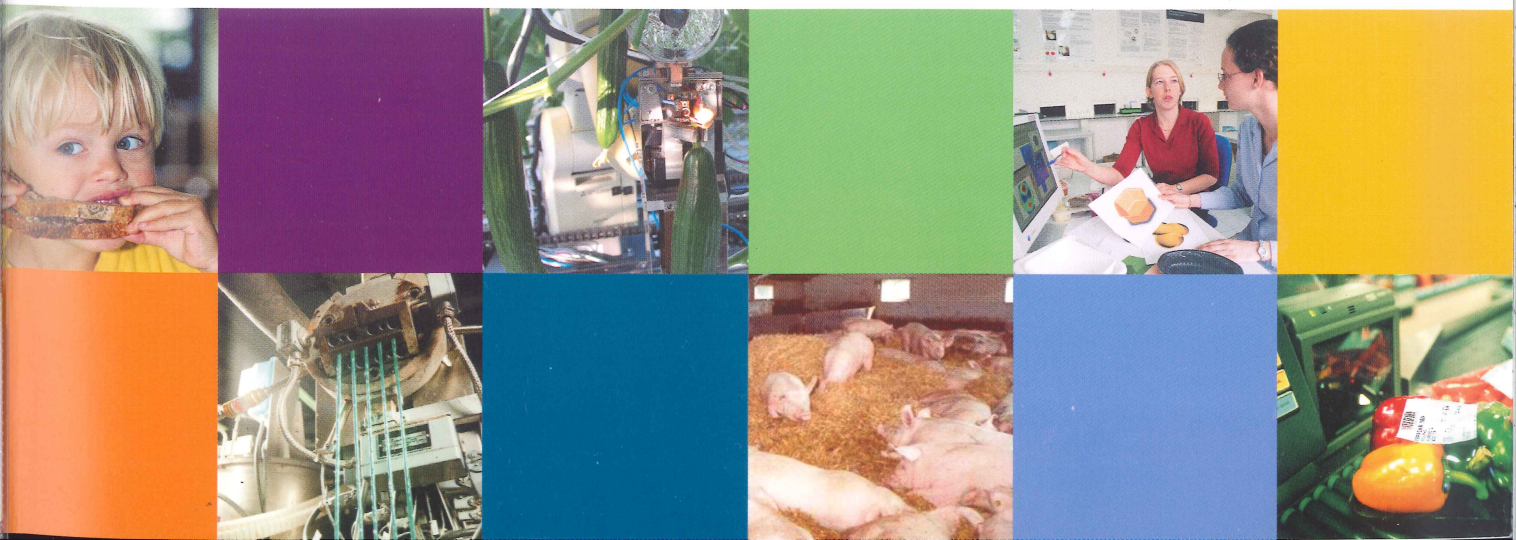




Vaststellen van de bemonsteringsnauwkeurigheid van drijfmest

P. Hoeksma
E. Boer

Rapport 532



Colofon

Titel	Vaststellen van de bemonsteringsnauwkeurigheid van drijfmest
Auteur(s)	Paul Hoeksma en Eric Boer
A&F nummer	532
ISBN-nummer	90-6754-947-9
Publicatiedatum	oktober 2005
Vertrouwelijk	Nee
OPD-code	
Goedgekeurd door	Dr. ir. N.W.M. Ogink

Agrotechnology & Food Innovations B.V.
P.O. Box 17
NL-6700 AA Wageningen
Tel: +31 (0)317 475 024
E-mail: info.agrotechnologyandfood@wur.nl
Internet: www.agrotechnologyandfood.wur.nl

© Agrotechnology & Food Innovations B.V.

Alle rechten voorbehouden. Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand of openbaar gemaakt in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, hetzij mechanisch, door fotokopieën, opnamen of enige andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever. De uitgever aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele fouten of onvolkomenheden.

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system of any nature, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publisher. The publisher does not accept any liability for inaccuracies in this report.



Het kwaliteitsmanagementsysteem van Agrotechnology & Food Innovations B.V. is gecertificeerd door SGS International Certification Services EESV op basis van ISO 9001:2000.

Inhoudsopgave

1 Inleiding	4
2 Doel van het project	6
3 Methoden	7
3.1 Monsternamen en analyse	7
3.2 Vaststelling nauwkeurigheid	8
3.3 Verbetering van de nauwkeurigheid	9
3.4 Invloed van aantal vrachten en mengmonsters	10
4 Resultaten	12
4.1 Gemiddelde samenstelling van bemonsterde mestsoorten	12
4.2 Verschil tussen MINAS-monster en gemiddelde van controlemonsters	12
4.2.1 Relatief verschil	12
4.2.2 Relatief verschil per drijfmestsoort	14
4.2.3 Verschil met en zonder nertsendrijfmest	16
4.3 Nauwkeurigheid	17
4.3.1 Nertsendrijfmest	18
4.4 Verbetering van de nauwkeurigheid	19
4.4.1 Nauwkeurigheid per mestsoort	20
4.4.2 Robuustheid van verbeterde protocollen	21
4.4.3 Invloed van voortijdig voltooien van de bemonstering	22
4.4.4 Invloed van natijdig aanvangen van de bemonstering	24
4.5 Invloed van aantal vrachten op bedrijfsniveau	26
4.5.1 Invloed van mengmonsters	27
5 Discussie	29
6 Conclusies en aanbevelingen	32
Bijlage 1	34

1 Inleiding

Per 1 januari 2006 zal in Nederland een stelsel van stikstof- en fosfaatgebruiksnormen geïntroduceerd worden als onderdeel van het nieuwe mestbeleid. Het gebruik van stikstof- en fosfaat uit dierlijke mest op een bedrijf wordt berekend uit de productie, de aan- en afvoer en de voorraadverschillen. De hoeveelheid mest die op een bedrijf mag worden gebruikt hangt af van de beschikbare oppervlakte grond, de grondsoort, het gewas dat er op wordt geteeld en de stikstof- en fosfaatgehalten in de mest. Zekerheid over overschrijding van de gebruiksnorm kan alleen worden verkregen als de onnauwkeurigheden in het systeem volledig in beeld zijn gebracht. Het gaat hierbij om de nauwkeurigheidsmarges in alle posten op de mineralenbalans van het bedrijf, waaronder die van de aan- en afvoer van stikstof en fosfaat met dierlijke mest. In het stelsel van gebruiksnormen zullen die, evenals in MINAS, per vracht worden vastgesteld, via wegen, bemonstering en analyse.

In de Regeling hoeveelheidsbepaling dierlijke en overige organische meststoffen¹ is voorgeschreven op welke wijze dierlijke mest bemonsterd dient te worden. Voor de bemonstering van drijfmest zijn twee verschillende apparaten toegestaan n.l. dat van Eijkelkamp Agrisearch Equipment (zijbuisprincipe) en dat van Vlastuin Mestapplicaties (zuigerprincipe).

Van elke vracht drijfmest wordt tijdens het laden automatisch een mestmonster verkregen. Dit monster is samengesteld uit 5 deelmonsters die op verschillende momenten worden genomen. De regelgeving schrijft voor dat die deelmonstersname plaats vindt op het moment dat respectievelijk 20, 35, 50, 65 en 80% van de van de transporttank gevuld is. Het aansturingsmechanisme van de automatische monsterapparatuur (een automatisch weegapparaat of een drukmeter) dient te waarborgen dat de bemonstering van elke vracht mest volgens dit protocol wordt uitgevoerd.

Bemonstering gaat onvermijdelijk gepaard met een zekere mate van onnauwkeurigheid. Het is namelijk een steekproef. Bij bemonstering van mest volgens het MINAS-protocol wordt uit een tank met circa 35.000 liter mest in 5 stappen 1 liter mest genomen, en van die ene liter wordt (na goed roeren) slechts 5 milliliter gebruikt voor de analyse.

Onnauwkeurigheid van de bemonstering leidt ertoe dat de gemeten hoeveelheid stikstof en fosfaat in een vracht dierlijke mest een positieve of negatieve afwijking vertoont ten opzichte van de werkelijke hoeveelheid. De afwijking op bedrijfsniveau wordt kleiner naarmate meer monsters worden genomen (er dus meer vrachten worden aangevoerd of afgevoerd) als gevolg van het 'uitmiddelingseffect'. De afwijking zal echter zelden nul worden, en dan alleen door toeval.

Onder bepaalde voorwaarden is het de veehouders toegestaan om in het laboratorium monsters van meerdere vrachten (maximaal 12) afkomstig van één bedrijf samen te laten voegen en te mengen en vervolgens het mengmonster te laten analyseren. Eén analyse van N en P in het mengmonster geldt dan als het gemiddelde van de hoeveelheid mest die met die vrachten is

¹ Staatscourant 1997, nr. 240 pag. 20. Laatstelijk gewijzigd 4 juli 2005 (Staatscourant 6 juli 2005, nr. 128/pag. 18)

afgevoerd. Deze werkwijze heeft een negatieve invloed op de totale bemonsteringsnauwkeurigheid, maar is indertijd toegestaan, op nadrukkelijk verzoek van de praktijk (om de analysekosten te beperken).

In opdracht van het Ministerie van LNV is door A&F onderzoek gedaan naar de huidige bemonsteringsnauwkeurigheid van drijfmest en naar mogelijkheden om de nauwkeurigheid te verbeteren. Tevens is de invloed van het aantal vrachten en het maken van mengmonsters op de nauwkeurigheid van de bepaling van N en P op bedrijfsniveau vastgesteld.

2 Doel van het project

Doel van dit onderzoeksproject was om:

- vast te stellen hoe groot de huidige bemonsteringsnauwkeurigheid is van drijfmest;
- na te gaan in hoeverre de bemonsteringsnauwkeurigheid kan worden verbeterd,
 - (1) door wijziging van de momenten waarop de 5 deelmonsters genomen worden en
 - (2) door wijziging van het aantal deelmonsters;
- vast te stellen wat de invloed is van
 - (1) het aantal afgevoerde vrachten en
 - (2) van het aantal monsters in een mengmonstersop de nauwkeurigheid waarmee op bedrijfsniveau de aan- en afvoer van de hoeveelheid stikstof en fosfaat wordt bepaald.

3 Methoden

3.1 Monsternamen en analyse

Voor het vaststellen van de bemonsteringsnauwkeurigheid werd in het najaar van 2004 een aantal vrachten drijfmest tijdens het laden bemonsterd met automatische bemonsteringsapparatuur volgens MINAS protocol; één MINAS-monster is samengesteld uit 5 deelmonsters. Deze bemonstering werd uitgevoerd met het zijbuisapparaat van Eijkelkamp of met het zuigerapparaat van VMA.

Van vrachten waarbij dit mogelijk was werden de momenten van de automatische deelmonsternamen geregistreerd. Dit om te controleren in hoeverre de momenten van deelmonsternamen overeenkwamen met die van het voorgeschreven protocol: bij 20, 35, 50, 65 en 80% vullingsgraad.

De vrachten werden tegelijkertijd ook handmatig bemonsterd, waarbij tijdens het laden van de vracht elke minuut een monster werd genomen. Voor de handmatige bemonstering werd uitsluitend gebruik gemaakt van een zijbuisapparaat van Eijkelkamp. Elk monster werd apart gehouden en dat leverde afhankelijk van de laadtijd 10 tot 30 monsters per vracht op. De handmatig verkregen monsters worden in dit onderzoek 'controlemonsters' genoemd.

Zowel de MINAS-monsters als de controlemonsters werden geanalyseerd op drogestof, stikstof en fosfor. De chemische analyses werden conform het accreditatieprogramma AP05² uitgevoerd.

In het najaar van 2004 werden 60 vrachten bemonsterd en in het voorjaar van 2005 nog eens 10. Deze laatste vrachten betroffen nertsendrijfmest, omdat uit de analyseresultaten van 3 monsters bleek dat voor deze mestsoort aanvullende gegevens gewenst waren.

Daarnaast werden gegevens gebruikt van 35 vrachten uit een identiek onderzoek dat in 2002 was uitgevoerd. In totaal waren dus gegevens van 105 vrachten beschikbaar.

De vrachten werden geladen vanuit mestkelders onder de stal en uit opslagsilo's. De transportvoertuigen bestonden uit een trekker met oplegger. De vrachten hadden een omvang van ca. 35 m³.

Mestsoorten

Het onderzoek werd uitgevoerd met 6 verschillende soorten drijfmest. Tabel 1 geeft een overzicht van de bemonsterde mestsoorten en het aantal vrachten per mestsoort. De gebruikte mestsoorten vormen een representatieve doorsnede van de in Nederland getransporteerde mest. Het aantal bemonsterde vrachten per mestsoort staat min of meer in gelijke verhouding tot het

² *Accreditatieprogramma Dierlijke Mest: Samenstelling. Documentnummer AP05, april 1998. Bijlage bij de Regeling hoeveelheidsbepaling dierlijke en overige organische meststoffen.*

totale aantal transporten per mestsoort. Nertsendrijfmest is met 13 vrachten, waarvan 10 van het additionele onderzoek, sterk oververtegenwoordigd.

Tabel 1 Bemonsterde mestsoorten en aantal vrachten per mestsoort.

	Aantal vrachten
1 Nertsendrijfmest	13
2 Vleesvarkensdrijfmest	26
3 Zeugendrijfmest	21
4 Leghennendrijfmest	14
5 Vleeskalverendrijfmest	13
6 Runderdrijfmest	18

3.2 Vaststelling nauwkeurigheid

Van elke vracht is uit de waarden van de controlemonsters per vracht de gemiddelde waarde van elke parameter (N, P en ds) berekend. Uit de verschillen tussen de gemiddelde waarde van de controlemonsters en de MINAS-monsters is de bemonsteringsnauwkeurigheid berekend. Als maat voor de variantie van de verschillen is de Mean Square Error (MSE) gebruikt. De berekening van MSE is als volgt:

$$MSE = (\sum v^2) / (n - 1) \quad (1)$$

Waarin: v = het verschil tussen gemiddelde van de controlemonsters en het MINAS-monster
 n = het aantal vrachten

De bemonsteringsnauwkeurigheid (in %) is vervolgens berekend als:

$$Nauwkeurigheid = ((2\sqrt{MSE}) / (gem. alle vrachten)) \times 100 \quad (2)$$

De nauwkeurigheid wordt uitgedrukt in procenten ten opzichte van het gemiddelde van alle vrachten, bij een betrouwbaarheid van 95%. De aldus berekende nauwkeurigheid is inclusief de analysefout (binnen laboratorium). De analysefout is niet afzonderlijk vastgesteld, omdat reeds bekend is dat die in vergelijking met de bemonsteringsfout slechts in bescheiden mate bijdraagt aan de onnauwkeurigheid.

De nauwkeurigheid is zowel berekend op basis van alle bemonsterde vrachten als op basis van alle vrachten met uitsluiting van de 13 vrachten nertsendrijfmest. Nertsendrijfmest is uitgezonderd, omdat in het laboratorium werd vastgesteld dat van deze monsters alleen met zeer

veel moeite een representatief analysemonster te verkrijgen is, waardoor er bij deze mestsoort een extra factor in het spel is die de nauwkeurigheid beïnvloedt.

In overleg met LNV werd op basis van de onderzoeksresultaten aan drie monsters besloten aanvullend onderzoek naar nertsendrijfmest uit te voeren met het doel informatie te verzamelen op basis waarvan besloten zou kunnen worden of

- (1) de resultaten van de bemonstering van nertsendrijfmest betrokken moeten worden bij het vaststellen van de bemonsteringsnauwkeurigheid van drijfmest;
- (2) voor nertsendrijfmest apart een bemonsteringsnauwkeurigheid gebruikt moet worden;
- (3) voor nertsendrijfmest een andere monstervoorbehandelingsmethode (homogeniseren en subbemonsteren) voorgeschreven dient te worden;
- (4) voor nertsendrijfmest een alternatieve systematiek van hoeveelheidsbepaling geadviseerd moet worden.

De resultaten van het aanvullende onderzoek naar nertsendrijfmest worden vermeld in paragraaf 4.2.1.

3.3 Verbetering van de nauwkeurigheid

Verbetering van de bemonsteringsnauwkeurigheid is gezocht in optimalisatie van de monstermomenten en in wijziging van het aantal deelmonsters. Voor het optimaliseren van de monstermomenten is een *simulatie* uitgevoerd. De simulatie werd uitgevoerd op basis van de meetgegevens van 92 vrachten (de 13 vrachten nertsenmest zijn buiten beschouwing gelaten). De vrachten werden qua laadsnelheid/vulsnelheid uniform gemaakt. Daarvoor werd de laadtijd van elke vracht geschaald van 1 tot 15 minuten. Elke minuut werd verdeeld in tien gelijke eenheden, zodat per vracht een grid van 140 gesimuleerde meetmomenten werd verkregen. Deze gesimuleerde dataset van 92 vrachten is gebruikt voor de optimalisatie van de monstermomenten waarbij aangenomen is dat de vullingsgraad evenredig is met de laadtijd.

Om de invloed van het aantal deelmonsters vast te stellen is de simulatie uitgevoerd voor verschillende aantallen monstermomenten, te weten 3, 5, 7 en 9 keer per lading.

Optimalisatie

Het optimalisatieprobleem voor bijv. 5 deelmonsters is: kies 5 meetmomenten uit de 140 meetmomenten waarbij de best mogelijke indruk wordt verkregen van de gemiddelde waarde van de vracht. Met ander woorden: kies die 5 meetmomenten waarmee het gemiddelde van de 140 meetpunten het dichtst wordt benaderd. Hiervoor is het zoekalgoritme Simulated Annealing toegepast. Dit algoritme begint met een gekozen startoplossing (bijv. MINAS-protocol) en zoekt door verwisseling van mogelijke meetpunten naar een optimale oplossing. De optimale oplossing wordt gevonden bij de geringste afwijking van het gemiddelde van de vracht. In dit geval moet

voor alle 92 vrachten het verschil tussen het gemiddelde van de 5 deelmonsters zo dicht mogelijk liggen bij het gemiddelde van de 140 gesimuleerde meetpunten.

Robuustheid van geoptimaliseerd protocol

Het door simulatie gevonden optimale protocol gaat er vanuit dat precies op de aangegeven momenten bemonsterd wordt. In de praktijk zal dit niet altijd het geval zijn. Daarom is gekeken naar de robuustheid van het optimale protocol, ofwel naar de invloed van afwijkingen van de optimale meetmomenten op de nauwkeurigheid. Hiervoor is een simulatie uitgevoerd waarbij niet precies op de optimale momenten wordt bemonsterd maar in een interval van + of - 5% daar omheen. Hierbij is 1000 maal een monsternamen gesimuleerd. De verdeling van de nauwkeurigheid van deze 1000 simulaties geeft de robuustheid van het protocol aan.

Optimaal robuust protocol

Vervolgens is gezocht naar een optimaal robuust protocol dat minder gevoelig is voor afwijkingen van de meetmomenten. Dit robuustere protocol is berekend op basis van herhaalde simulaties met een subset van 60 vrachten. Deze werden willekeurig gekozen uit de 92 vrachten. Deze simulaties zijn 50 maal herhaald. Elke simulatie leverde een optimale oplossing op. Het gemiddelde hiervan werd berekend en resulteerde in het gezochte optimaal robuuste protocol.

Effect van afwijking op het optimaal robuuste protocol

Omdat het moeilijk blijft in de praktijk exact op de optimale momenten een deelmonster te nemen is de invloed van afwijkingen van het protocol op de nauwkeurigheid onderzocht, en wel voor twee situaties. De eerste situatie is wanneer niet exact op het aangegeven moment wordt bemonsterd maar met een afwijking van +5% of -5%. De tweede situatie is wanneer de afwijkingen t.o.v. het voorgestelde protocol groter zijn als gevolg van voortijdige voltooiing van de bemonstering en als gevolg van natijdig aanvangen met bemonsteren.

3.4 Invloed van aantal vrachten en mengmonsters

Het onderzoek tot nu toe had betrekking op de nauwkeurigheid waarmee het fosforgehalte van één vracht wordt bepaald. De vraag is nu hoe de bemonsteringsfout per vracht doorwerkt op het vaststellen van de totale hoeveelheid fosfor die in meerdere vrachten van een bedrijf wordt afgevoerd. Het uitmiddelingseffect is afhankelijk van het aantal afgevoerde vrachten. De totale fout wordt als volgt berekend:

$$s_t = s/\sqrt{n} \quad (3)$$

Waarin: s_t = de totale standaardafwijking

s = de standaardafwijking van de bemonstering (inclusief analyse)

n = het aantal vrachten

De bemonsteringsfout zoals die in dit en eerdere onderzoeken is vastgesteld is opgebouwd uit de onnauwkeurigheid bij de monstername en de onnauwkeurigheid bij de analyse:

$$s = s_b + s_a \quad (4)$$

Waarin: s = de standaardafwijking van de bemonstering (inclusief analyse)

s_b = de standaardafwijking bij monstername

s_a = de standaardafwijking bij analyse

Indien alle vrachtmonsters worden geanalyseerd, middelt zowel de monsternamefout als de analysefout uit (3). Maar bij een mengmonster middelt wel de monsternamefout uit maar niet de analysefout. De fout voor het mengmonster wordt daarom als volgt berekend:

$$s_m = s_b / \sqrt{n} + s_a \quad (5)$$

Waarin: s_m = de standaardafwijking van het mengmonster

s_b = de standaardafwijking bij monstername

s_a = de standaardafwijking bij analyse

n = het aantal monsters per mengmonster

De invloed van het aantal vrachten en van het maken van mengmonsters op de bepaling van de P-afvoer op bedrijfsniveau is met behulp van een case study uitgewerkt.

4 Resultaten

In Bijlage 1 is van alle bemonsterde vrachten het verloop weergegeven van het drogestof-, stikstof- en fosforgehalte tijdens het laden in de afzonderlijke controlemonsters (punten), alsmede de gemiddelde waarde van de controlemonsters (gesloten lijn) en het gehalte in het MINAS-monster (stippellijn).

4.1 Gemiddelde samenstelling van bemonsterde mestsoorten

In Tabel 2 zijn de gemiddelde gehalten aan stikstof, fosfor en droge stof van de bemonsterde mestsoorten gegeven. De gemiddelden zijn berekend uit de analyses van de controlemonsters.

Tabel 2 Gemiddelde gehalten aan stikstof (N), fosfor (P) en drogestof (ds) van de bemonsterde mestsoorten (in g/kg).

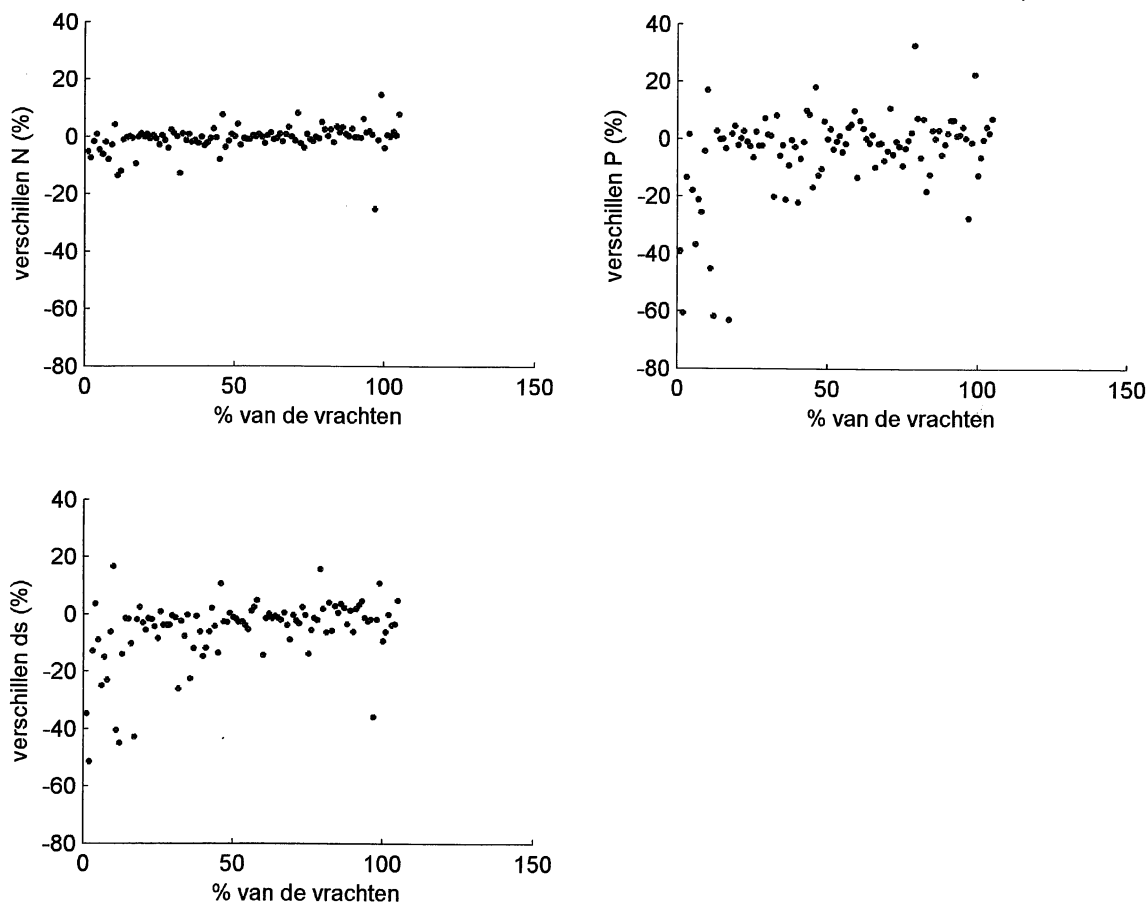
Mestsoort	Aantal vrachten	N	P	ds
Nertsendrijfmest	13	8,2	3,3	62
Vleesvarkensdrijfmest	26	7,0	1,4	84
Zeugendrijfmest	21	4,9	1,1	60
Leghennendrijfmest	14	11,3	3,0	148
Vleeskalverdrijfmest	13	3,1	0,5	36
Runderdrijfmest	18	4,0	0,6	74

$$\text{Fofaat (P}_2\text{O}_5) = P * 2,29$$

4.2 Verschil tussen MINAS-monster en gemiddelde van controlemonsters

4.2.1 Relatief verschil

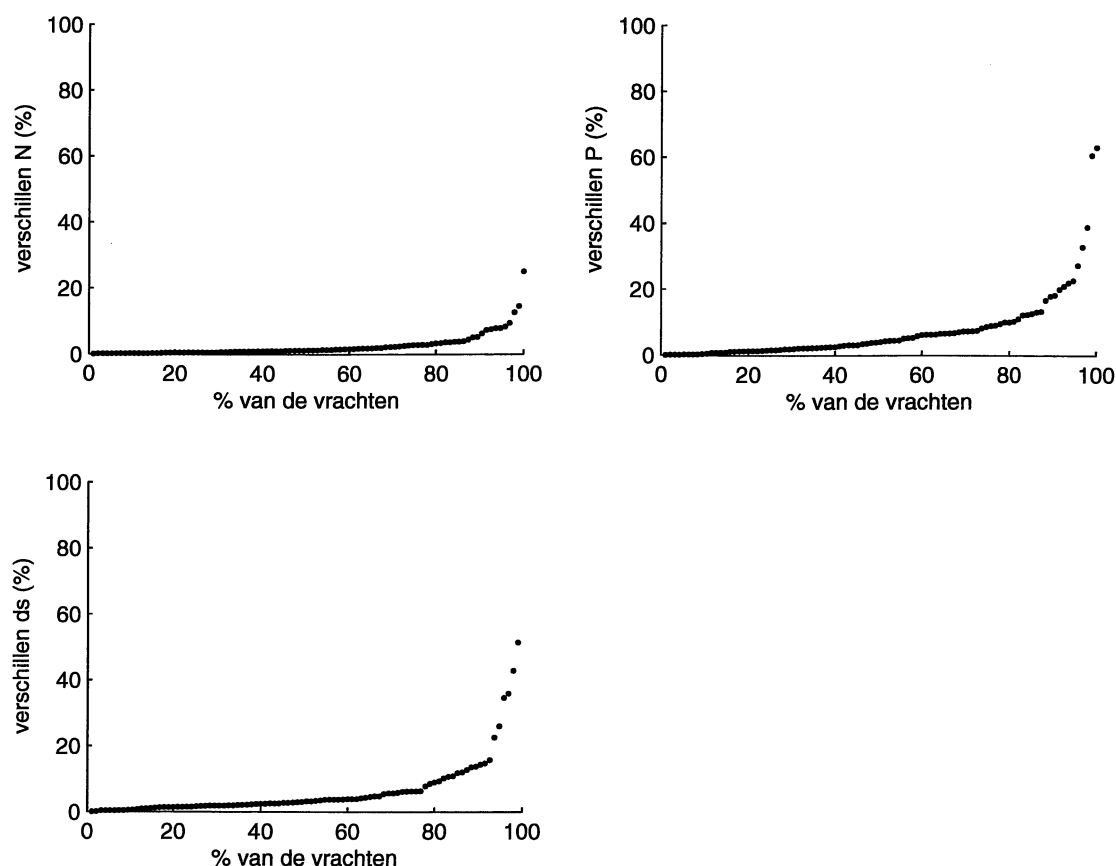
In Figuur 1 zijn de relatieve verschillen voor N, P en ds tussen het Minas-monster en het gemiddelde van de controlemonsters van de 105 bemonsterde vrachten weergegeven.



Figuur 1 Relatieve verschillen voor stikstof, fosfor en droge stof tussen het MINAS-monster en het gemiddelde van de controlemonsters van 105 vrachten drijfmest.

Uit Figuur 1 blijkt dat de relatieve verschillen tussen MINAS en de controlemonsters voor stikstof aanzienlijk kleiner zijn dan voor fosfor en droge stof. De verschillen zijn bij fosfor en droge stof ongeveer even groot. Dit was te verwachten omdat stikstof beter in de drijfmest verdeeld is dan fosfor en droge stof. Stikstof heeft daardoor een geringere variatie. Fosfor is niet (of althans in veel mindere mate dan stikstof) in drijfmest opgelost en heeft door het gebonden zijn aan de droge stof de neiging tijdens opslag van de drijfmest in de mestkelder of silo uit te zakken of zich in een drijf laag te concentreren. Hierdoor kan er in de mestopslag grote variatie ontstaan in het gehalte aan fosfor en droge stof in de drijfmest en dus ook tijdens het laden van het transportvoertuig. Zo kan het voor komen dat eerst dunne fractie wordt opgezogen en vervolgens fosforrijke dikke fractie (zie Bijlage 1, b.v. vrachtnummers 12, 17, 44, 81 en 99). Uitzakken van drijfmest in opslag is er ook de oorzaak van dat er grote variatie in de gehalten aan fosfor en droge stof tussen verschillende vrachten van hetzelfde bedrijf kan bestaan.

In Figuur 2 zijn de relatieve afwijkingen voor stikstof, fosfor en droge stof gesorteerd op grootte.

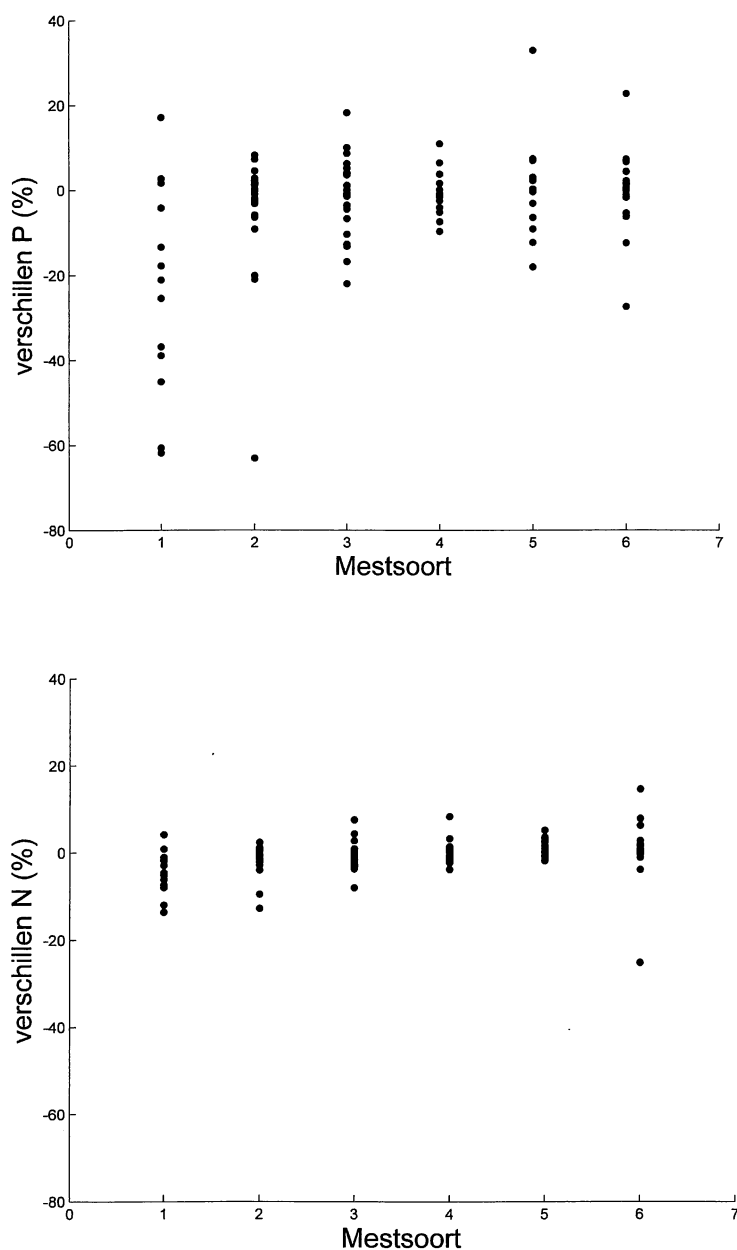


Figuur 2 Relatieve verschillen voor stikstof, fosfor en droge stof tussen het MINAS-monster en het gemiddelde van de controlemonsters van 105 vrachten drijfmest, gesorteerd op grootte van het verschil.

4.2.2 *Relatief verschil per drijfmestsoort*

Figuur 3 is een weergave van de relatieve verschillen voor stikstof en fosfor tussen het MINAS-monster en het gemiddelde van de controlemonsters, gesorteerd per mestsoort.

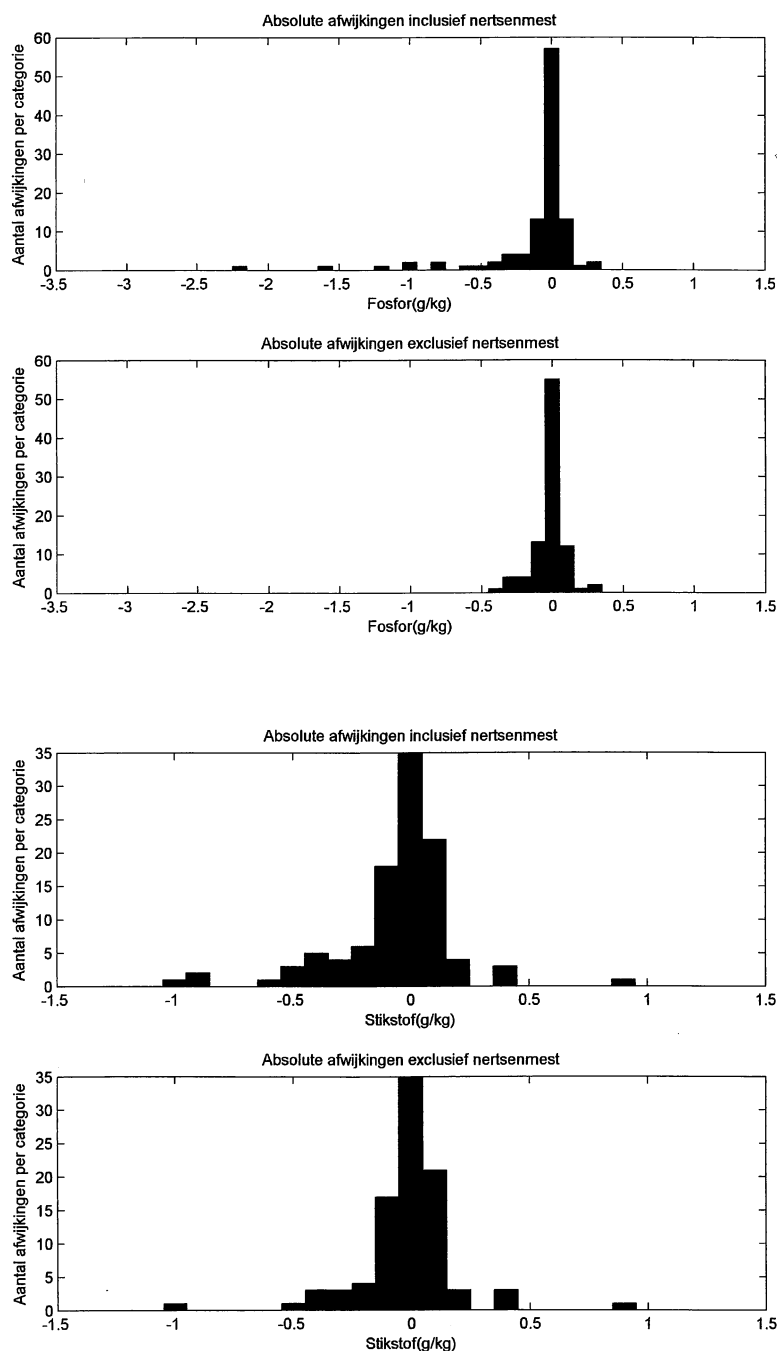
Uit Figuur 3 blijkt dat het verschil tussen MINAS en de controlemonsters bij de 6 bemonsterde drijfmestsoorten ongeveer gelijk is als het gaat om stikstof. Voor fosfor is het een ander verhaal. Bij nertsendrijfmest blijken de verschillen voor fosfor aanzienlijk groter dan bij de andere drijfmestsoorten.



Figuur 3 Relatieve verschillen voor stikstof en fosfor tussen het MINAS-monster en het gemiddelde van de controlemonsters van 105 vrachten drijfmest, gesorteerd op mestsoort. (1 Nertsendrijfmest, 2 Vleesvarkensdrijfmest, 3 Zeugendrijfmest, 4 Leghennendrijfmest, 5 Vleeskalverendrijfmest, 6 Runderdrijfmest)

4.2.3 *Verschil met en zonder nertsendrijfmest*

Figuur 4 toont de frequentieverdeling van de verschillen voor fosfor en stikstof tussen het MINAS-monster en het gemiddelde van de controlemonsters van alle bemonsterde vrachten en van de vrachten zonder nertsenmest.



Figuur 4 Frequentieverdeling van de verschillen voor fosfor en stikstof tussen het MINAS-monster en het gemiddelde van de controlemonsters van alle bemonsterde vrachten en van de vrachten met uitzondering van nertsenmest.

Het histogram van alle bemonsterde vrachten laat voor fosfor een scheve verdeling zien van de verschillen tussen het MINAS-monster en het gemiddelde van de controlemonsters. Voor stikstof zijn de verschillen redelijk normaal verdeeld. De grootste afwijking voor stikstof bedraagt 1 g/kg. De scheefheid voor fosfor wordt veroorzaakt door een aantal forse negatieve afwijkingen van de vrachten nertsenmest; de grootste afwijking bedraagt -2,2 g/kg. Dit duidt op een systematische onderschatting van fosfor bij de bemonstering van nertsendrijfmest. De gevonden verschillen bij nertsendrijfmest zijn tot een factor 4 groter dan bij de andere mestsoorten. Nertsendrijfmest heeft hierdoor een grote invloed op de gevonden waarde voor de bemonsteringsnauwkeurigheid van alle mestsoorten samen.

4.3 Nauwkeurigheid

Uit de verschillen tussen de MINAS-monsters en de gemiddelden van de controlemonsters is de bemonsteringsnauwkeurigheid berekend. In Tabel 3 is de nauwkeurigheid voor stikstof (N), fosfor (P) en droge stof (ds) gegeven voor alle 105 bemonsterde vrachten, voor de 13 vrachten nertsenmest en voor alle vrachten met uitzondering van nertsenmest.

De nauwkeurigheid is uitgedrukt als procentuele afwijking met een betrouwbaarheid van 95%. Als een waarde x gemeten is dan kan men een interval construeren door de nauwkeurigheid (in %) bij x op te tellen en af te trekken. Dit interval geeft aan dat in 95% van de gevallen de werkelijke waarde ligt in het aangegeven interval.

Tabel 3 Bemonsteringsnauwkeurigheid van drijfmest (in procenten) bij een betrouwbaarheid van 95%, berekend voor alle bemonsterde vrachten, voor de vrachten nertsendrijfmest en voor alle vrachten exclusief nertsendrijfmest.

	Aantal vrachten	Nauwkeurigheid (%)		
		Stikstof	Fosfor	Droge stof
Alle bemonsterde vrachten	105	8	47	21
Nertsendrijfmest	13	12	64	50
Alle vrachten exclusief nertsenmest	92	7	16	17

Tabel 3 laat zien dat, over alle bemonsterde vrachten berekend, een zeer geringe nauwkeurigheid voor fosfor wordt gevonden. Voor stikstof en droge stof is de nauwkeurigheid beduidend groter. Als nertsendrijfmest meegenomen wordt in de berekening van de nauwkeurigheid dan resulteert een afwijking voor fosfor van 47%. Indien de 13 vrachten nertsendrijfmest buiten beschouwing wordt gelaten dan bedraagt de afwijking voor fosfor 16%. Deze komt vrijwel overeen met de in eerder onderzoek vastgestelde afwijking waarop de wettelijk toegestane bemonsteringsfout is

gebaseerd. Nertsendrijfmest heeft zeer grote invloed op de nauwkeurigheid voor fosfor en in mindere mate voor droge stof. In paragraaf 4.3.1 wordt ingegaan op de oorzaken van de geringe nauwkeurigheid bij nertsendrijfmest.

Het verschil in nauwkeurigheid tussen fosfor en droge stof is opvallend omdat fosfor deel uitmaakt van de droge stof en wat betreft verdeling in de drijfmest vergelijkbaar is met de rest van de droge stof. Daarom mag normaal gesproken voor fosfor en droge stof een vergelijkbare nauwkeurigheid worden verwacht. Het gevonden verschil is voor een deel te verklaren door de hoge fosfor/droge stof verhouding in de nertsendrijfmest in vergelijking met de andere drijfmestsoorten (zie Tabel 2) en de wijze waarop de nauwkeurigheid is berekend (zie paragraaf 3.2). Een fout bij nertsendrijfmest weegt zwaar bij het berekenen van de fout over alle drijfmestsoorten.

De gevonden afwijking voor stikstof van 7% voldoet ruimschoots aan de wettelijk toegestane marge van 15%, zoals deze is opgenomen in de Regeling hoeveelheidsbepaling en zoals deze onder het stelsel van gebruiksnormen zal gelden. Omdat dit resultaat consistent is in vergelijking met eerdere onderzoeken mag gesteld worden dat bemonstering van drijfmest volgens het huidige voorgeschreven protocol voor stikstof voldoende nauwkeurig is. Voor het verdere onderzoek in het kader van dit project is ervan uitgegaan dat een aangepast protocol dat leidt tot een grotere nauwkeurigheid voor fosfor leidt tot een gelijke of grotere nauwkeurigheid voor stikstof. Het verdere onderzoek heeft zich daarom geconcentreerd op fosfor.

4.3.1 *Nertsendrijfmest*

De onnauwkeurigheid voor fosfor bij nertsendrijfmest is zeer groot zoals blijkt uit Tabel 3. Hier kunnen meerdere factoren toe bijgedragen hebben, waarvan in ieder geval twee kunnen worden benoemd: (1) afwijking van het voorgeschreven MINAS-protocol en (2) subbemonstering in het laboratorium.

Van 11 van de 13 vrachten nertsendrijfmest zijn de momenten bekend waarop de 5 MINAS deelmonsters zijn genomen (zie Bijlage 1, vrachtnummers 3 t/m 13). Bij vrijwel al deze vrachten vond de laatste monsternamen plaats ver voordat 80% vullingsgraad van de transporttank was bereikt. Bij een aantal van de bemonsterde vrachten nertsendrijfmest is juist het laatste deel van het laadproces sterk bepalend voor de nauwkeurigheid, omdat de mestsamenstelling dan een grillig verloop kent. In paragraaf 4.4.2 zal op het effect hiervan verder worden ingegaan.

Monsters nertsendrijfmest kunnen nogal wat visgraat en (kuiken)botjes bevatten. Die zijn al gauw ten minste 1 cm lang. Deze worden bij de voorbehandeling van de mestmonsters niet of nauwelijks kleiner. Ze zijn daardoor ook na homogeniseren van het mestmonster (veel) groter dan de opening van de pipet voor het nemen van het analysemonster uit de pot met het mestmonster. Dit maakt het verkrijgen van een representatief submonster (voor analyse wordt ca. 5 ml gebruikt) zeer lastig. In dit onderzoek werd het analysemonster niet met een pipet verkregen, maar door met een spatel ca. 5 ml mest uit de (gehomogeniseerde) monsterpot te scheppen. Op die hoeveelheid is zelfs één botje wel of niet meenemen van grote invloed op het

gemeten fosfaatgehalte. De aanwezigheid van bot- en graatdeeltjes bemoeilijkt het uitvoeren van een N- en P-analyse die voldoet aan de nauwkeurigheidseisen zoals vastgelegd in het accreditatieprogramma AP05.

4.4 Verbetering van de nauwkeurigheid

De resultaten van de optimalisatie van de monstermomenten zijn gegeven in Tabel 4. In de tabel staan de gekozen startmomenten voor het zoekalgoritme, en de geoptimaliseerde monstermomenten en de daarbij geldende bemonsteringsnauwkeurigheid voor fosfor. De geoptimaliseerde monstermomenten betreffen het optimaal robuust protocol, zoals bepaald volgens de methode onder 3.3.

Tabel 4 De gekozen startmomenten en de geoptimaliseerde monstermomenten en de bemonsteringsnauwkeurigheid voor fosfor, bij verschillende aantallen deelmonsters. De monstermomenten zijn uitgedrukt als percentage van de vulling van de transporttank.

Aantal deelmonsters		Gekozen startmomenten monstername								Nauwkeurigheid voor fosfor
3	20	50	80							10,9
5	20	35	50	65	80					11,7
7	20	30	40	50	60	70	80			13,1
9	20	27	35	42	50	57	65	72	80	13,2
		Geoptimaliseerde momenten monstername								
3	16	51	84							9,6
5	9	31	51	71	90					7,0
7	7	23	38	50	66	79	94			2,7
9	6	17	28	40	50	62	73	83	95	1,9

Tabel 4 laat zien dat in de (van het MINAS-protocol afgeleide) startsituaties het aantal deelmonsters betrekkelijk geringe invloed heeft op de bemonsteringsnauwkeurigheid. Opvallend is dat de bemonsteringsfout iets toeneemt met toenemend aantal deelmonsters. Als het meetbereik is beperkt tussen 20 en 80% van de vulling resulteren extra deelmonsters in een geringere nauwkeurigheid. Het laatste meetpunt heeft grote invloed op de nauwkeurigheid van de bemonstering (zoals verderop zal blijken). Bij een groter aantal meetpunten is het aandeel van het 80% meetpunt in het totale monster kleiner dan bij een kleiner aantal meetpunten. Dit verklaart waarom de bemonsteringsfout iets toeneemt met het aantal deelmonsters.

Tabel 4 laat verder zien dat in de geoptimaliseerde protocollen de monstermomenten over een groter traject van de vulling zijn verdeeld dan in de gekozen startsituaties. In het geval van 5

deelmonsters wordt het eerste deelmonster reeds bij 9% vullingsgraad genomen en het laatste bij 90%. Het geoptimaliseerde protocol wijkt dus af van het huidige MINAS-protocol.

De optimalisatie levert een aanzienlijke verbetering van de nauwkeurigheid op. Door optimalisatie van het MINAS-protocol kan voor fosfor een nauwkeurigheid worden gerealiseerd van 7,0%. Voor geoptimaliseerde protocollen geldt wel: hoe groter het aantal deelmonsters, hoe kleiner de bemonsteringsfout.

Voor alle protocollen wordt een bemonsteringsnauwkeurigheid voor fosfor gevonden die beter is dan de eerder gevonden 16% (zie Tabel 3). De nauwkeurigheid van 11,7% die hier wordt berekend, geldt indien exact volgens het MINAS-protocol wordt gewerkt. Hier kan de conclusie aan verbonden worden dat in de praktijk van het MINAS-protocol wordt afgeweken. Bijlage 1 laat dit ook zien. Bij de vergelijking van de eerder gevonden 16% nauwkeurigheid, die op gemeten praktijkcijfers is gebaseerd, en de via simulatie berekende 11,7% nauwkeurigheid moet bedacht worden dat in de eerstgenoemde alle factoren die de nauwkeurigheid kunnen beïnvloeden zijn meegenomen, terwijl in de laatste waarde fouten door bijv. variatie in de omvang van de 5 deelmonsters en subbemonstering in het laboratorium niet worden meegenomen.

4.4.1 Nauwkeurigheid per mestsoort

In Tabel 5 is de nauwkeurigheid voor fosfor per mestsoort gegeven, zoals in dit onderzoek gemeten, indien volgens MINAS-protocol zou zijn bemonsterd en indien volgens het optimale protocol zou zijn bemonsterd.

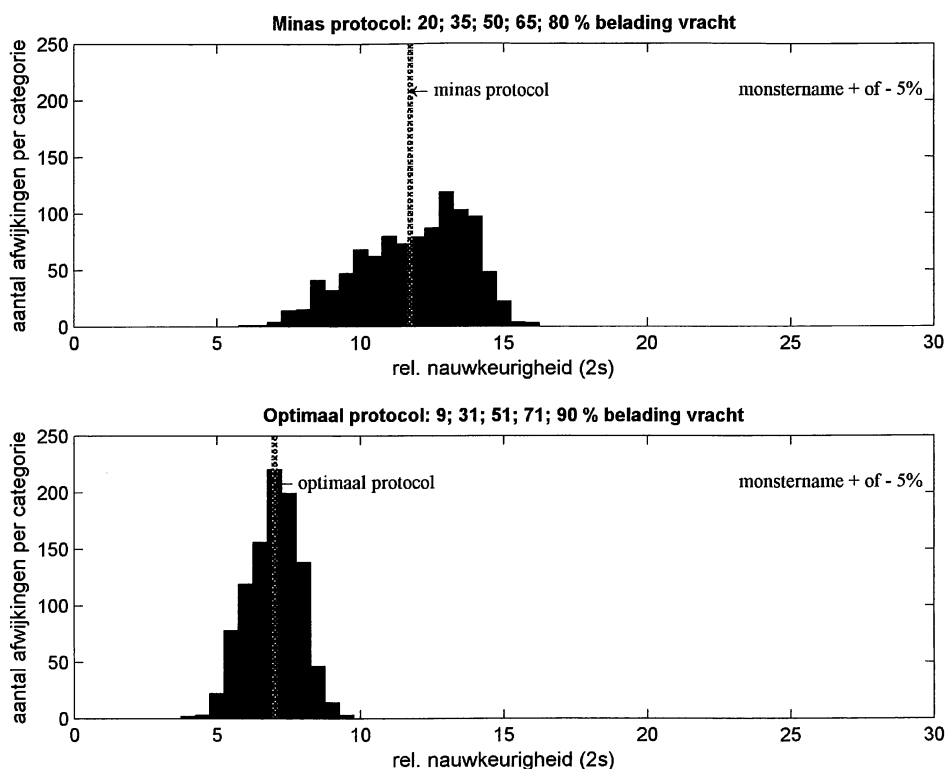
Tabel 5 Bemonsteringsnauwkeurigheid (in procenten, bij een betrouwbaarheid van 95%) voor fosfor per mestsoort, zoals in dit onderzoek gemeten, indien volgens MINAS-protocol zou zijn bemonsterd en indien volgens het optimale protocol zou zijn bemonsterd.

	Bemonsteringsnauwkeurigheid voor P (%)		
	Gemeten	MINAS protocol	Optimaal protocol
Nertsendrijfmest	64	15,0	13,2
Vleesvarkensdrijfmest	15	11,6	4,2
Zeugendrijfmest	20	11,1	4,0
Leghennendrijfmest	11	4,5	2,6
Vleeskalverdrijfmest	21	49,5	35,6
Runderdrijfmest	21	9,4	2,1

Tabel 5 laat zien dat de bemonsteringsnauwkeurigheid per vracht mest voor alle bemonsterde mestsoorten, behalve vleeskalverdrijfmest, voldoet aan de wettelijke eis van 15%, mits volgens het MINAS-protocol wordt bemonsterd. De tabel laat ook zien dat de nauwkeurigheid nog aanzienlijk kan worden verbeterd als volgens het optimale bemonsteringsprotocol zou worden gewerkt. Opmerkelijk is dat bij vleeskalverdrijfmest bemonstering volgens MINAS-protocol in een aanzienlijk grotere onnauwkeurigheid blijkt te resulteren dan de bemonstering zoals die daadwerkelijk is uitgevoerd. Dit wordt voor een belangrijk deel veroorzaakt door één van de 13 vrachten, n.l. vrachtnummer 81. Deze vracht is (toevallig) zeer nauwkeurig bemonsterd, wat blijkt uit het minieme verschil tussen het MINAS-monster en het gemiddelde van de vracht. De variatie in mestsamenstelling binnen vracht 81 is groot met een hoge piek na 80%. Deze piek missen of maar gedeeltelijk meenemen kan tot een aanzienlijk verschil leiden tussen het Minas-monster en het gemiddelde van de vracht. Het relatief kleine aantal vrachten (13) en de lage waarden voor de P-gehalten (zie tabel 2) maken de berekeningen van de bemonsteringsonnauwkeurigheid voor kalverdrijfmest gevoelig voor deze vracht 81.

4.4.2 *Robuustheid van verbeterde protocollen*

In Figuur 5 is de verdeling weergegeven van 1000 simulaties van onnauwkeurigheden in het MINAS-protocol en in het geoptimaliseerde protocol door afwijkingen in het deelmonster-namemoment van +5% of -5%. De spreiding van de nauwkeurigheden is een maat voor de robuustheid van het protocol; hoe kleiner de spreiding, hoe robuuster. Voor zowel het MINAS-protocol als het (robuuste) optimale bemonsteringsprotocol geldt dat sommige afwijkingen een lagere nauwkeurigheid opleveren en sommige een hogere nauwkeurigheid. Wel is er duidelijk verschil in de twee verdelingen van nauwkeurigheden tussen beide protocollen. Voor het optimale protocol is de spreiding aanmerkelijk kleiner dan voor het MINAS-protocol. Het optimale protocol is dus robuuster dan het MINAS-protocol. De gestippelde lijnen in de grafieken corresponderen met de berekende nauwkeurigheden in Tabel 3.



Figuur 5 Robuustheid van Minas protocol en optimaal protocol bij kleine (+5% of – 5%) afwijkingen van de momenten van deelmonsternome in de twee protocollen.

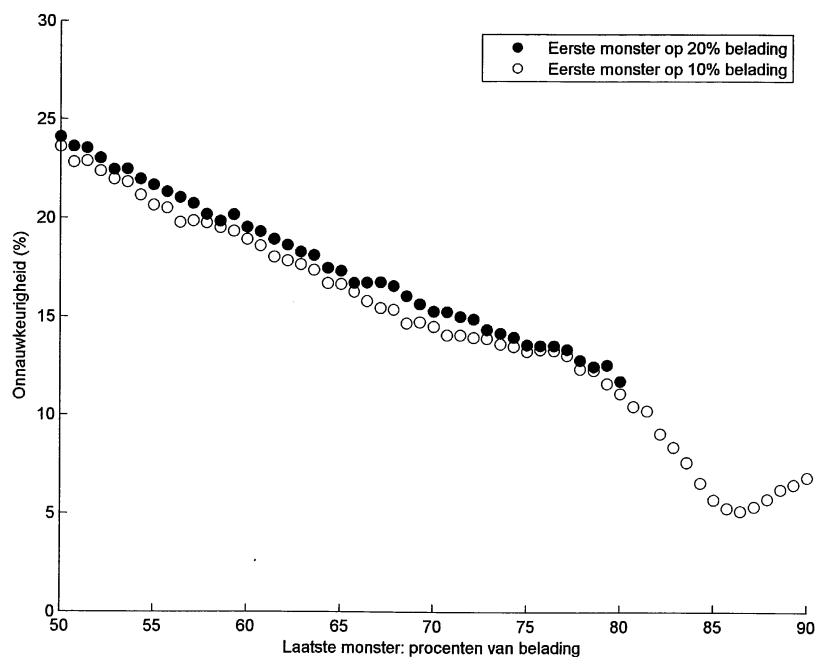
4.4.3 Invloed van voortijdig voltooien van de bemonstering

Figuur 6 geeft voor het MINAS-protocol en het hiervan afgeleide optimale protocol aan wat de invloed op de nauwkeurigheid is in het geval de bemonstering voortijdig wordt voltooid.

Aangenomen is dat het eerste monsternome vast is, en wel bij 20% tankvulling (MINAS-protocol) resp. 10% tankvulling (optimaal protocol; afgerond). Vervolgens worden de 5 deelmonsters equidistant verdeeld over het interval van meten. Bijvoorbeeld: eerste monsternome bij 20% vulling en laatste monsternome bij 60% resulteert in deelmonsternomenten bij 20, 30, 40, 50 en 60% vullingsgraad.

Figuur 6 laat zien dat de onnauwkeurigheid aanzienlijk oploopt naarmate eerder tijdens het laadproces gestopt wordt met het nemen van deelmonsters. Het verschil in nauwkeurigheid tussen MINAS-protocol en optimaal protocol is gering over het meettraject tot ca. 80% vulling. Bij 10% vulling beginnen met monsternomen levert een verbetering van de nauwkeurigheid op van slechts 0,5% in vergelijking met een start bij 20% vulling (zie Tabel 4). Een veel grotere winst wordt geboekt wanneer het meettraject tot een hogere vullingsgraad wordt verlengd.

Bij 90% vulling stoppen met monstren levert een verbetering van de nauwkeurigheid op van ca. 5% (absoluut) ten opzicht van stoppen bij 80%.



Figuur 6 Nauwkeurigheid van bemonstering in relatie tot lengte van het bemonsteringstraject (uitgedrukt als percentage van de vulling), bij equidistante bemonstering met 5 deelmonsters, indien het eerste deelmonster bij 10% vulling en indien het eerste deelmonster bij 20% vulling wordt genomen (zie ook Tabel 4).

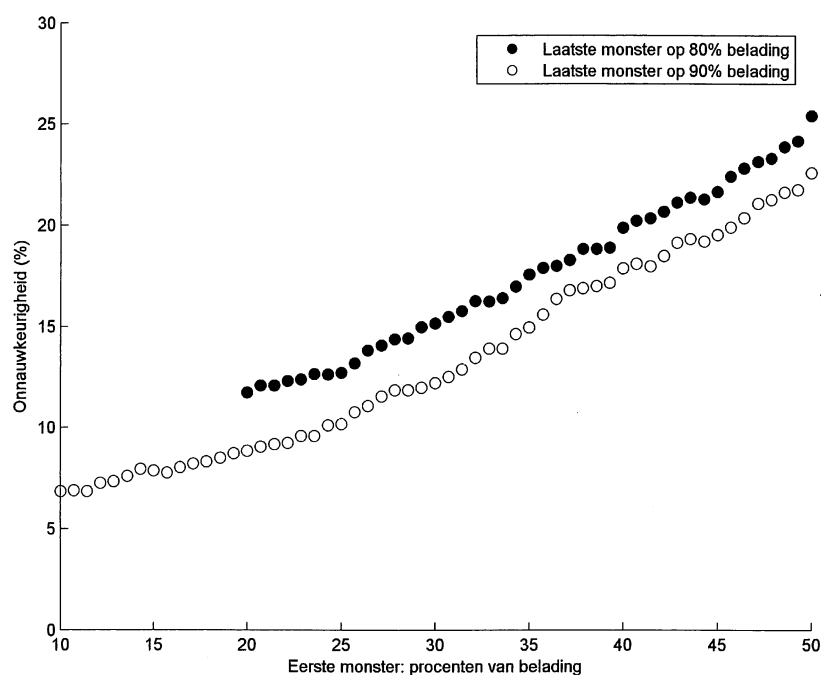
Tabel 4 Bemonsteringsnauwkeurigheid bij verschillende lengtes van het meettraject (vergelijk Figuur 6).

Moment laatste deelmonster (% vulling)	Eerste deelmonster bij 20% vulling (MINAS)	Eerste deelmonster bij 10% vulling (optimaal robuust)
50	24,1	23,6
55	21,7	20,7
60	19,5	18,9
65	17,3	16,7
70	15,3	14,5
75	13,6	13,3
80	11,7	11,1
85		5,7
90		6,9

4.4.4 Invloed van natijdig aanvangen van de bemonstering

In Figuur 7 is het effect op de nauwkeurigheid weergegeven van 'te laat' beginnen met bemonstering. Aangenomen is dat het laatste monsternmoment vastligt op 80% en 90% vullingsgraad voor respectievelijk het MINAS-protocol en het geoptimaliseerde protocol.

Figuur 7 laat zien dat naarmate het eerste van de 5 deelmonsters later tijdens het laadproces wordt genomen de onnauwkeurigheid toeneemt. Er is een duidelijk verschil tussen 'MINAS' en 'optimaal'. Dit verschil in nauwkeurigheid tussen beide protocollen van 2 à 3% (zie Tabel 5) is vrijwel constant over het hele meettraject. Uit Figuur 7 blijkt eveneens dat het verschil vooral wordt bepaald door de keuze van het laatste monsternmoment. Als volgens de voorgestelde protocollen wordt bemonsterd benadert het verschil tussen 'MINAS' (11,7%) en 'optimaal' (6,9%) de reeds eerder vastgestelde 5%.



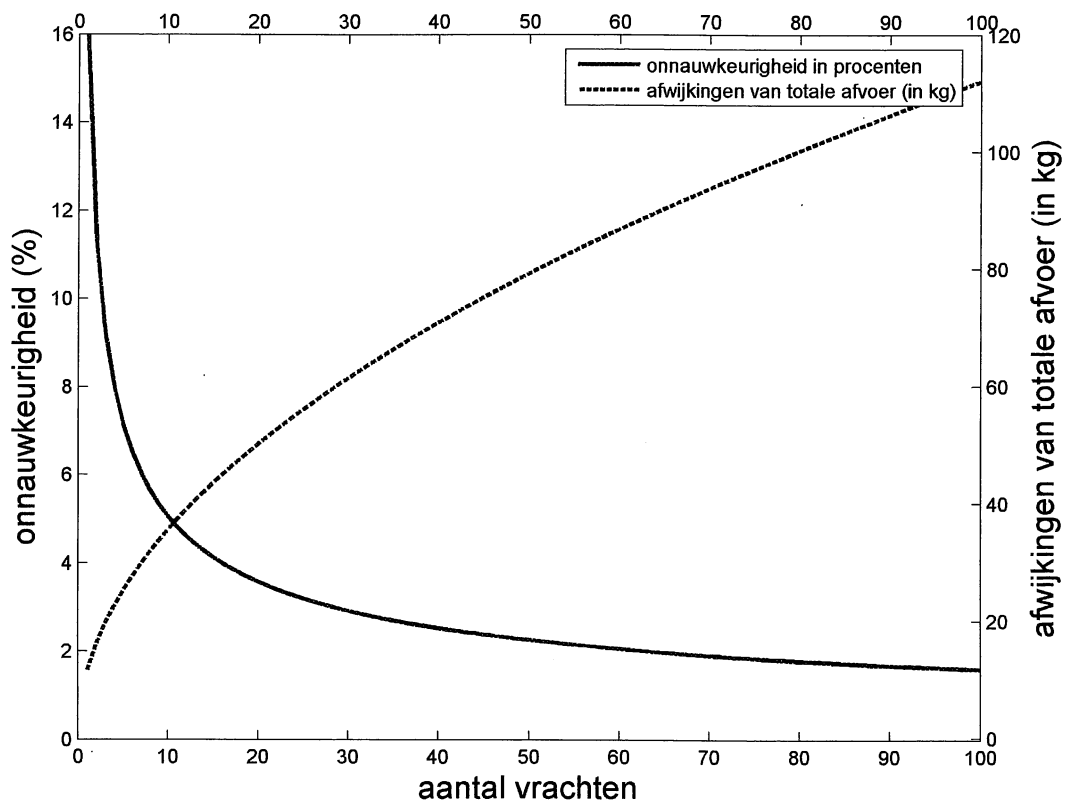
Figuur 7 Nauwkeurigheid van bemonstering in relatie tot lengte van het bemonsteringstraject (uitgedrukt als percentage van de vulling), bij equidistante bemonstering met 5 deelmonsters, indien het laatste monster bij 80% vulling en indien het laatste monster bij 90% vulling wordt genomen (zie ook Tabel 5).

Tabel 5 Bemonsteringsnauwkeurigheid bij verschillende lengtes van het meettraject (vergelijk Figuur 6).

Moment eerste deelmonster (% vulling)	Laatste deelmonster	
	bij 80% vulling (MINAS)	bij 90% vulling (optimaal)
10		6,9
15		7,9
20	11,7	8,9
25	12,7	10,2
30	15,2	12,2
35	17,6	14,9
40	19,9	17,9
45	21,6	19,5
50	25,4	22,6

4.5 Invloed van aantal vrachten op bedrijfsniveau

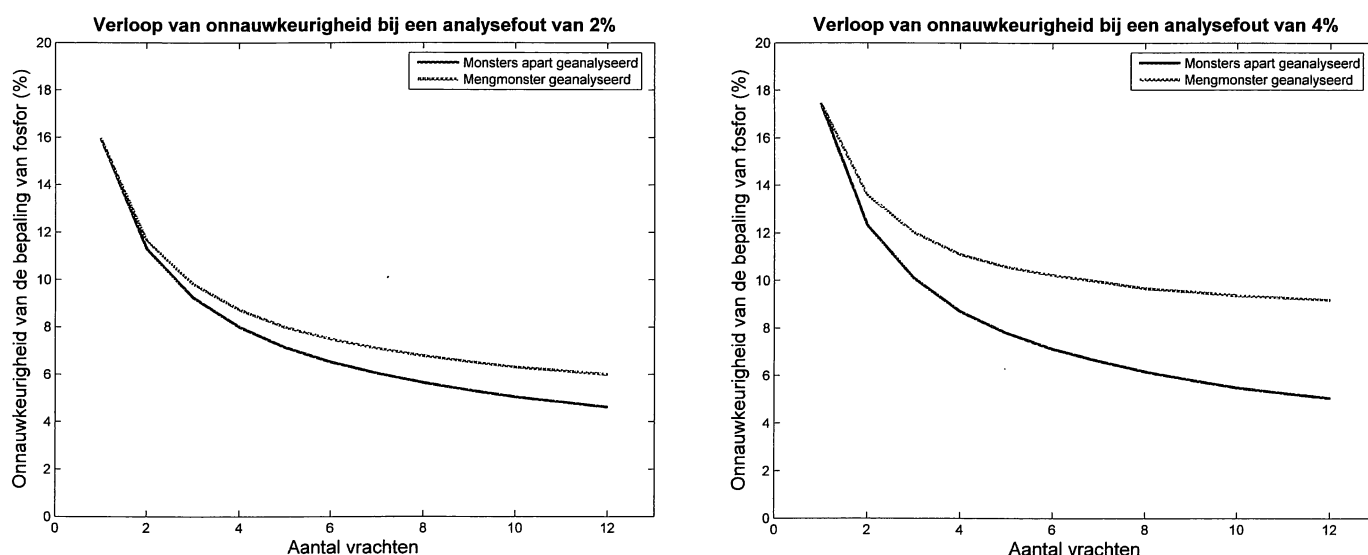
De invloed van het aantal vrachten is voor de volgende situatie berekend: de vrachtomvang bedraagt 35.000 kg en het gemiddelde fosforgehalte bedraagt 2 g/kg (dit is gelijk aan 4,6 g fosfaat/kg). De nauwkeurigheid op vrachtniveau is voor fosfor 16%, zoals in dit rapport is vastgesteld. Bij meerdere vrachten neemt de nauwkeurigheid toe met de wortel uit het aantal vrachten. Dus de nauwkeurigheid voor twee vrachten is gelijk aan $16\%/\sqrt{2} = 11,3\%$, voor 10 vrachten gelijk aan $16\%/\sqrt{10} = 5,1\%$ en voor 100 vrachten gelijk aan $16\%/\sqrt{100} = 1,6\%$. De relatieve nauwkeurigheid neemt bij meerdere vrachten dus toe, maar de absolute nauwkeurigheid van de totale P-afvoer neemt bij meerdere vrachten echter af, omdat de totale hoeveelheid afgevoerde fosfor toeneemt. Bij twee vrachten is de afwijking van de totale P-afvoer $(11,3/100 \times 2 \times 35)2 = 15,8$ kg, bij 10 vrachten is dit $(5,1/100 \times 2 \times 35)10 = 36$ kg en bij 100 vrachten is dit $(1,6/100 \times 2 \times 35)100 = 112$ kg. In Figuur 8 is zowel de procentuele nauwkeurigheid als de absolute nauwkeurigheid (in kg) van de totale P-afvoer als functie van het aantal vrachten weergegeven.



Figuur 8 De nauwkeurigheid in procenten en in kg van de totale afvoer als functie van het aantal vrachten (aannames: 35 ton/vracht; 2 g P/kg; bemonsteringsnauwkeurigheid 16%).

4.5.1 Invloed van mengmonsters

Het maken van mengmonsters beïnvloed de nauwkeurigheid van de bepaling van de afgevoerde hoeveelheid mineralen. De nauwkeurigheid bij analyse van één mengmonsters is kleiner dan de nauwkeurigheid bij analyse van meerdere afzonderlijke vrachtmonsters. Het verschil in nauwkeurigheid tussen wel en geen mengmonster neemt toe naarmate het aantal vrachten per mengmonster toeneemt en naarmate de analysefout toeneemt. Dit wordt geïllustreerd door Figuur 9 waarin de nauwkeurigheid (in %) van de bepaling van P is weergegeven als functie van het aantal vrachten, indien de vrachtmonsters apart worden geanalyseerd en indien eenzelfde hoeveelheid vrachten als één mengmonster wordt geanalyseerd, bij een analysefout van 2% en bij een analysefout van 4%.



Figuur 9 De nauwkeurigheid (in %) van de bepaling van P als functie van het aantal vrachten, indien de vrachtmonsters apart worden geanalyseerd en indien die als één mengmonster wordt geanalyseerd, bij een analysefout van 2% en bij een analysefout van 4%.

In Tabel 6 is het effect van mengmonsters op de nauwkeurigheid van de bepaling van de P-afvoer op bedrijfsniveau uitgewerkt, in het geval 2, 5, 10, 50 en 100 vrachten van het bedrijf worden afgevoerd. Aangenomen is dat elke vracht een omvang heeft van 35.000 kg mest met een P-gehalte van 2 g/kg. Verder is aangenomen dat de bemonsteringsfout (2s) 15% (monsternamen + analyse) en de analysefout (1s) 2,1% bedraagt. Dit zijn de toleranties die in de huidige regelgeving wettelijk zijn toegestaan. Van maximaal 10 vrachtmonsters wordt een mengmonster gemaakt.

Tabel 6 Effect van het maken van mengmonsters op de afwijking bij het vaststellen van de hoeveelheid P in de afgevoerde mest op bedrijfsniveau.

Aantal vrachten	Hoeveelheid mest (kg)	Hoeveelheid P (kg)	Alle monsters geanalyseerd			Mengmonsters		
			Aantal analyses	Relatieve fout (%)	Abs. fout P (kg)	Aantal analyses	Relatieve fout (%)	Abs. fout P (kg)
2	70.000	140	2	10,6	15	1	14,4	20
5	175.000	350	5	6,7	23	1	10,6	37
10	350.000	700	10	4,7	33	1	8,8	62
50	1.750.000	3500	50	2,1	74	5	3,9	137
100	3.500.000	7000	100	1,5	105	10	2,8	196

5 Discussie

Nauwkeurigheid

De gevonden bemonsteringsnauwkeurigheid voor drijfmest (met uitzondering van nertsendrijfmest) is vergelijkbaar met de in eerder onderzoek vastgestelde nauwkeurigheid^{3,4,5}, op basis waarvan de wettelijk toegestane afwijking van 15% (2 maal de standaarddeviatie) is gebaseerd. De resultaten van dit onderzoek geven aan dat de bemonsteringsfout sterk toeneemt naarmate meer wordt afgeweken van het voorgeschreven bemonsteringsprotocol. Als exact volgens het MINAS-protocol zou worden gewerkt, d.w.z. 5 deelmonsters per vracht genomen tijdens het laden bij 20, 35, 50, 65 en 80% vulling van de transporttank, wordt voor fosfor een nauwkeurigheid bereikt van 11,7%. Zelfs met een kleiner aantal deelmonsters kan ruimschoots worden voldaan aan de wettelijk toegestane tolerantie, mits de monsters equidistant over het gehele traject van 20 tot 80% vullingsgraad worden verdeeld. Het belang van een goed afgestelde aansturing van de automatische bemonsteringsapparatuur komt hiermee duidelijk naar voren. In de praktijk wordt nogal eens van het voorgeschreven protocol afgeweken, bijv. doordat tijdens het eerste deel van het laadtraject één van de achterassen niet op de grond staat, terwijl de aansturing van de bemonsteringsapparatuur gebaseerd is op de druk in de luchtbalgen met neergelaten assen. Hierdoor neemt de druk in de luchtbalgen te snel toe, met als resultaat dat de 5 deelmonsters vroegtijdig worden genomen en niet op de voorgeschreven wijze over de lading worden verdeeld.

Nertsendrijfmest

In het onderzoek zijn uiteindelijk 13 vrachten nertsendrijfmest meegenomen. Dit is 12% van het totale aantal van 105 bemonsterde vrachten. Nertsenmest is hiermee ruim oververtegenwoordigd ten opzichte van de andere mestsoorten, in vergelijking met het aantal transporten op landelijk niveau. Dit relatief grote aantal vrachten nertsendrijfmest is gekozen op grond van eerdere aanwijzingen dat nertsenmest een 'moeilijke' mestsoort is in relatie tot bemonstering en analyse^{6,7}. In dit onderzoek is geen bevestiging gevonden dat nertsendrijfmest op vrachtniveau moeilijk te bemonsteren zou zijn. De grote afwijkingen bij de bemonstering van nertsendrijfmest die in dit onderzoek zijn gemeten, zijn vooral veroorzaakt doordat sterk van het voorgeschreven bemonsteringsprotocol werd afgeweken. De bemonstering werd vaak vroegtijdig voltooid wat in dit geval resulteerde in een systematische onderschatting van fosfor. Indien wel volgens het

³ Hoeksma et al (1997). *Toetsing van prototype monstername-apparatuur voor drijfmest in transportwagens*. IMAG-DLO, Wageningen, Nota P 96-52

⁴ Hoeksma et al (2002). *Bemonsteringsnauwkeurigheid bij laden en lossen van transportvoertuigen voor drijfmest*. IMAG-DLO, Wageningen, Nota P 2002-79

⁵ Hoeksma et al (2003). *Bemonsteringsnauwkeurigheid bij laden en lossen van drijfmest volgens MINAS-protocol*. IMAG-DLO, Wageningen, Notitie

⁶ Boomaerts et al (2000). *De forfaitbalans in MINAS op Nertsenhouderijen*. Expertisecentrum LNV, Ede

⁷ Timmerman, M. en F.E. de Buissonjé (2003). *MINAS-onderzoek bij nertsen*. PV-Praktijkrapport Nertsen nr. 1

voorgeschreven protocol bemonsterd zou zijn, voldoet ook nertsenmest aan de eisen met betrekking tot nauwkeurigheid (zie Tabel 5).

Subbemonstering van nertsendrijfmest in het laboratorium is lastig door de aanwezigheid van bot- en graatdeeltjes in de mest. Vooral monsters van nertsendrijfmest die onder uit mestkelders of opslagsilo's wordt opgezogen kunnen veel bot- en graatdeeltjes bevatten. Deze deeltjes hebben de neiging snel uit te zakken en worden in het laboratorium bij de voorbehandeling met de (voorgeschreven) staafmixer niet effectief verkleind. De deels verkleinde bot- en graatdeeltjes komen mede daardoor in de praktijk mogelijk onvoldoende in het analysemonster terecht⁸. Dit kan een onderschatting van het P-gehalte tot gevolg hebben. Om van nertsendrijfmest een representatief analysemonster te verkrijgen vraagt dus zorgvuldig werken bij de voorbehandeling.

De voorbehandeling van monsters geconcentreerde nertsendrijfmest kan worden verbeterd door de dezelfde voorbehandeling toe te passen als bij vaste mest. Hierbij wordt aan ca. 250 g mest een hoeveelheid wijnsteenzuur (voldoende om ammoniakverlies te voorkomen) toegevoegd en vervolgens gedroogd, gemalen, gedeutereerd en geanalyseerd. Deze voorbehandelingsmethode zou voor monsters nertsendrijfmest met een drogestofgehalte hoger dan 15% voorgeschreven kunnen worden.

Indien nertsendrijfmest in opslag wordt gemixt, vóórdat de mest wordt geladen, kunnen voorbehandelings- en analyseproblemen worden beperkt. In een goed gemixte opslag zijn geen bezinklagen aanwezig met een relatief hoog gehalte aan bot- en graatdeeltjes, maar zijn deze deeltjes over het hele mestvolume gelijk verdeeld. Vooraf mixen zou ook kunnen voorkomen dat bij het leegmaken van de opslag steeds een hoeveelheid geconcentreerde mest met veel bot- en graatdeeltjes achterblijft. De vraag hierbij is op welke wijze een opslag met nertsendrijfmest goed gemixt kan worden.

Het accreditatieprogramma AP05 eist dat de meetresultaten van een duplobepaling niet meer dan 1,4 maal de herhaalbaarheid (dit is een maat voor de spreiding tussen meetwaarden, verkregen met dezelfde methode onder dezelfde omstandigheden) van elkaar mogen afwijken. Als aan dit criterium niet wordt voldaan, dan dient opnieuw analyse in duplo plaats te vinden. In de nieuwe mestwetgeving wordt het criterium voor duplobepalingen aangescherpt. Duplobepalingen dienen onder herhaalbaarheidscondities te worden uitgevoerd. Als hier niet aan voldaan wordt, wordt een tweede duplo-analyse uitgevoerd. Voldoet het monster bij herhaling wel aan de gestelde eis dan geldt het gemiddelde van de laatste twee als meetresultaat. Voldoet het monster bij herhaling ook niet aan de gestelde eis dan geldt het gemiddelde van de 4 metingen als meetresultaat. Het nieuwe accreditatieprogramma AP05 stelt dus aanzienlijk scherpere eisen ten aanzien van de analysenauwkeurigheid dan het bestaande AP05.

⁸ *Hotsma, P.H. (2001). Onderzoek naar de invloed van bot- en graatdeeltjes op de N- en P-gehalten van nertsenmest. Notitie Expertisecentrum LNV, Ede*

Verbeterd protocol

Een aanmerkelijke verbetering van de bemonsteringsnauwkeurigheid wordt verkregen indien het traject waarover de 5 deelmonsters worden genomen wordt verruimd. Met name indien na 80% vullingsgraad nog een monster wordt genomen neemt de nauwkeurigheid sterk toe. Bij een optimaal protocol met deelmonsters bij 9, 31, 51, 71 en 90% vullingsgraad wordt een nauwkeurigheid bereikt van 7%. Dit protocol is robuust, d.w.z. dat kleine afwijkingen de nauwkeurigheid slechts in geringe mate nadelig beïnvloeden. Het is relatief eenvoudig om de apparatuur volgens dit protocol af te stellen. Alleen de aansturing van het monsterapparaat dient opnieuw vastgelegd te worden.

De bemonsteringsnauwkeurigheid kan ook worden verbeterd door het aantal deelmonsters te vergroten. Dit vergt echter veel grotere aanpassingen van de apparatuur, met name de monsterverpakking en de verpakkingsapparatuur. De grootte van de monsterverpakking is nu berekend op 5 deelmonsters een grotere verpakking vergt aanpassing van het automatische verpakkingsapparaat. Eén en ander brengt de nodige kosten met zich mee.

Het alternatief om meer deelmonsters te nemen maar elk van een kleinere omvang zou verkleining van de grootte van de monsterkamer vereisen. Technisch kan dit maar wat het effect daarvan is op de bemonsteringsnauwkeurigheid is niet onderzocht.

Mengmonsters

Het werken met mengmonsters is voor de opdrachtgever (veehouder) enerzijds aantrekkelijk omdat het een besparing oplevert van de analysekosten, maar anderzijds risicovol omdat op basis van één enkele analyse de hoeveelheden stikstof en fosfor van een zeer grote partij drijfmest (maximaal ca. 420 ton) worden vastgesteld. Wanneer per vracht een analyse wordt uitgevoerd is de kans op afwijkingen van de werkelijke hoeveelheden kleiner omdat analysefouten uitmiddelen. Dus hoe meer analyses hoe betrouwbaarder de vastgestelde aan- of afvoer van de hoeveelheid stikstof en fosfor. De veehouder maakt de keuze: óf lagere kosten, óf meer zekerheid. Deze keuze kan ook worden beïnvloed door de mestmarkt; de afnemer kan eisen stellen aan de nauwkeurigheid van de mestsamenstelling. Onder het stelsel van gebruiksnormen is het voor de gebruiker van groot belang zekerheid te hebben over de aangevoerde hoeveelheid N en P.

6 Conclusies en aanbevelingen

De nauwkeurigheid van de huidige bemonsteringsapparatuur voor drijfmest voldoet ruimschoots aan de wettelijk toegestane marge van 15%, mits exact gewerkt wordt volgens het voorgeschreven protocol. Van belang daarbij is dat de aansturing van de bemonsteringsapparaten goed wordt afgesteld, en dat in de praktijk de gebruiksaanwijzing van de fabrikant wordt nageleefd.

Uit het onderzoek is gebleken dat dit in de praktijk niet altijd het geval is, waardoor de nauwkeurigheid voor fosfor op gemiddeld 16% ligt in plaats van de mogelijke 11,7%. Gebruikers van de bemonsteringsapparatuur wordt daarom aanbevolen om het functioneren en de afstelling regelmatig (b.v. maandelijks of om de 40 vrachten) te controleren.

De bemonsteringsnauwkeurigheid voor met name fosfor kan aanmerkelijk worden verbeterd door het huidige monsternametraject (van 20% tot 80% vullingsgraad) te verruimen; equidistante bemonstering tussen 10 en 90% vullingsgraad levert voor fosfor een nauwkeurigheid op van ca. 7%, een winst van circa 4,7% (absoluut).

Verdere verbetering van de nauwkeurigheid kan worden bereikt door een groter aantal deelmonsters te nemen over het verruimde meettraject: ten minste 7 of 9 in plaats van 5. Dit levert een verdere winst op van resp. 4,3% en 5,1% (absoluut). Implementatie hiervan vereist echter relatief grote aanpassingen van de monsterverpakkingsapparatuur.

Bij nertsendrijfmest wordt volgens dit onderzoek de wettelijk vereiste bemonsteringsnauwkeurigheid in de praktijk voor stikstof wel gehaald (12%) maar voor fosfor bij lange na niet (64%). Dit laatste werd veroorzaakt doordat door onzorgvuldig werken de bemonstering voortijdig werd afgerond. Indien de deelmonsters wel op het nu voorgeschreven tijdstip zouden zijn genomen, zou ook fosfor aan de vereiste nauwkeurigheid van 15% voldaan zijn.

De voorbehandeling van monsters nertsendrijfmest vereist extra aandacht bij de aanwezigheid van bot- en graatdeeltjes. Een grotere omvang (dan de ca. 5 ml die nu wordt gebruikt) van het analysemonster verkleint de kans op substantiële analysefouten. Aanbevolen wordt om voor monsters geconcentreerde (> 15% droge stof) nertsendrijfmest dezelfde voorbehandelingsmethode toe te passen als voor vaste mest. Verder wordt aanbevolen om nertsendrijfmest mee te nemen in de ringonderzoeken onder laboratoria, die in het kader van de mestregelgeving worden uitgevoerd.

Om analysekosten te besparen is het toegestaan om maximaal twaalf mestmonsters te mengen tot één te analyseren mengmonster. Het maken van mengmonsters resulteert echter in een grotere afwijking bij het vaststellen van de hoeveelheid N en P die van een bedrijf wordt afgevoerd. Hoe groter het aantal vrachtmonsters per mengmonster, hoe groter de afwijking. Het werken met mengmonsters wordt daarom afgeraden. En bedrijven die weinig drijfmest afvoeren kunnen dat beter in kleine vrachten doen dan in grote vrachten, omdat dit meer mestmonsters oplevert.

Bijlage 1

In Bijlage 1 is van alle bemonsterde vrachten het verloop weergegeven van het drogestof-, stikstof- en fosforgehalte tijdens het laden (punten), alsmede de gemiddelde waarde van de controlemonsters (getrokken lijn) en het gehalte in het MINAS-monster (stippellijn). Indien de momenten van monstername van de MINAS deelmonsters geregistreerd zijn, zijn deze op de X-as aangegeven met 'x'.

