4 Discussie	26
5 Conclusies en aanbevelingen	28
Summary	29
Literatuur	30

Samenvatting

De verfijnde route van het mestafzetscenario, zoals die thans voorgesteld wordt in de Integrale Notitie Mest- en Ammoniakbeleid, biedt veehouders de mogelijkheid door bemonstering en analyse van de mest aan te tonen hoeveel mineralen met de mest van een veehouderijbedrijf worden afgevoerd. Stapelbare pluimveemest neemt hierbij een aparte plaats in op basis van mineralengehalten, bemonsteringsmogelijkheden en afzetkanalen. Met stapelbare pluimveemest wordt de mest aangeduid uit batterij-systemen waarbij de mest verzameld wordt door middel van transportbanden en de mest uit stallen waarbij strooisel (voornamelijk zaagsel) wordt gebruikt. De strooiselmest wordt met een laadvoertuig aan het einde van een mestronde verwijderd.

Voor het vaststellen van de samenstelling van de mest wordt de mest momenteel in de bezette stal bemonsterd. De totale hoeveelheid mest wordt door weging bij de afvoer bepaald. Met veranderingen in de samenstelling in de periode tussen bemonsteren en afvoeren van de mest wordt in deze opzet geen rekening gehouden bij het berekenen van de totale hoeveelheid afgevoerde mineralen. Door de ontwikkeling van bemonsteringsmethoden voor geladen transportmiddelen wordt het mogelijk gelijktijdig de hoeveelheid en de samenstelling van de afgevoerde mest te bepalen. Hierdoor kan de hoeveelheid afgevoerde mineralen nauwkeuriger bepaald worden. Dit onderzoek heeft als doel de zuiverheid en nauwkeurigheid van een aantal protocollen voor bemonstering van stapelbare pluimveemest in geladen containers te bepalen. Hierbij zijn drie bemonsteringsmethoden getoetst; bemonsteren met behulp van een steeklans met één monster, met 6 deelmonsters en een oppervlaktebemonstering. De steeklans is ontwikkeld op basis van de ervaringen die opgedaan zijn met bemonsteren van veevoederkuilen.

Uit de resultaten blijkt dat er geen systematische afwijkingen van de drie onderzochte bemonsteringsmethoden met de referentiemethode zijn. De 95% nauwkeurigheid van de methoden verschilt echter wel. De nauwkeurigheid van de bemonsteringsmethode met de steeklans met 6 deelmonsters is beter dan die van de andere twee. Voor bandmest is de nauwkeurigheid van deze bemonsteringsmethode 19% en voor strooiselmest 12%.

1 Inleiding

De verfijnde route van het mestafzetscenario biedt veehouders de mogelijkheid door bemonstering en analyse van de mest aan te tonen welke hoeveelheid mineralen met de mest van een veehouderijbedrijf wordt afgevoerd. Stapelbare pluimveemest neemt hierbij een aparte plaats in op basis van mineralengehalten, bemonsteringsmogelijkheden en afzetkanalen. In eerder onderzoek zijn bemonsteringsmethoden voor vloeibare mestsoorten in transportwagens en opslagsilo's ontwikkeld (Hoeksma et al., 1995a; Hoeksma et al., 1995b). In voorliggend rapport wordt met stapelbare pluimveemest verwezen naar zowel (voor)gedroogde bandmest afkomstig uit batterijsystemen voor leghennen als naar strooiselmest afkomstig van vleeskuikens, kalkoenen of moederdieren. Het drogestofgehalte van deze mestsoorten varieert globaal tussen 300 en 700 g/kg. Als gevolg van de grote spreiding in de dichtheid wordt volumebepaling als onvoldoende nauwkeurig beschouwd voor het bepalen van de hoeveelheid afgevoerde mest c.q. mineralen.

Veel pluimveebedrijven zijn aangewezen op mestafzet buiten het eigen bedrijf omdat de eigen grond niet toereikend is voor aanwending van de mest. In praktijk wordt daarbij gebruik gemaakt van losse containers of opleggers. De hoeveelheid afgevoerde mest wordt steeds vaker vastgelegd door weging. Voor zover bemonstering en analyse tot nu toe toegepast worden zijn technieken en procedures in gebruik waarvan in algemene zin gezegd kan worden dat ze gegeven de situatie de meest praktische zijn. Zonder dat de nauwkeurigheid ervan vastgesteld is. Tabel 1 geeft een overzicht van de mogelijke bemonsteringstechnieken, afhankelijk van het stadium waarin bemonsterd wordt.

Tabel 1 *Overzicht van bemonsteringstechnieken bij verschillende mestsoorten en transportstadia.*
Table 1 *Overview of sampling methods for different kinds of manure and different stages of loading.*

Bemonsteringsstadium	mestsoort	bemonsteringstechniek
Stal	strooiselmest	schep
Stal	bandmest	schep
Tijdens laden	strooiselmest	shovel
Tijdens laden	bandmest	schep
Geladen transportmiddel	strooisel- en bandmest	steeklans
Na het lossen	strooisel- en bandmest	schep

De bemonsteringstechniek aangeduid met schep (zie Tabel 1) verwijst naar een handmatige bemonstering van de mest waarbij de monsternemer zoveel mogelijk willekeurig, maar rekening houdend met visuele verschillen, de mest bemonstert.

Bemonsteren tijdens het laden stelt als eis dat de monsternemer tijdens dit proces aanwezig is. Voor bandmest is dat een korte tijd (circa 20 minuten), terwijl het laden van strooiselmest uren kan duren. Indien monsters genomen moeten worden door externe monsternemers betekent dit een inefficiënte inzet.

Momenteel wordt de hoeveelheid afgevoerde mest bepaald door weging van het transport. Om de mestsamenstelling vast te stellen, wordt de bemonstering van de mest uitgevoerd in de (bezette) stal tegen het einde van de mestperiode. Wijzigingen in de mestsamenstelling in de periode tussen bemonsteren en afvoer doen afbreuk aan de nauwkeurigheid bij het vaststellen van de hoeveelheid afgevoerde mineralen. Bovendien zijn controlemogelijkheden van mesttransporten op dit moment uitermate beperkt. Door de ontwikkeling van een beproefde bemonsteringstechniek voor pluimveemest in geladen transportmiddelen kan dit probleem worden ondervangen. Bepaling van de hoeveelheid afgevoerde mest en bemonstering voor het vaststellen van de mestsamenstelling wordt dan op één moment uitgevoerd. Hierdoor is het mogelijk de hoeveelheid afgevoerde mineralen nauwkeuriger vast te stellen.

Het doel van het hier beschreven onderzoek is het toetsen van praktisch uitvoerbare methoden voor het bemonsteren van stapelbare pluimveemest in geladen transportmiddelen. Het onderzoek levert inzicht in de zuiverheid en de nauwkeurigheid van de voorgestelde bemonsteringsmethoden.

2 Materiaal en Methoden

2.1 Opzet van onderzoek

Het onderzoek bestond uit twee fasen, een voorfase en de daadwerkelijke onderzoeksfase. In de voorfase werden de geschikte referentiemethoden ontwikkeld en het aantal deelmonsters bepaald bij verschillende bemonsteringsmethoden. De referentiemethode diende zuiver te zijn om als betrouwbare basis te kunnen dienen voor het beoordelen van de zuiverheid van de bemonsteringsmethoden. Op basis van de resultaten van de voorfase zijn de bemonsteringsprotocollen opgesteld. In de onderzoeksfase werden de verschillende bemonsteringsmethoden vergeleken met de referentiemethode en getoetst op zuiverheid en nauwkeurigheid.

2.2 Bedrijven

Tijdens dit onderzoek werd mest bemonsterd op praktijkbedrijven, gelegen in het werkgebied van de Regionale Mestbank Zuid en Regionale Mestbank Oost. Als selectiecriteria heeft gediend het beschikbaar zijn van mest ten tijde van de uitvoering van de bemonstering (november 1994 - februari 1995). Dit aspect speelde met name een rol bij het onderzoek naar strooiselmest omdat een vleeskuikensronde circa 6 weken en een vleeskalkoenenronde 16 tot 20 weken duurt. De mestronde moest dus aflopen binnen de bemonsteringsperiode.

2.3 Bemonstering van de transportband

Bij stallen met bandontmesting bevindt zich onder elke laag batterijen een transportband ter breedte van de kooien. Bij het ontmesten komt de mest van deze transportbanden terecht op een dwarsafvoerband. Via deze dwarsafvoerband verlaat de mest de stal. Via een opvoerband wordt de mest in een container/oplegger of naar een nabroeiloods afgevoerd. Containers hebben in de regel een inhoud van 30 m³. Een oplegger heeft een gemiddelde inhoud van 50 m³.

Bandbemonstering vond plaats op een afvoerband. Met regelmatige tussenpozen werd verdeeld over de totale afdraaitijd een aantal deelmonsters genomen met een schep. Afhankelijk van het stadium van het onderzoek werden de deelmonsters afzonderlijk geanalyseerd of gemengd en verkleind tot een inzendmonster volgens de procedure beschreven in 2.7. Wanneer een mengmonster samengesteld werd uit meerdere deelmonsters werd erop toegezien dat de omvang van de verschillende deelmonsters nagenoeg gelijk was.

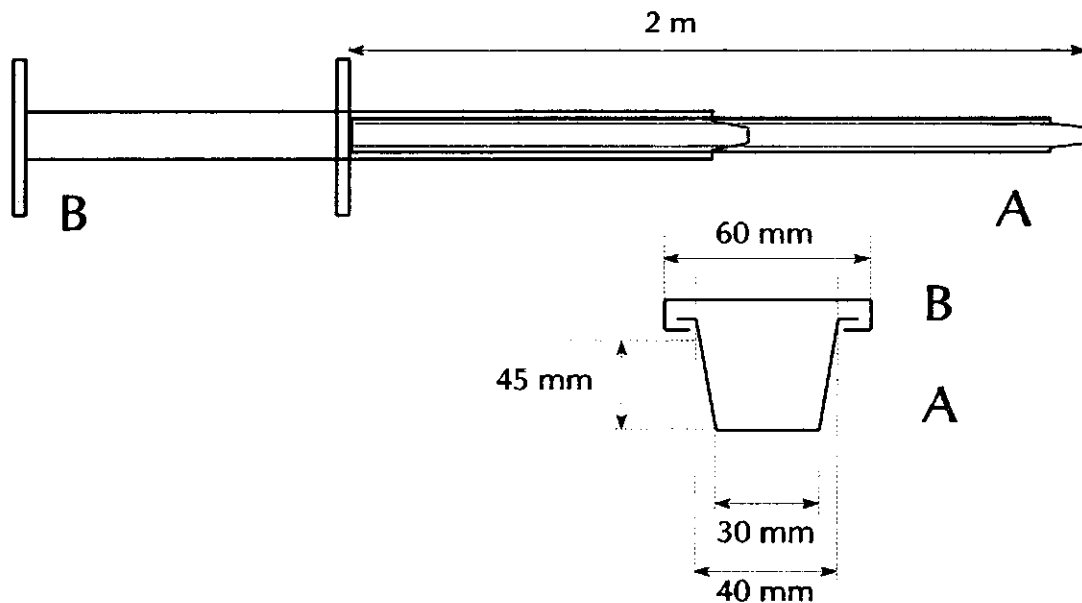
2.4 Bemonstering van de laadbak

Strooiselmest wordt aan het einde van de mestronde uit de stallen verwijderd met laadvoertuigen met een voorlader. De laadvoertuigen hebben gemeen dat ze een grotere of kleinere laadbak gebruiken om de mest vanuit de stal in de container te deponeren. Verdeeld over het laden werden monsters uit de laadbak genomen en afzonderlijk of na het

samenstellen van een mengmonster geanalyseerd. De monsternamen geschiedde met de in 2.5 beschreven steeklans of met de hand.

2.5 Steeklansbemonstering van de container

Analoog aan de steekbuissteektechniek voor de bemonstering van vloeibare mestsoorten (Hoeksma *et al.*, 1995a) is een techniek ontwikkeld voor de bemonstering van stapelbare pluimveemest. De Regionale Mestbank Zuid heeft een steeklans ontwikkeld op basis van de ervaringen met steeklansen die gebruikt worden voor bemonstering van veevoederkuilen. In Figuur 1 staat een schematische weergave van de gebruikte steeklans. De effectieve lengte van de steeklans bedraagt circa 2 m. De overige afmetingen zijn in de dwarsdoorsnede gegeven. De steeklans bestaat uit een monstergoot en een monsterdeksel. De monstergoot wordt als eerste in de mest geschoven. Vervolgens wordt de monsterdeksel over de monstergoot geschoven zodat de inhoud van de monstergoot erin blijft wanneer de combinatie van goot en deksel uit de mest getrokken wordt. In verband met de duurzaamheid is de steeklans uitgevoerd met een geharde punt.



Figuur 1 Schematische weergave en dwarsdoorsnede van de gebruikte steeklans. A = monstergoot, B = monsterdeksel.

Figure 1 Diagram and cross-section of the used sampling lance. A = sample groove, B = sample cover.

2.6 Oppervlaktebemonstering van de container

Bemonsteren aan het oppervlak van de geladen container is een methode, die zonder specifieke bemonsteringsapparatuur uitgevoerd kan worden. De monsternamen werd met de hand uitgevoerd. De eerste centimeters van de toplaag werden verwijderd om afwijkingen als

gevolg van uitdroging of vochtophoping te voorkomen. Uit de onderliggende laag werd vervolgens een greep mest als monster genomen.

2.7 Verkleinen van de monsteromvang

In een aantal gevallen werd er zoveel monstermateriaal verzameld, dat verkleining van de monsteromvang noodzakelijk was, alvorens het monster naar het laboratorium te vervoeren. Enerzijds kan dat een gevolg zijn van de gehanteerde bemonsteringstechniek, anderzijds kan dat ook veroorzaakt worden doordat een aantal deelmonsters tot één mengmonster samengevoegd werd.

Het verkleinen van de monsteromvang werd uitgevoerd volgens de hieronder beschreven procedure. Het verzamelde monstermateriaal werd op een schoon en droog oppervlak (bijvoorbeeld een kruiwagen) gemengd en uitgespreid tot een laagdikte van circa 0,1 m. Daarbij werden kluiten en met het oog waarneembare inhomogeniteiten met een riek weggewerkt. Met de riek werd een raster met zijden van 0,1 tot 0,2 m aangebracht. Een willekeurig gekozen vlak uit dit raster werd in zijn geheel overgebracht in een monstierzak. De monstierzak werd gesloten en gecodeerd en op een koele plaats bewaard tot transport naar het laboratorium plaatsvond.

Bij de uitvoering van het hier beschreven onderzoek is in de regel gebruik gemaakt van een afwijkende wijze van verkleining van de monsteromvang. Daarbij is het verzamelde monstermateriaal uitvoerig gemengd en is een beperkt aantal deelmonsters eruit genomen, zodanig dat de gewenste monsteromvang voor verzending naar het laboratorium (ca. 1 kg) verkregen werd.

2.8 Chemische analyses

De verzamelde monsters werden overgebracht naar het Milieulaboratorium van IMAG-DLO. De monsters werden voorafgaand aan de analyses en tot 3 weken na de analyses gekoeld bewaard bij circa 4 °C. De hier beschreven monstervoorbewerking en destructie zijn gebaseerd op eerder onderzoek (Japenga en Hoeksma, 1991; Japenga en Wiersma, 1992). De weergegeven resultaten zijn uitgedrukt als g per kg natgewicht van het monster, zoals het ter analyse aangeboden is. De mineralen zijn uitgedrukt als g van het betreffende element. Omrekening naar de oxyden P_2O_5 en K_2O dient te geschieden door gebruikmaking van de factoren voor fosfor en kalium van respectievelijk 2,29 en 1,21.

2.8.1 Monstervoorbewerking

De omvang van de op het laboratorium aangevoerde monsters bedroeg 0,5 tot 1,5 kg. Voor de bepaling van de verschillende chemische parameters is een klein deel hiervan toereikend. Om een representatief deelmonster te kunnen nemen is een monstervoorbewerking toegepast, die verschilt voor mengmest en stapelbare mest.

Monsters van stapelbare mest, afkomstig van pluimvee, kunnen niet op dezelfde manier worden voorbehandeld als de meer vloeibare drijfmestmonsters. Van de ingezonden monsterhoeveelheid werd, na handmatige menging, 100 tot 120 g van het aangevoerde

monster genomen en met circa 200 g water verdund in een plastic monsterpot (1 l). De daadwerkelijke verdunningsfactor is door middel van weging vastgesteld. Het mengsel werd gehomogeniseerd met behulp van een propellerroerder (IKA model RE 16, 25 W) die gedurende 4 minuten bij 2000 rpm in het midden van de pot geplaatst was. Gelijktijdig met het homogeniseren werd een submonster genomen voor de drogestofbepaling en de destructie.

2.8.2 Drogestof- en asbepaling

De drogestof- en asbepaling werd uitgevoerd volgens onderstaande werkwijze, die grotendeels ontleend is aan NEN 6620 (1986). Als droge stof wordt daarbij omschreven dat deel van het monster dat onder de beschreven proefomstandigheden, bij een temperatuur van 105 °C niet vluchtig is. In eerste benadering geldt dat daarmee alles behalve water bedoeld wordt. Bij nadere beschouwing verdwijnen echter ook andere bestanddelen. Afhankelijk van de pH van het monster vervluchtigt een deel van het aanwezige ammonium en/of vluchtige vetzuren (Derikx *et al.*, 1994). Het effect van fluctuaties in deze verliezen zijn zodanig klein dat ze in deze proefnemingen buiten beschouwing gehouden worden.

Gewichtsbepaling van de porseleinen schalen (diameter 6 cm) geschiedde, tenzij anders aangegeven, nadat de betreffende schaal tenminste 30 minuten in een exsiccator boven silicagel geconditioneerd was. Na het bepalen van het leeggewicht werd de schaal gevuld met circa 40 g homogeen monstermateriaal. Het totaalgewicht werd direct bepaald en het geheel werd overnacht in een oven (105 °C) met ruimteventilatie geplaatst. Bij controle leverde langer drogen dan 16 uur geen verder gewichtsverlies op onder de hier beschreven omstandigheden. Het drooggewicht werd vastgesteld en de schaal met inhoud overgebracht in de verassingsoven. De oven bereikte na 45 minuten de ingestelde temperatuur (650 °C) en werd aansluitend 45 minuten op deze temperatuur gehouden. De gebruikte verassingstemperatuur is hoger dan de verassingstemperatuur in NEN 6620 (600 °C) omdat gebleken was dat de as na verassen bij 600 °C niet geheel vrij was van zwarte deeltjes. Bij de vermelde procedure bij 650 °C waren de zwarte deeltjes volledig afwezig en herhaald verassen onder deze omstandigheden leverde geen verder gewichtsverlies op. De weergegeven waarde van 650 °C verwijst naar de op het betreffende apparaat ingestelde temperatuur en hoeft niet noodzakelijker wijs ook de daadwerkelijke temperatuur in de oven weer te geven. Na het bepalen van het gewicht na verassen zijn de schalen gereinigd en in een exsiccator boven silicagel geplaatst in afwachting van herhaald gebruik.

2.8.3 NPK-analyse

Tot dusver worden voor de bepaling van enerzijds stikstof en anderzijds fosfor en kalium in de regel twee afzonderlijke ontsluitingsmethoden gebruikt. Ter verhoging van de efficiëntie en bestrijding van de kosten, die gepaard gaan met het vaststellen van N, P en K in één en hetzelfde monster is een ontsluitingsmethode beproefd, die geschikt is voor dierlijke mest en een destruaat oplevert waarin de drie genoemde parameters gemeten kunnen worden (Japenga en Hoeksma, 1991; Japenga en Wiersma, 1992).

Gecombineerde ontsluitingsmethode

Van het gehomogeniseerde monstermateriaal werd circa 5 g nauwkeurig afgewogen in een 250 ml destructiebuis. Met 22 ml geconcentreerd zwavelzuur (18 mol/l) werd het monstermateriaal van de wand van de buis naar beneden gespoeld. Vervolgens werd in totaal 15 ml waterstofperoxyde (30% \approx 9,8 mol/l) in delen toegevoegd. De grootte van de delen dient zodanig gekozen te worden dat de inhoud van de buis door de optredende schuimontwikkeling niet uit de buis treedt. Bij de hier onderzochte mestsoorten was de maximale deelgrootte 5 ml. De delen werden zo snel achter elkaar toegevoegd dat de inhoud van de buis heet bleef. Na het laatste deel waterstofperoxyde werd 1 ml kopersulfaat (0,4 mol/l) toegevoegd. Na mengen werd de buis in een voorverwarmd (10 minuten, 105 °C) verwarmingsblok (Gerhardt, model Kjeldaterm) geplaatst en de temperatuurstelling op 330 °C gezet. Na maximaal 3 uur destrueren was een helder destruaat verkregen. Na afkoeling van de buis tot handwarm werd het destruaat kwantitatief overgespoeld in een maatkolf (250 ml) en aangevuld met demiwater. Ter controle van bovenstaande procedure werden blanco's, waarbij alleen de dierlijke mest weggelaten werd, meegenomen.

Bepaling van stikstof

De bepaling van stikstof geschiedde op analoge wijze als beschreven in NEN 6641 (1983). Van het destruaat werd 50 ml overgebracht in een 250 ml destillatiebuis en 50 tot 70 ml natronloog (10,8 mol/l) toegevoegd. In 7 minuten werd in een destillatie-opstelling (Gerhardt model Vapodest 1) 50 tot 100 ml over gedestilleerd. Het destillaat werd samen met het vrijgekomen ammoniak opgevangen in 50 ml boorzuur (0,32 mol/l). De hoeveelheid gevormd ammonium werd bepaald door het boorzuur/destillaat-mengsel te titreren met verdund zoutzuur (0,04 mol/l) met behulp van een automatische buret (Metrohm model Titrino 702 SM) tot eindpunt pH 4,9. Het bereiken van het eindpunt werd visueel geïllustreerd door de kleuromslag van groen naar paars als gevolg van de aanwezigheid in de boorzuroplossing van de indicatoren methylrood (4 mg/l) en methyleenblauw (3 mg/l). Bij de berekening van de hoeveelheid stikstof in het oorspronkelijke monsters werd gecorrigeerd voor het zuurverbruik van de blanco (gemiddeld 0,3 ml).

Bepaling van fosfor

De bepaling van fosfaat in het destruaat was gebaseerd op de bepaling volgens NEN 6479 (1981). Het betreft een spectrofotometrische bepaling waarbij in zuur milieu een blauwe kleur ontstaat in aanwezigheid van ascorbinezuur, ammoniumheptamolybdaat en kaliumantimoonoxotarraat. De intensiteit van de kleur werd bij 885 nm gemeten ten opzichte van een reagentiablanc. De gemeten extinctie werd via een ijklijn van kaliumdiwaterstoffosfaat gerelateerd aan de hoeveelheid fosfor in het monster. Voor de bepaling van fosfaat in de destruaaten kon volstaan worden met 0,05 tot 0,1 ml destruaat.

Bepaling van kalium

Kalium werd bepaald in de destruaaten met behulp van een vlamemissiefotometer (Instrumentation Laboratory 243) onder toevoeging van lithium als interne standaard (NEN 6442, 1979). Als standaarden werden verdunningen van kalium in een zwavelzuur/kopersulfaat-mengsel gebruikt, zodanig dat de chemische omgeving overeenkwam met die van de monsters. Bij de chemische omgeving is het belangrijk dat de stromingseigenschappen, onder andere bepaald door de viscositeit, overeenkomen. Metingen werden uitgevoerd met 1 ml destruaat.

2.9 Statistische verwerking

2.9.1 Gehanteerde begrippen

Spreiding (σ):	Standaarddeviatie (s.d.) van een aantal onafhankelijke waarnemingen
Variatiecoëfficiënt (VC):	Relatieve spreiding (%) verkregen door de spreiding te delen door het gemiddelde en te vermenigvuldigen met 100.
Variantie (σ^2):	Kwadraat van de spreiding, wordt in rekenkundige bewerkingen met betrekking tot de voortplanting van de spreiding in het eindresultaat veelvuldig gebruikt.
Nauwkeurigheid:	Dit begrip hangt samen met de grootte van fouten welke bij toeval afwisselend tot over- en onderschattingen leiden en niet systematisch zijn. Naarmate deze fouten kleiner zijn, spreken we van een grotere nauwkeurigheid.
Zuiverheid:	Het ontbreken van systematische afwijkingen in de resultaten verkregen met de betreffende bemonsteringsmethode in vergelijking met de werkelijke waarde, vastgesteld met een referentiemethode.

2.9.2 Dataverwerking bij vergelijking bemonsteringsmethoden

De resultaten van de verschillende bemonsteringsmethoden werden vergeleken met die van de referentiemethode door per mestsoort per vracht bepalingen volgens de onderzochte methoden en de referentiemethode te verrichten. Hierbij werden twee kenmerken onderzocht, te weten de zuiverheid en de nauwkeurigheid. Met betrekking tot de zuiverheid van een methode werd vastgesteld of er al of niet systematische verschillen tussen de referentie en de onderzochte methode optreden. Bij het ontbreken van systematische verschillen werd de methode zuiver genoemd. Voor het bepalen van de nauwkeurigheid van een methode werd vastgesteld hoe groot de spreiding was bij herhaalde metingen aan hetzelfde meetobject. Deze spreiding was het gevolg van toevalsfouten welke willekeurig afwisselend tot over- of onderschattingen leiden en geen systematisch karakter hadden. Een methode werd nauwkeuriger genoemd naarmate deze spreiding kleiner was. De kenmerken zuiverheid en nauwkeurigheid van de onderzochte methoden werden voor elke mestsoort en geanalyseerde parameter afzonderlijk onderzocht. De hierbij behorende berekeningen en toetsingsprocedures werden deels uitgevoerd met het statistische pakket Genstat 5 (Genstat 5 committee, 1989).

Om uitspraken te kunnen doen over de te onderzoeken kenmerken moesten aannamen worden gedaan ten aanzien van de aard van de (relatieve) frequentieverdeling van toevalsfouten bij de onderzochte methoden. Aangezien de variabelen alleen positieve waarden konden aannemen en een proportioneel verband werd verondersteld tussen de grootte van de meetfout en het gemeten niveau, is uitgegaan van een lognormale verdeling (Oude Voshaar,

1994). Een lognormale verdeling is asymmetrisch rond de verwachting waarbij afwijkingen naar boven gemiddeld groter zijn dan afwijkingen naar beneden (waar zij worden begrensd door de waarde nul). Bij geringe spreiding (dus kleine toevallige fouten) neemt deze verdeling nagenoeg de symmetrische vorm van een normale verdeling aan. Getransformeerd naar logschaal heeft de lognormale verdeling dezelfde vorm als de normale verdeling. Omdat de hier gebruikte statistische procedures uitgaan van normaal verdeelde grootheden werd de analyse verricht op de logaritme van de gemeten waarden. Waar wenselijk voor interpretatie werden de resultaten teruggetransformeerd naar de oorspronkelijke schaal.

Zuiverheid

Per mestsoort werden circa 30 partijen bemonsterd op basis waarvan voor elke methode per parameter de volgende verschillen (Δ) tussen de onderzocht methode en de referentiemethode konden worden berekend:

$$\Delta_i = x_i - \frac{1}{2}(r_{i,1} + r_{i,2})$$

waarbij Δ_i = het verschil voor waarneming i , met $i=0,1\dots n$.
 x_i = het gemeten gehalte (logschaal) volgens de onderzochte methode.
 $r_{i,j}$ = het gemeten gehalte (logschaal) voor waarneming i volgens de referentiemethode met de duplo's $j=1,2$.

Voor het onderzoeken van de zuiverheid van een methode werd voor elke parameter met een t-toets op de n waarnemingen van Δ beoordeeld of de verwachte waarde van Δ afweek van 0, met onbetrouwbaarheidsdrempel $\alpha=0,05$. Afwijkingen anders dan 0 duiden op een systematische onder- of overschatting door de onderzochte methode, en geven aan dat de methode in de betreffende parameter onzuiver is.

Nauwkeurigheid

Voor het bepalen van de nauwkeurigheid van een methode dient de variantie van de toevalsfouten geschat te worden. Deze variantie hangt op de volgende wijze samen met de variantie van de verschillen Δ en de variantie van de meetfouten van de referentiemethode:

$$\sigma^2_{\Delta} = \sigma^2_M + \frac{1}{2}\sigma^2_R$$

waarbij σ^2_{Δ} = de variantie van de verschillen tussen methode M en de referentie
 σ^2_M = de variantie van de meetfouten in de onderzochte methode M
 σ^2_R = de variantie van de meetfouten in de referentiemethode

De variantie σ^2_{Δ} werd berekend als $(\sum \Delta_i^2)/n$ en σ^2_R als $(\sum (r_{i,1} - r_{i,2})^2)/2n$, waaruit vervolgens volgens de voorgaande relatie σ^2_M en de standaarddeviatie σ_M werden afgeleid. Voor die gevallen waar er sprake was van een systematisch verschil met de referentiemethode werd σ^2_M berekend als de kwadraatsom van de verschillen gecorrigeerd voor deze systematische afwijking, en werd deze som gedeeld door $n-1$ vrijheidsgraden.

Op basis van de geschatte standaarddeviatie σ_M werden 95%-betrouwbaarheidsintervallen berekend met t-waarden gebaseerd op n vrijheidsgraden, waarbij voor een willekeurige waarneming x de werkelijke verwachte waarde (zonder toevalsfout) ligt tussen $x - t^* \sigma_M$ en $x + t^* \sigma_M$. De onder- en bovengrens die wordt verkregen is symmetrisch op een lognormale schaal. De onder- en bovengrens van dit interval kunnen op normale schaal worden uitgedrukt als procentuele afwijkingen van waarneming x, met als afwijking naar beneden $(1 - e^{-t^* \sigma}) * 100$ en afwijking naar boven $(e^{t^* \sigma} - 1) * 100$. Wanneer deze grenzen worden vertaald naar een normale schaal vervalt de symmetrie, hetgeen inhoudt dat de afwijking naar beneden kleiner is dan de afwijking naar boven.

3 Resultaten

Alvorens verschillende bemonsteringstechnieken te kunnen beoordelen op hun kwaliteiten in termen van zuiverheid en nauwkeurigheid is het noodzakelijk over een referentiemethode te beschikken die als de best mogelijke gehanteerd kan worden en moeten de bemonsteringsprotocollen nauwkeurig beschreven worden. In het eerste deel van het onderzoek is aan deze aspecten aandacht besteed. Het tweede deel van het onderzoek heeft zich toegespitst op de eerder genoemde beoordeling van de verschillende bemonsteringstechnieken.

3.1 Referentiemethode bandmest

Het laden van bandmest, afkomstig van leghennen, geschiedt via het afdraaien van de afvoerband uit de stal. Door regelmatig verdeeld over de afdraaitijd een deelmonster van de afvoerband te nemen kan een mengmonster samengesteld worden dat het best mogelijke beeld geeft van de gemiddelde samenstelling van de afgedraaide partij. Om vast te stellen met welke frequentie een deelmonster van de band genomen moet worden, zijn op twee bedrijven monsters verdeeld over de afdraaitijd genomen en is elk van de monsters afzonderlijk geanalyseerd. De gemiddelde resultaten hiervan staan weergegeven in Tabel 2, samen met de spreiding en de variatiecoëfficiënt.

Tabel 2 Gemiddelde analyseresultaten van deelmonsters, genomen tijdens het afdraaien van de mestband op twee verschillende bedrijven.

Table 2 Mean results from subsamples taken from a manure belt on two different farms.

		droge stof	as	stikstof	fosfor	kalium
Eerste bedrijf (n=12)						
Gemiddelde	(g/kg)	570	97,6	30,4	10,0	14,3
s.d.	(g/kg)	76,9	12,8	2,8	0,8	1,2
VC	(%)	13,5	13,2	9,1	8,3	8,3
Tweede bedrijf (n=9)						
Gemiddelde	(g/kg)	533	168	23,8	9,2	9,4
s.d.	(g/kg)	70,3	27,8	2,5	1,6	1,0
VC	(%)	13,2	16,5	10,3	17,8	10,9

De resultaten geven aan dat er aanzienlijke verschillen bestaan tussen de verschillende monsters genomen in dezelfde stal en dus met gelijke voersamenstelling en bedrijfsvoering. De gemiddelde variatiecoëfficiënt van de parameters bedraagt 12%. Uit de resultaten kan worden afgeleid dat bij het gebruik van 10 deelmonsters bij het samenstellen van een mengmonster een nauwkeurigheid van circa 7% verwacht mag worden.

De referentiemethode voor bandmest houdt in dat gelijkmatig verspreid over de afdraaitijd 10 deelmonsters verzameld worden en daaruit na menging het referentiemonster samengesteld

wordt. Bemonstering volgens de referentiemethode vond in duplo plaats waarbij twee referentiemonsters verzameld zijn door 20 in plaats van 10 deelmonsters te nemen en alle even en oneven deelmonsters samen te voegen.

3.2 Referentiemethode strooiselmest

Strooiselmest verlaat de stal aan het einde van de mestronde door middel van een voertuig met een laadbak. De grootte van de laadbak verschilt sterk van bedrijf tot bedrijf. De laadbak wordt rechtstreeks gelegeerd in de buiten de stal opgestelde container. Als referentiemethode bij de bemonstering in de container van deze mestsoort dienen zich twee alternatieven aan, te weten:

- a) Bemonstering van een aantal laadbakken tijdens het laden
- b) Bemonsteren van de transportband tijdens het herladen van de container.

Referentiemethode a biedt het voordeel dat minimaal ingegrepen hoeft te worden in de gangbare praktijk bij het ontmesten van de stal. Bij methode b moet de geladen container leeg gestort worden en opnieuw via een transportband geladen worden. Verdeeld over de laadtijd worden een aantal deelmonsters van de band genomen en tot een mengmonster samengevoegd overeenkomstig de eerder beschreven referentiemethode voor bandmest. Het is niet op voorhand aan te geven of methode a een goed gemiddeld beeld van de inhoud van de container geeft. Om die reden zijn op een tweetal bedrijven beide potentiële referentiemethoden toegepast en onderling vergeleken. Daarbij is de aanname gemaakt dat methode b de meest juiste waarde geeft. Methode a komt alleen dan als referentiemethode voor het tweede deelonderzoek in aanmerking indien het gemiddelde resultaat niet significant afwijkt van het resultaat van methode b. Bij methode b zijn 20 deelmonsters genomen en daaruit 2 mengmonsters samengesteld en geanalyseerd. Bij methode a zijn het aangegeven aantal deelmonsters genomen, die alle afzonderlijk geanalyseerd zijn.

In Tabel 3 staan de gemiddelde analyseresultaten van beide methoden weergegeven.

Tabel 3 Gemiddelde analyseresultaten van monsters genomen volgens twee bemonsteringsmethoden tijdens het laden van strooiselmest op twee verschillende bedrijven.

Table 3 Mean results of samples taken according to two sampling methods during loading of litter manure on two different farms.

		droge stof	as	stikstof	fosfor	kalium
Eerste bedrijf						
methode a (n=20)	(g/kg)	659	123	24,8	11,4	19,8
methode b	(g/kg)	653	123	25,3	11,6	19,9
relatief verschil ^a	(%)	0,9	0,1	-1,9	-1,3	-0,1
Tweede bedrijf						
methode a (n=18)	(g/kg)	524	92,1	24,8	8,1	16,1
methode b	(g/kg)	482	80,5	24,3	7,1	15,0
relatief verschil ^a	(%)	8,7	14,4	2,0	14,3	8,0

^a) Het relatieve verschil is uitgedrukt ten opzichte van methode b.

3.4 Bemonsteringsprotocollen voor geladen containers

Op basis van de resultaten van hiervoor beschreven onderzoek zijn protocollen vastgesteld voor het verdere traject van het onderzoek, waarbij de zuiverheid en de nauwkeurigheid van de praktijkbemonsteringsprotocollen voor zowel strooiselmest als bandmest vastgesteld zijn. Hieronder zijn de protocollen voor de praktijkbemonsteringsmethoden en de referentiemethoden beschreven. Omwille van de volledigheid is ook het protocol voor de verkleining van de monsteromvang hier opgenomen.

Protocol referentiemethode bandmest:

- Neem twee schone, droge verzamelbakken of kruitwagens.
- Neem gelijkmatig verdeeld over de afdraaitijd 20 deelmonsters van de band.
- Verzamel alle oneven deelmonsters in één bak en alle even in de andere bak.
- Meng de inhoud van de verzamelbak/kruitwagen en verklein het monstervolume tot een inzendmonster volgens de geëigende procedure.

Protocol referentiemethode strooiselmest:

- Neem twee schone, droge verzamelbakken of kruitwagens.
- Selecteer gelijkmatig verdeeld over de laadtijd 10 laadbakken voor bemonstering.
- Neem uit elke laadbak 2 steeklansmonsters.
- Verzamel alle eerste steeklansmonsters in één bak en alle tweede in de andere bak.
- Meng de inhoud van de verzamelbak/kruitwagen en verklein het monstervolume tot een inzendmonster volgens geëigende procedure.

Protocol voor het nemen van 1 steeklansmonster

- Verdeel de lengte en de breedte van de container denkbeeldig in 3 gelijke delen, zodat er 9 even grote vlakken ontstaan.
- Kies een willekeurig vlak.
- Steek met de steeklans 1 monster uit het midden van het gekozen vlak. Het monstervolume moet minimaal 0,5 liter bedragen. Zo niet dan moet nogmaals uit hetzelfde vlak een monster genomen worden.

Protocol voor het nemen van 6 steeklansmonsters

- Verdeel de lengte en de breedte van de container denkbeeldig in 3 gelijke delen, zodat er 9 even grote vlakken ontstaan.
- Streep 3 willekeurige vlakken weg.
- Steek met de steeklans 1 monster uit het midden van elk overgebleven vlak.
- Verzamel de 6 steekmonsters in een verzamelbak.
- Meng het geheel zorgvuldig en verklein het monstervolume tot een inzendmonster.

Protocol voor het nemen van het oppervlaktemonster

- Verdeel de lengte en de breedte van de container denkbeeldig in 3 gelijke delen, zodat er 9 even grote vlakken ontstaan.
- Uit het midden van elk vlak wordt de bovenste greep terzijde gelegd.
- Neem met de hand 1 deelmonster uit elke blootgelegde plek.
- Verzamel de deelmonsters in een bak.

- Meng het geheel zorgvuldig en verklein het monstervolume tot een inzendmonster.

Verkleinen van de monsteromvang

Wanneer de monsteromvang groter is dan 1 liter, bijvoorbeeld als gevolg van het mengen van meerdere deelmonsters, is het noodzakelijk de omvang terug te brengen. Daartoe wordt onderstaande procedure gevolgd.

- Het gehele monster waarvan de grootte teruggebracht moet worden, wordt in een schone, droge kruiwagen of op een schone, droge ondergrond (plastic, geen kunstmestzak in verband met mineralen) gehomogeniseerd.
- Eventuele kluiten worden verkleind (bijvoorbeeld met een riek) en de mest wordt uitgespreid tot een laag van 5 - 10 cm dik.
- Vervolgens wordt een ruitpatroon aangebracht zodanig dat ruiten met zijde van circa 10 cm ontstaan. De volledige hoeveelheid mest van 1 ruit wordt overgebracht in de gemerkte monsterzak of monsterpot.
- De zak of pot worden gesloten en op een koele plaats bewaard totdat deze overgebracht worden naar het laboratorium ter analyse.

3.5 Vergelijking containerbemonsteringsmethoden

Van 25 vrachten bandmest en 35 vrachten strooiselmest zijn monsters genomen volgens de hierboven beschreven protocollen. In Tabel 7 staat de gemiddelde samenstelling van de beide mestsoorten vermeld. De aangegeven samenstelling is gebaseerd op de analysecijfers zoals die verkregen zijn na de analyse van de monsters genomen met de referentiemethode.

Tabel 7 Gemiddelde samenstelling, standaarddeviatie en variatiecoëfficiënt over partijen per mestsoort volgens de referentiemethode.

Table 7 Mean composition, standard deviation and coefficient of variation per kind of manure taken with the reference method.

		droge stof	as	stikstof	fosfor	kalium
Bandmest (n=25)						
Gemiddelde	(g/kg)	491	124	26,8	8,5	11,4
s.d.	(g/kg)	87	32	4,8	3,0	2,1
VC	(%)	18	26	18	35	19
Strooiselmest (n=35)						
Gemiddelde	(g/kg)	558	132	26,6	9,3	17,0
s.d.	(g/kg)	90	45	7,2	2,3	2,4
VC	(%)	16	34	27	25	14

De gebruikte bandmest bevat gemiddeld meer vocht dan de strooiselmest. Voor beide mestsoorten geldt dat de spreiding tussen de verschillende vrachten groot is, hetgeen tot uiting komt in een variatiecoëfficiënt van respectievelijk 18 en 16 procent. De spreiding in de mineraleninhoud is in het algemeen gelijk of groter.

$$\frac{\frac{124 \text{ g as}}{\text{kg mest}}}{\frac{491 \text{ g ds}}{\text{kg mest}}} = \frac{124 \text{ g as}}{491 \text{ g ds}} + \frac{100 \text{ g as}}{\text{kg ds}} = 252 \frac{\text{g as}}{\text{kg ds}} \approx \underline{\underline{252 \text{ g as}}}$$