



Bepaling samenstelling van vaste mest met NIRS

R.P.J.J. Rietra en O. Oenema



WAGENINGEN
UNIVERSITY & RESEARCH

Bepaling samenstelling van vaste mest met NIRS

R.P.J.J. Rietra en O. Oenema

Dit onderzoek is uitgevoerd door Wageningen Environmental Research in opdracht van Eurofins

Wageningen Environmental Research
Wageningen, september 2017


Rapport 2837
ISSN 1566-7197

Nagegaan is of stikstof en fosfor in vaste mest bepaald kunnen worden met de NIRS (Near Infrared Spectroscopy) methode in plaats van de nat-chemische referentiemethoden. Het voordeel van NIRS boven de klassieke meting is de snelheid van de analyse en het gelijktijdig bepalen van meerdere parameters (N, P, K, Mg, organische stof), waardoor de NIRS-methode meerwaarde kan hebben voor de landbouw. We hebben NIRS-methode geevalueerd op basis van drie sets van beoordelingscriteria, namelijk: 1) Meststoffenwetgeving, 2) NEN-EN-ISO en 3) wetenschappelijke literatuur. We presenteren gepaarde validatiemetingen voor N en P van 12644 vaste mest monsters op basis van de gebruikelijke nat-chemische methoden en de NIRS-methode.

The study reported here examined whether N and P in different solid manures can be determined accurately via Near Infrared Spectroscopy (NIRS) instead of the wet-chemical reference methods. The advantage of NIRS over the classical method is the much shorter analysis time and the simultaneous determination of multiple parameters (N, P, K, Mg, organic matter). We evaluated the appropriateness of NIRS to determine the chemical composition of solid manure on the basis of three sets of performance criteria, namely those of: 1) the Fertilizers Regulation 2) NEN-EN-ISO and 3) scientific literature. We present the results of paired validation measurements for N and P of 12644 manure samples, using the classical wet acid digestion methods and NIRS.

Trefwoorden: analysemethode, mest, stikstof, fosfor, NIRS

Dit rapport is gratis te downloaden van <https://doi.org/10.18174/423875> of op www.wur.nl/environmental-research (ga naar 'Wageningen Environmental Research' in de grijze balk onderaan). Wageningen Environmental Research verstrekt *geen* gedrukte exemplaren van rapporten.

 2017 Wageningen Environmental Research (instituut binnen de rechtspersoon Stichting Wageningen Research), Postbus 47, 6700 AA Wageningen, T 0317 48 07 00, E info.alterra@wur.nl, www.wur.nl/environmental-research. Wageningen Environmental Research is onderdeel van Wageningen University & Research.

- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking van deze uitgave is toegestaan mits met duidelijke bronvermelding.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor commerciële doeleinden en/of geldelijk gewin.
- Overname, verveelvoudiging of openbaarmaking is niet toegestaan voor die gedeelten van deze uitgave waarvan duidelijk is dat de auteursrechten liggen bij derden en/of zijn voorbehouden.

Wageningen Environmental Research aanvaardt geen aansprakelijkheid voor eventuele schade voortvloeiend uit het gebruik van de resultaten van dit onderzoek of de toepassing van de adviezen.

Wageningen Environmental Research Rapport 2837 | ISSN 1566-7197

Foto omslag: bron van foto: Eurofins - Agro (de opdrachtgever van deze studie)

Inhoud

	Voorwoord	5
	Samenvatting	7
1	Inleiding	9
	1.1 Achtergrond	9
	1.2 Belang van de analyse van mest en meststoffen	9
	1.3 Doelstelling van onderhavige studie	10
2	Materiaal en methoden	11
	2.1 Voorgeschreven methoden	11
	2.1.1 Meststoffenwet	11
	2.1.2 EU	11
	2.2 Toegepaste analysemethoden	11
	2.2.1 Referentiemethoden	11
	2.2.2 NIRS	12
	2.3 Statistische analysemethoden	12
	2.4 Berekeningen	14
3	Resultaat	15
	3.1 Methode 1: Uitvoeringsregeling Meststoffenwet	15
	3.2 Methode 2: NEN-EN-ISO 12099	20
	3.3 Methode 3: correlatiecoëfficiënt en ratio of prediction to deviation	21
	3.4 Perspectief voor andere methoden	22
4	Discussie en conclusie	23
	Literatuur	24
	Bijlage 1 Analysemethoden en eenheden	25
	Bijlage 2 Aantal analyses per mestsoort	26
	Bijlage 3 Aantal analyses per mestcode	27
	Bijlage 4 Analysevoorschrift CFA8	28
	Bijlage 5 Effect van een combinatie van methoden	29
	Bijlage 6 Toelichting bij de revisie van WEnR rapport 2837	30

Voorwoord

Dit rapport is een aangepaste versie van een eerder rapport met dezelfde titel en auteurs (WEnR rapport 2827). Ten opzichte van de eerste versie zijn dit voorwoord en bijlage 6 toegevoegd, en zijn twee zinnen in de tekst aangepast. De aanpassingen zijn ook in bijlage 6 weergegeven. Rapport WEnR 2827 is hiermee vervangen door onderhavig rapport.

In oktober 2017 is WEnR rapport 2827 gepubliceerd. Daarin staat een vergelijking tussen de stikstof- en fosforanalyse van vaste dierlijke mest met de reguliere nat-chemische bepalingmethoden en met de non-destructieve NIRS-methode (Near Infra Red Spectroscopy). Voor een goede vergelijking tussen de twee methoden is gebruik gemaakt van duplo-analyseresultaten van de reguliere bepalingmethode en die de NIRS-methode. Het rapport geeft daarmee een goede vergelijking tussen beide methoden.

In WEnR rapport 2827 is aangegeven is dat de herhaalbaarheid van de duplo-bepalingen van beide methoden niet voldeed aan de vereisten gesteld in de Meststoffenwet. Het voornoemde rapport geeft daarmee de onjuiste indruk dat de reguliere bepalingmethoden voor stikstof en fosfor in mest niet zouden voldoen aan de vereisten gesteld in de Meststoffenwet. Die indruk is onjuist. Als een duplo-bepaling niet voldoet aan de criteria van herhaalbaarheid, dan is een tweede duplo-bepaling nodig, conform de voorschriften van de Meststoffenwet. Als een laboratorium die voorgeschreven wettelijke procedure volgt, dan wordt voldaan aan de vereisten van de Meststoffenwet. Dit is verder toegelicht in bijlage 6 van onderhavig rapport.

Samenvatting

Landbouwbedrijven die dierlijke mest afvoeren of aanvoeren dienen die mest per vracht te laten analyseren op stikstof en fosfor, door geaccrediteerde laboratoria. De accreditatienormen en referentiemethoden zijn beschreven in bijlage H van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet, de zogenoemde AP05. Het is een laboratorium toegestaan om in plaats van de referentiemethode een zogenoemde huismethode te gebruiken wanneer aangetoond kan worden dat de huismethode vergelijkbare of betere resultaten geeft dan de referentiemethode.

In onderhavig rapport is nagegaan of stikstof en fosfor in vaste mest bepaald kunnen worden met de NIRS (Near Infrared Spectroscopy) methode in plaats van de nat-chemische referentiemethoden. Het voordeel van NIRS boven de klassieke meting is de snelheid van de analyse en het gelijktijdig bepalen van meerdere parameters (N, P, K, Mg, organische stof), waardoor de NIRS-methode meerwaarde kan hebben voor de landbouw. Het nadeel van de NIRS-methode is dat de nauwkeurigheid van de bepalingen sterk afhankelijk is van de samenstelling van de monsters die gebruikt zijn bij de kalibratie en dat de nauwkeurigheid vaak niet bekend is.

In het onderhavig onderzoek zijn de verschillen tussen NIRS en de referentiemethode bepaald op basis van gepaarde validatiemetingen van 12644 monsters vaste dierlijke mest (gedroogde en gehomogeniseerde monsters). De mediaan van deze verschillen dient voor stikstof en fosfor kleiner te zijn dan 2,5%. De mediaan voor stikstof is 0,2% en 0,7% voor fosfor. Volgens de criteria van de Meststoffenwet levert de NIRS-methode dus analyseresultaten voor stikstof en fosfor op die vergelijkbaar zijn met (even betrouwbaar zijn als) die van de referentiemethoden. De herhaalbaarheid van de NIRS methode en referentiemethode voor stikstof was respectievelijk 4,3% en 7,2%, en voor fosfor respectievelijk 7,2% en 7,4%. Op dit moment voldoet bij vaste mest de herhaalbaarheid van de eerste duplometing bij beide methoden niet altijd aan de gewenste herhaalbaarheid voor stikstof en fosfor waardoor een tweede duplometing noodzakelijk is volgens de Meststoffenwet. De herhaalbaarheid van de NIRS methode is wel beter dan van de referentiemethode voor stikstof en fosfor.

De methoden uit NEN-EN-ISO 12099 zijn toegepast om te bepalen of resultaten van de NIRS-methode vergelijkbaar zijn met die van referentiemethoden. De systematische fout van de NIRS-methode is heel klein bij stikstof en fosfor, en niet significant. In de validatie-stap wijkt de helling van de regressielijn tussen NIRS-metingen en de referentiemetingen bij stikstof niet significant af van 1. De helling wijkt bij fosfor wel significant af van 1. Bij stikstof en fosfor is de standaarddeviatie in de validatie-stap (de nauwkeurigheid) kleiner dan de standaarddeviatie in de kalibratie-stap. De NEN-EN-ISO geeft dus aan dat de NIRS-methode goed is voor de bepaling van stikstof en fosfaat maar dat de methode voor fosfor mogelijk verbeterd kan worden.

In de wetenschappelijke literatuur wordt de beoordeling van de NIRS-methode meestal gedaan op basis van de RPD (*ratio of prediction to deviation*). Een RPD van 3 of hoger wordt vaak aangehouden als goed. De RPD's in het onderhavige onderzoek waren >5 voor stikstof, fosfor en organische stof. Voor kalium en magnesium waren de RPD's respectievelijk 3,6 en 2,7. De RPD's gevonden in de onderhavige studie waren relatief hoog in vergelijking tot die in andere studies.

1 Inleiding

1.1 Achtergrond

Nabij Infra Rood Spectroscopie (NIRS) is een optische sensortechnologie voor de bepaling van de samenstelling van materialen, waarbij de gehalten in een monster kunnen worden vastgesteld zonder destructie van het monster. NIRS wordt momenteel veel toegepast voor de analyse van ruwvoer en diervoeders (www.rva.nl) en voor de bepaling van koolstof © en stikstof (N) in bodem (NEN-EN-ISO 17184:2014). De geringe monstervoorbereiding en de grote snelheid van de metingen maken de NIRS-analysemethode goedkoper, klantvriendelijker en schoner (minder afval) dan traditionele nat-chemische analysemethoden.

Een recent review geeft aan dat NIRS ook gebruikt kan worden voor de chemische analyse van dierlijke mest. Goede voorspellingen blijken mogelijk voor droge stof, organische stof, stikstof en koolstof. De analyse van fosfor en metalen behoeft echter verbetering (Chen *et al.*, 2013).

Bij de beoordeling van de NIRS-methode, de validatie, wordt in de literatuur vaak gekeken naar de correlatiecoëfficiënt r^2 van de relatie tussen NIRS en referentiemethode, en de RPD: de ratio van standard error in de NIRS-voorspelling en de standaard deviatie van de referentiemethode (RPD: ratio of prediction to deviation). Een $r^2 > 0,95$ en een RPD > 4 wordt vaak als 'excellent' beoordeeld. Voor dierlijke mest zijn de correlatiecoëfficiënt r^2 en de RPD nog niet vastgesteld (Chen *et al.*, 2013).

Voor de analyse van diervoeders is de validatie-stap voorgeschreven in NEN-EN-ISO 12099 (NEN, 2010). De NEN-EN-ISO 12099 is waarschijnlijk ook toepasbaar voor mestanalyses. De NEN-EN-ISO geeft een protocol om statistische kenmerken te verzamelen, maar geeft geen oordeel over de benodigde nauwkeurigheid bij de analyse van bijvoorbeeld mest.

De Nederlandse Meststoffenwet geeft referentiemethoden voor de bemonstering en analyse van dierlijk mest. Het is toegestaan om in plaats van de referentiemethode een eigen methode te gebruiken, mits via zogenoemd gelijkwaardigheidsonderzoek is aangetoond dat de huismethode net zo goed of beter presteert dan de referentiemethode (Bijlage H paragraaf 3.3 Uitvoeringsregeling Meststoffenwet). Gelijkwaardigheidsonderzoek wordt gedaan door de monsters, die gebruikt zijn voor het bepalen van de herhaalbaarheid van de referentiemethode, ook te analyseren met de eigen methode.

Het voorliggende rapport beschrijft de resultaten van een gelijkwaardigheidsonderzoek voor de chemische analyse van vaste mest, waarin de resultaten van NIRS-analyse zijn vergeleken met die van de referentiemethoden. De nadruk in het onderzoek heeft gelegen bij de analyse van stikstof (N) en fosfor (P), omdat deze nutriënten het belangrijkste zijn voor de landbouw en voor de mestwetgeving.

1.2 Belang van de analyse van mest en meststoffen

Stikstof (N) en fosfor (P) zijn essentiële nutriënten (elementen) voor de groei en ontwikkeling van plant, dier en mens. Onder natuurlijke omstandigheden wordt de groei en ontwikkeling van planten vaak beperkt door gebrek aan N en P, en daarom worden N- en P-houdende meststoffen toegediend aan de bodem. Overmaat aan N en P leidt echter tot verlies aan gewaskwaliteit en tot verliezen van N en P naar atmosfeer, grondwater en oppervlaktewater, waardoor de gezondheid van mens, dier en ecosysteem wordt bedreigd. Nutriënten, en N en P in het bijzonder, moeten in de juiste hoeveelheden worden toegediend, en daarvoor zijn onder andere nauwkeurige analyses van mest en meststoffen nodig.

Mestanalyses zijn ook nodig voor het opstellen van de balans van aanvoer en afvoer van N en P op een landbouwbedrijf. De Meststoffenwet regelt via de gebruiksnormen voor dierlijke mest, stikstof en fosfor de aanvoer van N en P op het land. Veehouderijbedrijven moeten mest van het bedrijf afvoeren als meer mest wordt geproduceerd dan op het eigen land kan worden toegediend. Een juiste analyse van de samenstelling van de mest is zowel belangrijk voor de bepaling van de bemesting van het land als voor de afvoer van het teveel aan geproduceerde mest. Een nauwkeurige analyse van de mest vergroot ook de acceptatie van dierlijke mest in het buitenland, en vergemakkelijkt daarmee de export van mest naar het buitenland (in 2016 circa 25% van de totale mestproductie).

Een nauwkeurige analyse van dierlijke mest en andere organische meststoffen wordt ook gevraagd door de Europese wetgeving voor meststoffen (CEP, 2016).

1.3 Doelstelling van onderhavige studie

Het is toegestaan binnen Bijlage H (AP05) van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet (UMW, 2005) om in plaats van de referentiemethode een huismethode te gebruiken voor de analyse van mest en meststoffen. Het laboratorium moet dan via gelijkwaardigheidsonderzoek aantonen dat de gebruikte huismethode vergelijkbare of betere resultaten geeft dan de referentiemethode. De referentiemethode is in dit geval een nat-chemische bepaling van N en P.

Een aantal toepassingen van NIRS voor de chemische analyse van dierlijke mest zijn gepubliceerd. Voorbeelden betreffen de studies naar nutriënten en zware metalen in dunne dierlijke mest (Sørensen *et al.*, 2007; 2015). De nauwkeurigheid van de analyseresultaten van dunne mest, geanalyseerd via NIRS, laten soms te wensen over.

Het doel van de onderhavige studie is om via een gelijkwaardigheidsonderzoek na te gaan of de resultaten van de analyse van vaste mest via NIRS vergelijkbaar zijn met die verkregen via de geëigende referentiemethoden. Daartoe zijn vele duizenden monsters vaste mest verzameld in Nederland en via standaardprocedures gedroogd, gemengd en geanalyseerd door Eurofins-Agro in Wageningen. Deze analyseresultaten zijn beschikbaar gesteld en in onderhavige studie statistisch bewerkt.

2 Materiaal en methoden

2.1 Voorgeschreven methoden

2.1.1 Meststoffenwet

Dierlijke mest dient volgens de Meststoffenwet volgens bepaalde procedures geanalyseerd te worden, om de aanvoer en afvoer van N en P van bedrijven te kunnen verantwoorden. Een laboratorium dient hiervoor geaccrediteerd te zijn door de Raad van Accreditatie (RvA), en erkend te zijn door RVO.nl. De laboratoria dienen aantoonbaar te kunnen voldoen aan de accreditatienormen in Bijlage H (AP05) van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet.

Voor dierlijke mest zijn een aantal NEN-normen voorgeschreven als referentiemethoden: NEN 7430, 7431, 7433, 7435, 7437.

Om zuiveringsslib, compost en overige organische meststoffen te analyseren moeten laboratoria voldoen aan NEN-EN-ISO/IEC 17025, en ook geaccrediteerd zijn bij RvA. De wettelijk benodigde parameters betreffen hier N en P, zware metalen en arseen. Hoewel in de dataset 6 compostmonsters waren opgenomen, was het onderhavige onderzoek niet gericht op de analyse van zware metalen en arseen in zuiveringsslib, compost en overige organische meststoffen.

2.1.2 EU

De analyse van N en P in dierlijke mest is op dit moment niet een onderdeel van EU-wetgeving. In relatie tot de revisie van de EU-meststoffenverordening en in het bijzonder het "Pakket circulaire economie" (COM(2016) 157 van 17 maart 2016) zijn voorschriften voorgesteld voor meststoffen met EU-markering. Dierlijke mest kan in de toekomst onderworpen worden aan verschillende verplichte analyses t.b.v. de marketing/etikettering.

Gedroogde vormen van dierlijke mest zouden kunnen vallen onder productfunctiecategorie 1 "organische meststof" (PFC 1A) waarbij, afhankelijk van de gehalten, het etiket gegevens moet bevatten over de gehalten aan stikstof, fosfor en kalium, en een verklaring over een bepaald minimum koolstofgehalte. Daarnaast dient het product te voldoen aan bepaalde normen ten aanzien van zware metalen, en bacteriën. Andere vormen van dierlijke mest zouden kunnen vallen onder productfunctiecategorie 3: organische bodemverbeteraar. Het product dient dan ook een verklaring te hebben over een bepaald minimum koolstofgehalte, en dient te voldoen aan bepaalde normen ten aanzien van zware metalen en bacteriën.

2.2 Toegepaste analysemethoden

2.2.1 Referentiemethoden

De gehalten aan N en P in mest zijn bepaald via gangbare referentiemethoden (autoanalyser spectrofotometrie, conform AP05), na voorbehandeling conform NEN 7430 en 7431 en ontsluiting conform NEN 7433 en analyse destruaat gelijkwaardig aan NEN 7434 (stikstof) en NEN 7435 (fosfor) (scope Eurofins Wageningen bij RvA).

In aanvulling op het zogenoemde AP05-onderzoek zijn de volgende parameters bepaald : kalium (code KAL8), magnesium (code MGN10), natrium (eigen methode, meting gelijkwaardig aan NEN 6966; code CFA8), ammoniak (DA spectrofotometrie; code AMM5), organische stof (analysevoorschrift VAS1; code OS) en droge stof (analysevoorschrift VAS1; code DMN1).

2.2.2 NIRS

Bepaald zijn de gehalten aan ammoniak (code AMN10), stikstof (code NTN10), fosfor (code PTN10), kalium (code KLN10), magnesium (code MGN10), en organische stof (code OSN10). Alle NIR spectra zijn bepaald met een FT-NIR analyzer van Q-Interline met Quant software bij een resolutie van 16 cm^{-1} en 50 scans per spectrum in een bereik van $3750\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$.

2.3 Statistische analysemethoden

Er zijn drie statistische analysemethoden toegepast in het onderhavige gelijkwaardigheidsonderzoek:

1. Uitvoeringsregeling Meststoffenwet, Bijlage H, paragraaf 3.3: herhaalbaarheid huismethode \leq herhaalbaarheid referentiemethode, en de mediaan van de relatieve verschillen tussen de huis- en referentiemethode $< 2,5\%$.
2. NEN-EN-ISO 12099: het systematische verschil ("bias") tussen de NIRS- en referentiemethode wordt getoetst, en de ruis (SEP "standard error of prediction") in de NIRS methode wordt getoetst. Daarnaast wordt vaak de helling van een eenvoudige lineaire regressie tussen de NIRS- en de referentiemethode gepresenteerd. De helling wordt getoetst, en dient niet significant af te wijken van de waarde 1.
3. De methoden die gebruikelijk worden in wetenschappelijke literatuur: r^2 van de relatie tussen de NIRS data en de referentiemethode (verklaarde variantie) en RPD (*ratio of prediction to deviation*).

Methode 1. Uitvoeringsregeling Meststoffenwet

De Nederlandse overheid geeft de criteria voor de toepassing van een huismethode (Figuur 2.1). De herhaalbaarheid van de huismethode (lees hier de NIRS methode) moet vergelijkbaar of beter zijn dan de referentiemethode.

Daarnaast dient te worden aangetoond dat de verschillen tussen de huismethode en de referentiemethode binnen acceptabele grenzen liggen. Hiervoor dient het relatieve verschil te worden berekend. De mediaan van het verschil dient kleiner te zijn dan $2,5\%$ (Figuur 2.1).

De referentiemethode dient gevalideerd te zijn. De Nederlandse Meststoffenwet (Uitvoeringsregeling Meststoffenwet, Bijlage H paragraaf 3.2) geeft aan dat de herhaalbaarheid van de referentiemethode bepaald moet worden aan de hand van duplometingen van minimaal 200 monsters, waarvan de analyseresultaten boven de rapportagegrens liggen (Figuur 2.2 en Figuur 2.3).

§ 3.3. Gelijkwaardigheidsonderzoek van een huismethode

Het is toegestaan binnen AP05 om in plaats van de referentiemethode een huismethode te gebruiken. Het laboratorium moet dan via een gelijkwaardigheidsonderzoek aantonen dat de gebruikte huismethode vergelijkbare of betere resultaten geeft dan de referentiemethode.

Ten eerste dient aangetoond te worden dat de herhaalbaarheid van de huismethode gelijk of beter is dan de in hoofdstuk 6 vermelde herhaalbaarheid voor de betreffende verrichting. Hiervoor dient de in § 3.2 beschreven procedure te worden gebruikt.

Daarnaast dient aangetoond te worden dat de verschillen tussen de huismethode en de referentiemethode binnen acceptabele grenzen liggen. Hiervoor dienen de monsters die zijn gebruikt voor het bepalen van de herhaalbaarheid van de huismethode tevens met de referentiemethode te worden gemeten in duplo.

De resultaten van de duplobepalingen dienen te worden gemiddeld. Vervolgens wordt van beide bepalingen (huismethode en referentiemethode) het relatieve verschil berekend door het resultaat van de huismethode af te trekken van het resultaat van de referentiemethode en dit verschil te delen door het resultaat zoals verkregen met de referentiemethode en dit te vermenigvuldigen met 100%.

Tot slot wordt de mediane waarde van deze relatieve verschillen bepaald zonder een onderscheid te maken tussen de twee concentratieniveaus. De mediaan van deze verschillen dient voor stikstof en fosfor kleiner te zijn dan 2.5%. Bij het uitvoeren van de bepalingen mogen de meetresultaten op generlei wijze voor systematische verschillen gecorrigeerd worden.

Figuur 2.1 Gelijkwaardigheidsonderzoek van een huismethode volgens paragraaf 3.3 van Bijlage H in de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet.

$$SD_{duplo} = \sqrt{\frac{\sum_i^{Nc} (x_{2,i} - x_{1,i})^2}{2Nc}}$$

Waarbij $x_{2,i}$ en $x_{1,i}$ het i -de duplopaar voorstellen en Nc het aantal monsters betreft binnen het betreffende concentratieniveau. Vervolgens wordt de herhaalbaarheid (s_r) berekend met:

$$s_r = 2SD_{duplo} \sqrt{2}$$

Figuur 2.2 Definitie van herhaalbaarheid in paragraaf 3.2 van Bijlage H (AP05) in de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet.

Element	Concentratieniveau	Herhaalbaarheid
Stikstof	0,00-2,50 g/kg	0,10 g/kg
	>2,50 g/kg	4%
Fosfor	0,00-0,50 g/kg	0,03 g/kg
	0,50 g/kg	6%

Figuur 2.3 Criteria voor herhaalbaarheid uit paragraaf 6.1 van Bijlage H (AP05) in de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet.

Methode 2. NEN-EN-ISO 12099

Stap a. Kalibratie: de kalibratie data zijn de data waarop de NIRS methode is ingesteld. In dit geval geeft de standaard error van de kalibratie (SEC, *standard error of calibration*) het gemiddelde verschil tussen de NIRS voorspelling en de referentiemethode (C.3.3 in NEN-EN-ISO 2010).

Stap b. Validatie: de validatie data zijn onafhankelijk van de kalibratiedata, en hiermee wordt de kalibratie gecontroleerd. In dit geval wordt de gelijkwaardigheid van de NIRS-methode (huismethode) met de referentiemethode aangetoond. Het systematische verschil (\bar{e}) (in NEN-EN-ISO 12099: "bias") tussen de NIRS voorspelling (\hat{y}) en de referentiemethode (\bar{y}) is idealiter nul, en wordt getoetst met de t-toets zoals beschreven in NEN-EN-ISO 12099 (NEN, 2010).

De RMSEP ("*root mean square error of prediction*") bestaat uit een random error, een systematisch verschil ("bias") en een error in de referentiemethode, en kan daarom niet direct worden getoetst. Daarom is de nauwkeurigheid van de NIRS-methode (SEP "standard error of prediction") berekend, na correctie voor het systematische verschil (\bar{e}), volgens formule 8 in NEN-EN-ISO 12099.

Als toetsing wordt de standaarddeviatie van SEP (de nauwkeurigheid van de NIR methode (s_{SEP})) vergeleken met de standaard error van de huismethode (s_{SEC}). De toetsing is afhankelijk van het aantal monsters in de validatie en het aantal monsters in de kalibratie. Bij heel veel validatie- en kalibratiemonsters (>1000), zoals in dit onderzoek, dient de standaarddeviatie van de NIRS-methode (s_{SEP}) gelijk of kleiner te zijn dan de standaarddeviatie van de huismethode.

De helling (β "slope") van de lineaire regressievergelijking van de NIRS-analyseresultaten (als x-waarden; NEN-EN-ISO 12099) en de analyseresultaten van de referentiemethode (als y-waarden) wordt ook vaak berekend, maar deze wordt als zodanig niet in gelijkwaardigheid onderzoek beoordeeld.

Methode 3. Correlatiecoëfficiënt en ratio of prediction to deviation

Om de resultaten van verschillende validaties in NIR studies te vergelijken wordt vaak gekeken naar de correlatiecoëfficiënt (r^2) en de ratio of prediction to deviation (RPD). De RPD is de ratio van standard error in de NIRS voorspelling, en de standaard deviatie van de referentie-waarden in de validation gegeven. Een $r^2 > 0,95$ en een RPD >4 wordt vaak als 'excellent' beoordeeld maar voor dierlijke mest zijn dergelijke waarden nog niet vastgesteld (Chen et al., 2013).

2.4 Berekeningen

Berekeningen zijn uitgevoerd met Genstat 18th edition (VSN Int. Ltd). Berekend zijn de lineaire regressie tussen de resultaten van de referentiemethoden en die van de NIRS: de helling (*slope*) en intercept met bijbehorende betrouwbaarheidsintervallen. Verder is de t-test voor de bias uitgevoerd.

3 Resultaat

3.1 Methode 1: Uitvoeringsregeling Meststoffenwet

Geanalyseerd zijn verschillende dierlijke vaste meststoffen (zie Tabel 1). Het betreft voornamelijk de vaste mestmonsters van rundvee, kippen, vleeskuikens en parelhoenders, en varkens. De geanalyseerde parameters voor de kalibratie staan in Bijlage 1. Het totaal aantal analyses per type mest, of per mestcode is gegeven in respectievelijk Bijlage 2 en Bijlage 3. Alleen van totaal N en totaal P zijn validatiegegevens beschikbaar gesteld.

Tabel 3.1 Typen en aantallen mestmonsters gebruikt voor de kalibratie van de bepaling van N en P via NIRS. De mestmonsters zijn gerubriceerd op alfabet.

Type mest	Aantal monsters	Type mest	Aantal monsters
Cavia	4	Paardenmest	323
Champost	484	Pony's	3
Compost	6	Rundvee	1976
Eenden	35	Schapen	35
Geiten	392	Struisvogels, emoës en nandoes	1
Kalkoenen	4	Varkens	558
Kippen	1798	Vleeskuikens en parelhoenders	871
Konijnen	11	Waterbuffels	4
Nertsen	11	onbekend	13
Overige mestsoorten	426		
Eindtotaal	6956		

Tabel 3.2a Resultaten herhaalbaarheidsanalyse referentiemethoden. Monsters zijn in duplo bepaald (s_r is gedefinieerd in figuur 2.2) *.

Kenmerken	N	P	K	Mg	org.stof
Minimum (g/kg)***	1.6	0.29	0.21	0,45	43
Maximum (g/kg)	107	77	57	20	738
Gemiddelde (g/kg)	28	11	18	6,2	326
Standaarddeviatie	11	6.5	7.5	3	185
aantal monsters	6955	6955	6867	310	329
<i>Volgens paragraaf 3.2 AP05</i>					
SD _{duplo}	0,72	0,279	0,62	**	**
S _r	2,0	0,79	1,8		
S _r / gemiddelde x 100%	7,2%	7,4%	9,6%		

* Statistische kenmerken op basis van eerste twee analyses, en niet op basis van triplo of meer metingen. Dezelfde monsters zijn gebruikt voor de kalibratie van de NIRS-methode.

** geen herhalingen beschikbaar gesteld

*** Vrijwel alle N en P gehalten liggen in het hoge concentratieniveau van Figuur 2.3 (behalve 3 N en 2 P analyses van de in totaal 6955 analyses).

De herhaalbaarheid (S_r /gemiddelde *100%) dient volgens Bijlage H (AP05) paragraaf 6.1 van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet maximaal 4% en 6% te zijn bij respectievelijk stikstof en fosfor (Figuur 2.3). De herhaalbaarheid van de eerste duplo-bepaling van stikstof is 7,2% (Tabel 3.2), en de herhaalbaarheid van de eerste duplo-bepaling van fosfor is 7,4%; de herhaalbaarheid van de eerste-duplo-bepalingen voldoen dus niet aan AP05¹. Voor kalium, en andere parameters zijn geen eisen opgenomen in de meststoffenwet.

¹ Zie Bijlage 6.

Volgens de tweede alinea van paragraaf 3.3 in bijlage H van de Uitvoeringsregeling (zie Figuur 2.1) dient de herhaalbaarheid van de NIRS-metingen beter of gelijk te zijn aan de referentiemethode. Er zijn duplo NIRS-analyses van N, P, K, Mg en organische stof gedaan bij 200 monsters (zie Tabel 3.2b). De samenstelling van de monsters wijkt niet af van de mestmonsters in Tabel 3.2a.

Tabel 3.2b Resultaten herhaalbaarheidsanalyse NIRS methode. Monsters zijn in duplo bepaald.

Kenmerken	N	P	K	Mg	org.stof
Minimum (g/kg)	7,5	1,2	0,1	0,5	82,1
Maximum (g/kg)	46	34	54	21	743
Gemiddelde (g/kg)	29	12	19	8	331
Standaarddeviatie	9,2	6,2	8,2	3,6	152
aantal monsters	200	200	200	200	200
<i>Volgens paragraaf 3.2 AP05</i>					
SD _{duplo} NIR	0,4	0,3	0,4	0,1	8,3
S _r NIR	1.2	0,9	1,2	0,4	23,4
S _r NIR/ gemiddelde x 100%	4.3%	7,2%	6,6%	5,3%	7,1%

*geen analyses beschikbaar gesteld

De herhaalbaarheid (s_r NIR / gemiddelde x100%) van NIRS bepaling is gegeven in Tabel 3.2b. In Tabel 3.2a en 3.2b is te zien dat de herhaalbaarheid van de NIRS-methode beter is dan van de referentiemethode. Conform de AP05 afspraken is de herhaalbaarheid van de NIRS metingen dus beter of gelijk aan de referentiemethode.

Tabel 3.3 Resultaten van de validatie van de analyse van vaste mestmonsters via NIRS.

De resultaten van de referentiemethoden zijn weergegeven en de verschillen tussen de referentiemethoden en NIRS-methode.

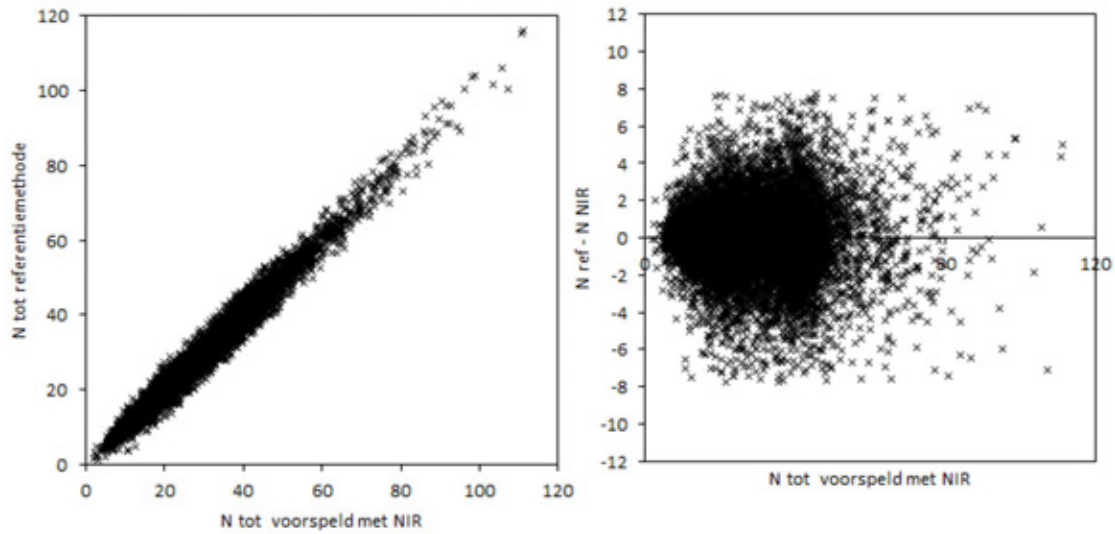
Parameters	N ref	P ref g/kg	K ref g/kg	Mg ref g/kg	org stof g/kg
Minimum (g/kg)	1,19	0,24	0,74	0,4	6
Maximum (g/kg)	116,1	114,8	57,7	19,7	348
Gemiddeld (g/kg)	28,76	10,40	18,4	6,0	888
Standaarddeviatie	13,2	6,8	7,6	2,6	190
Aantal monsters	12644	12688	1117	961	821
Gemiddeld verschil (%)	-0,6	-3	-0,3	-4,8	-4,3
mediaan verschil (%)	0,2	-0,7	1,1	0,3	0,4

De gemiddelde gehalten in de validatiemonsters wijken nauwelijks af van de gehalten in de kalibratiemonsters (Tabel 3.3). In Figuur 3.1 zijn de resultaten voor de validatie van stikstofbepalingen via NIRS weergegeven, en in Figuur 3.2 die voor de validatie van fosforbepalingen. Het verschil tussen de resultaten van de NIRS-methode en die van de referentiemethode is niet afhankelijk van de gehalten in de mest. Er worden daarom geen apart bereiken onderscheiden. In Figuren 3.3, 3.4 en 3.5 zijn de resultaten voor de validatie van kalium, magnesium en organische stof in vaste mest weergegeven. Ook bij deze parameters lijkt het verschil niet gerelateerd aan het gehalte.

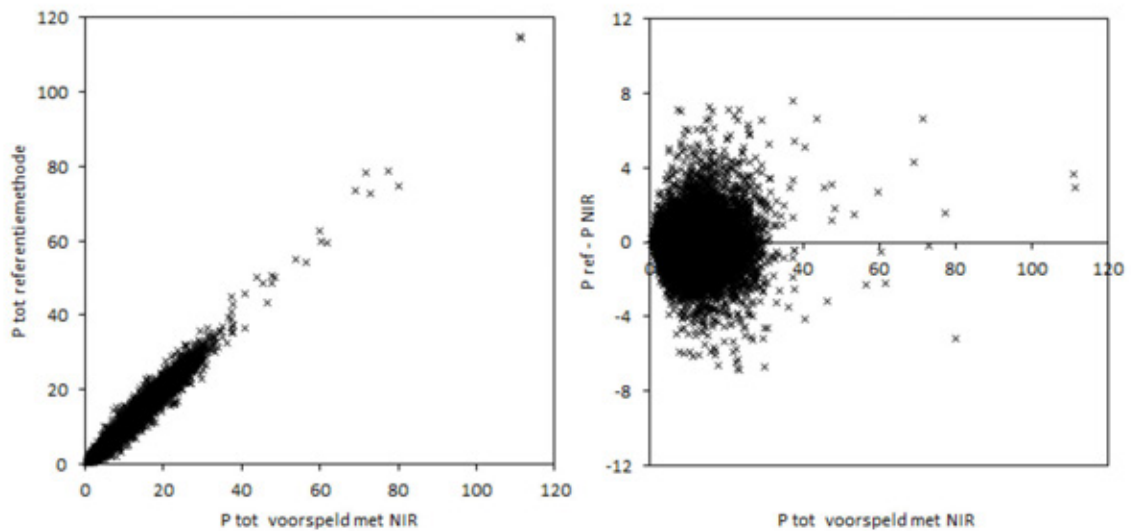
Voor stikstof is het relatieve verschil tussen de resultaten van 12644 referentiemetingen en NIRS-metingen gemiddeld -0,6% en de mediaan van de verschillen is 0,2%. De mediaan is daarmee kleiner dan de 2,5% die vereist is volgens paragraaf 3.3 van bijlage H (AP05) van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet.

Voor fosfor is het relatieve verschil tussen de resultaten van 12688 referentiemetingen en NIRS-metingen gemiddeld -3% en de mediaan van de verschillen is -0,7%. De mediaan is daarmee kleiner dan de 2,5% (of -2,5%) die vereist is volgens paragraaf 3.3 van van bijlage H (AP05) van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet.

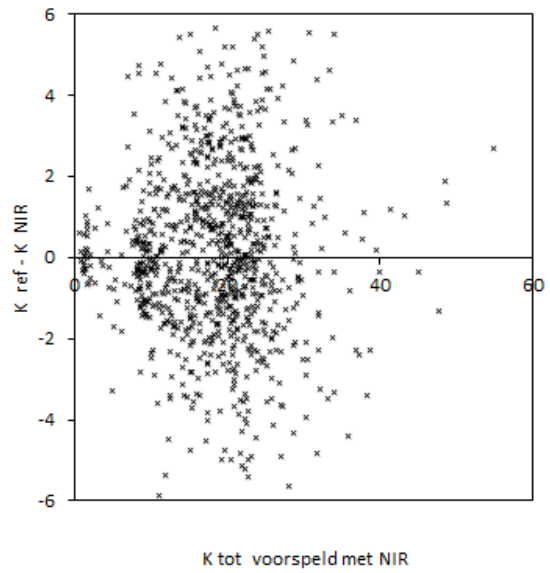
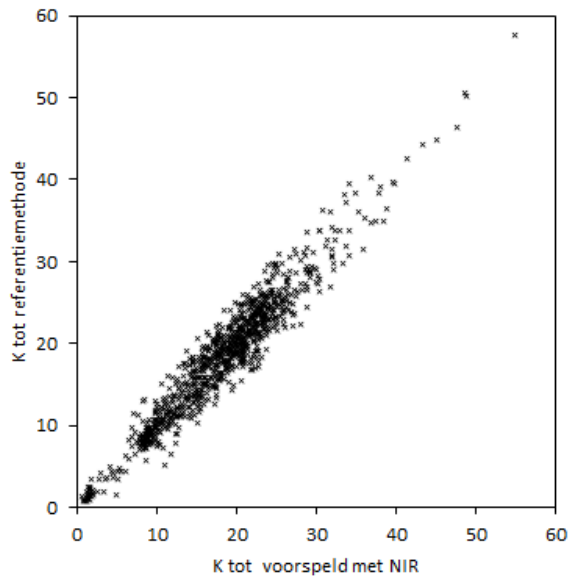
Er worden geen eisen gesteld aan de K, Mg en organische stofmetingen in de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet. De mediaan van het relatieve verschil van de referentie- en NIRS-metingen is steeds kleiner dan 2,5% (zie Tabel 3.3).



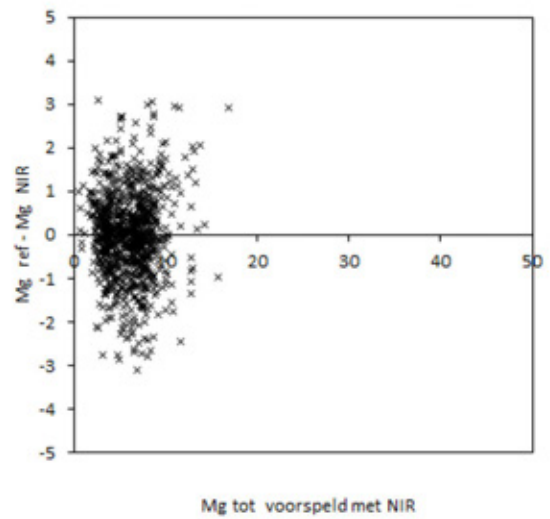
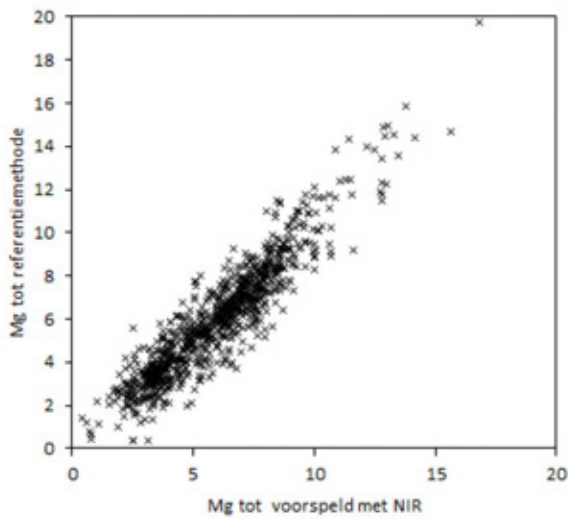
Figuur 3.1a Scatter plot voor validatie stikstof (Ntot). **3.1b** Verschil.



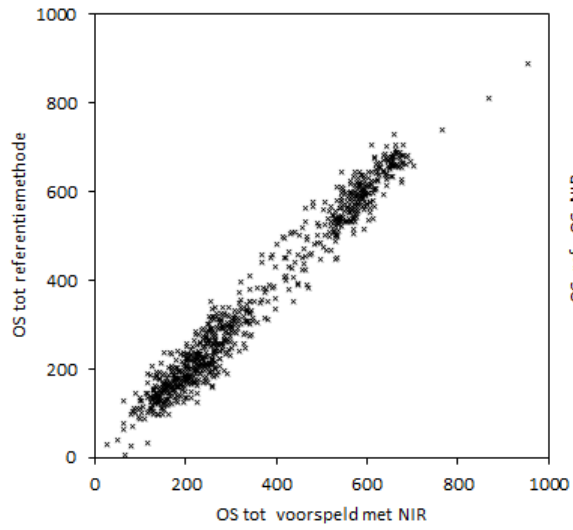
Figuur 3.2a Scatter plot voor validatie fosfor (P tot). **3.2b** Verschil.



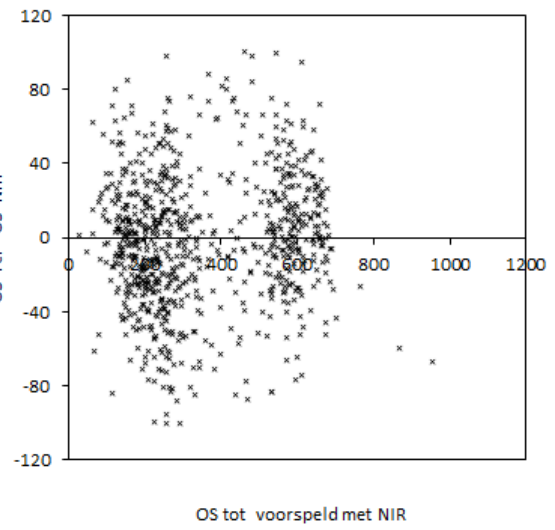
Figuur 3.3a Scatter plot voor validatie kalium (K tot.) **3.3b** Verschil.



Figuur 3.4a Scatter plot voor validatie magnesium (Mg tot.) **3.4b** Verschil.



Figuur 3.5a Scatter plot voor validatie organische stof (OS tot).



3.5b Verschil.

3.2 Methode 2: NEN-EN-ISO 12099

Stap a. Kalibratie.

De standaard error van de kalibratie (s_{SEC} ; *standard error of calibration*) geeft het gemiddelde verschil tussen de voorspelde en de referentiemethode (C.3.3 in NEN-EN-ISO 2010).

Tabel 3.4 Verschillen tussen de analyseresultaten van de NIRS-methode en de referentiemethoden bij de kalibratie van de NIRS-methode, volgens NEN-EN-ISO 12099 (g /kg vers gewicht).

Kenmerken	N	P	K	Mg	org stof
gemiddeld verschil tussen NIR en referentiemethode	-0,20	0,11	-0,41	-0,31	0,79
s_{SEC} standaarddeviatie NIR-referentiemethode	2,2	1,5	2,4	1,3	54

De standaarddeviatie van het verschil tijdens de kalibratie (s_{sec}) wordt vergeleken met de standaarddeviatie van het verschil bij de validatie.

Stap b. Validatie.

De gelijkwaardigheid van de NIRS-methode met de referentiemethode wordt op verschillende manieren bepaald: 1) standaarddeviatie van het verschil tijdens de validatie (s_{SEP})(gecorrigeerd voor de bias), 2) het systematisch verschil (bias), en 3) de helling.

Tabel 3.5 Kenmerken van de validatieanalyse van de NIRS-methode t.o.v. de referentiemethoden, volgens NEN-EN-ISO 12099 (g /kg vers gewicht).

Kenmerken	N	P	K	Mg	org. Stof
aantal monsters	12644	12688	1117	961	821
Gemiddelde verschil NIR en referentiemethode (bias)	0,024	-0,040**	0,24**	0,016	-1,37
Variantie	3,92	1,52	4,48	0,94	1267
s_{RMSEP} standaarddeviatie van verschil	1,98	1,23	2,12	0,97	35,6
s_{SEP} standaarddeviatie verschil gecorrigeerd voor bias	1,98	1,23	2,12	0,97	35,6
β , helling lineaire regressie #	1,00	0,96***	1,00	1,02	1,02
r^2 verklaarde variantie	0,98	0,97	0,92	0,86	0,97

$X_{ref} = \beta X_{NIR} + \alpha$.

**wijkt significant af van 0 (95% betrouwbaarheidsinterval)

*** wijkt significant af van 1 (95% betrouwbaarheidsinterval)

Re 1) Standaarddeviatie van het verschil

De nauwkeurigheid van de NIRS-methode (s_{SEP}) is vergeleken met de standaard error van de referentiemethode (s_{SEC}). Bij heel veel validatie- en kalibratiemonsters (>1000), zoals in dit onderzoek, dient de standaarddeviatie van de NIRS-methode (s_{SEP}) gelijk of kleiner te zijn dan de de standaarddeviatie van de referentiemethode.

Voor totaal stikstof is $s_{SEP} < s_{SEC}$ ($s_{SEP} = 1,98$ en $s_{SEC} = 2,18$), en is de variatie tijdens de validatie dus kleiner dan bij de kalibratie, en wordt het model goed bevonden. Voor totaal fosfor is $s_{SEP} < s_{SEC}$ (zie $s_{SEP} = 1,23$ en $s_{SEC} = 1,5$ in resp. Tabellen 3.4 en 3.5), en is de variatie tijdens de validatie ook kleiner dan bij de kalibratie, en wordt het model goed bevonden. Ook voor totaal kalium is $s_{SEP} < s_{SEC}$ ($s_{SEP} = 2,12$ en $s_{SEC} = 2,4$), magnesium ($s_{SEP} = 0,97$ en $s_{SEC} = 1,3$), en organische stof ($s_{SEP} = 35,6$ en $s_{SEC} = 54$) is de variatie tijdens de validatie dus groter dan bij de kalibratie, en worden de modellen voldoende goed bevonden.

Re 2) Systematisch verschil (bias)

Voor stikstof is het gemiddelde verschil tussen de resultaten van de NIRS-methode en die van de referentiemethode 0,024 (zie Tabel 3.5). Het verschil wijkt niet significant af van nul. Er is dus

geen systematisch verschil (*bias*). Ook bij magnesium en organische stof wijkt het verschil niet significant af van nul, en is er dus geen systematisch verschil (*bias*).

Voor fosfor is het gemiddelde verschil tussen de resultaten van de NIRS-methode en die van de referentiemethode -0,040. Het 95% betrouwbaarheidsinterval voor dit gemiddelde verschil is -0,06 tot -0,01; de conclusie is dat het verschil significant afwijkt van nul. Er is dus een klein systematisch verschil (*bias*).

Voor kalium is het gemiddelde verschil tussen de resultaten van de NIRS-methode en die van de referentiemethode 0,24. Het 95% betrouwbaarheidsinterval voor dit gemiddelde verschil is 0,11 tot 0,36; de conclusie is dat het verschil significant afwijkt van nul. Er is dus een systematisch verschil (*bias*).

Re 3) Helling van de regressielijn

De helling van de lineaire regressielijn voor fosfor wordt bepaald via: $P_{ref} = \beta P_{NIR} + \alpha$. Voor fosfor is $\beta = 0,958$. Het 95% betrouwbaarheidsinterval voor de berekende helling is 0,955 tot 0,961; de conclusie is dat de helling significant afwijkt van 1. Dit suggereert dat er ruimte is voor verbetering van het model om P met NIRS te voorspellen.

Voor N, K, Mg en organische stof wijken de hellingen van de lineaire regressielijnen tussen de resultaten van de referentiemethode en die van NIRS niet significant af van 1. Dit suggereert dat voor N, K, Mg en organische stof de NIRS-methode vergelijkbaar is aan de referentiemethoden (zie Tabel 3.5).

3.3 Methode 3: correlatiecoëfficiënt en ratio of prediction to deviation

In de wetenschappelijke literatuur wordt de beoordeling van de NIRS-methoden meestal gedaan op basis van de RPD (*ratio of prediction to deviation*), de ratio tussen de standaarddeviatie van de referentiewaarden bij de validatie en de SEP (*standard error of prediction*). Een RPD van 3 of hoger wordt vaak aangehouden bij geschikte matrices voor NIRS (Chen et al., 2013).

Voor de analyse van de vaste mest in onderhavig onderzoek zijn de standaarddeviaties van de bepalingen van stikstof, fosfor, kalium, magnesium en organische stof gegeven in Tabel 3.2 en de standard error of prediction (SEP) in Tabel 3.5. De ratio of prediction to deviation (RPD) is weergegeven in Tabel 3.6.

Tabel 3.6 Verklaarde variantie (r^2) en RPD bij de validatie van de NIRS-methode voor vaste mest (deze studie) en zoals gevonden in de recente wetenschappelijke literatuur (Chen et al 2013).

Parameter	N	P	K	Mg	org. Stof	bron
r^2	0,98	0,97	0,92	0,86	0,97	deze studie
RPD	6,6	5,5	3,6	2,7	5,3	
aantal studies*	20	19	19	10	8	Chen et al 2013
r^2	0,75-0,97	0,34-0,99	0,57-0,9	0,54-0,87	0,57-0,90	
RPD	2,0-6,9	1,7-4,8	1,1-4,7	1,2-2,7	1,5-3,0	

De RPD's bij stikstof, fosfor en organische stof zijn hoger dan 5. De RPD voor kalium is hoger dan 3. De RPD bij magnesium is lager dan 3 (Tabel 3.6). De correlatiecoëfficiënt (r^2) was hoog voor stikstof, fosfor en organische stof, iets minder voor kalium en nog iets minder voor magnesium. Dit suggereert dat NIRS een geschikte methode is voor de bepaling van stikstof, fosfor en organische stof in vaste mest, maar minder nauwkeurig is voor de bepaling van kalium en magnesium.

De verklaarde variantie (r^2) en de RPD gerealiseerd in onderhavig onderzoek zijn even goed of beter dan die verkregen in andere studies. Dat is mogelijk omdat het literatuuroverzicht naast steekvaste dierlijke mest ook dunne dierlijke mest betreft. In de review van Chen et al (2013) scoren vaste mesten echter niet opvallend beter dan dunne mesten.

3.4 Perspectief voor andere methoden

De review van Chen et al. (2013) geeft een goed overzicht van de onderzoeken naar de toepassing van NIRS voor de analyse van dierlijke mest. In Tabel 3.7 worden een aantal andere niet-destructieve methoden beschreven die gebruikt zijn voor de analyse van dierlijke mest, of mogelijk te gebruiken zijn.

Tabel 3.7 Snelle analysemethoden voor de bepaling van nutriënten in mest die momenteel worden getest en zijn beschreven in de recente literatuur.

Methode	nutriënten	matrix	voordeel	status	referentie
NMR	N, P, K	dunne mest	mobiel	vergelijking met referentiemethoden is goed	(Sørensen <i>et al.</i> , 2015)
colorimetrie	N, P, K		chip-level, mobiel	eerste exemplaar is gemaakt	(Liu <i>et al.</i> , 2016)
XRF	diverse	compost	mobiel	vochtgehalte < 20%	(McWhirt <i>et al.</i> , 2012)

Portable XRF lijkt alleen een geschikte methode te zijn bij relatief droge monsters (< 20% water). De detectiegrens voor fosfor is relatief hoog (>500 mg/kg) (McWhirt *et al.*, 2012). Interessant is de toepassing van NMR voor de bepaling van N, P en K in dunne mest (Sørensen *et al.*, 2015).

Opvallend is dat bepaalde niet-destructieve spectroscopiemethoden, die bij biochar en bodem (Jahn *et al.*, 2006; Linker *et al.*, 2006; Choe *et al.*, 2010) zijn getest, zoals PAS², DRIFTS, ATR-FTIR en Raman, niet bij dierlijke mest zijn getoetst. Reviews over toepassingen van non-destructieve technieken noemen veel toepassingen voor bodem maar nauwelijks voor mest (e.g., Gredilla *et al.*, 2016).

² PAS: photoacoustic spectroscopy, DRIFTS: Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, ATR: attenuated total reflectance.

4 Discussie en conclusie

Het voordeel van NIRS boven de klassieke meting is de snelheid en het niet-destructieve karakter van de bepaling van zowel N, P, K, Mg en organische stof in mest (en gewas en bodem). De NIRS-methode is volgens de Meststoffenwet toegestaan voor de bepaling van N en P in dierlijke mest, mits via gelijkwaardigheidsonderzoek kan worden aangetoond dat de NIRS-methode vergelijkbare of betere resultaten geeft dan de referentiemethoden. Het is dus ook belangrijk om de prestaties van de referentiemethoden in kaart te brengen. Bij toepassing van NIRS voor de wettelijk verplichte N en P analyse kan het ook eenvoudig data leveren voor K, Mg en organische stof en daarmee meerwaarde geven voor de landbouwpraktijk.

De herhaalbaarheid van een nieuwe (andere) methode dient beter of gelijk te zijn aan die van de referentiemethoden. Bovendien dient de herhaalbaarheid volgens paragraaf 6.1 van Bijlage H van de Uitvoeringsregeling 4% of lager te zijn bij N en 6% bij P. In het onderhavig onderzoek is de herhaalbaarheid van de NIRS-methode en de referentiemethode voor stikstof resp. 4,3% en 7,2%, en voor fosfor resp. 7,2% en 7,4%. Op dit moment voldoet de herhaalbaarheid van de eerste duplo-bepalingen dus niet aan de vereiste herhaalbaarheid, voor zowel stikstof als fosfor. Er zijn aanvullende duplo-bepalingen nodig, volgens de Meststoffenwet, als de herhaalbaarheid van de eerste duplo-bepalingen onvoldoende is (bijlage 6). De herhaalbaarheid van de NIRS methode is beter dan die van de referentiemethode voor zowel stikstof als fosfor.

In de validatiestap zijn de verschillen bepaald tussen de resultaten van de gepaarde metingen met NIRS en de referentiemethode. De mediaan van deze verschillen dient voor stikstof en fosfor kleiner te zijn dan 2,5% (paragraaf 3.3 bijlage H van Uitvoeringsregeling Meststoffenwet). De mediaan voor stikstof is 0,2% en 0,7% voor fosfor. Volgens de criteria van de Meststoffenwet levert de NIRS-methode dus analyseresultaten voor stikstof en fosfor op die vergelijkbaar zijn met (even betrouwbaar zijn als) die van de referentiemethoden

NEN-EN-ISO 12099 kan ook worden toegepast om te bepalen of resultaten van NIRS-analyses vergelijkbaar zijn met die van referentiemethoden. Beoordeeld wordt dan 1) de standaarddeviatie van het verschil tussen de metingen van de NIRS-methoden en die van de referentiemethoden tijdens de validatiestap, gecorrigeerd voor de systematische fout (de SEP), de 2) systematische fout (bias) en 3) de helling van de regressielijn in de validatie-stap. De SEP geeft de nauwkeurigheid van NIRS-analyses, en wordt vergeleken met de standaarddeviatie tijdens de kalibratie (SEC).

De systematische fout van de NIRS-methode is heel klein bij stikstof en fosfor, en niet significant. In de validatie-stap wijkt de helling van de regressielijn tussen NIRS-metingen en de referentiemetingen bij stikstof niet significant af van 1. De helling wijkt bij fosfor wel significant af van 1. Dit suggereert dan de kalibratie voor fosfor verbeterd kan worden. Bij stikstof en fosfor is de standaarddeviatie in de validatie-stap (de nauwkeurigheid) kleiner dan de standaarddeviatie in de kalibratie-stap. De NEN-EN-ISO geeft dus aan dat de NIRS-methode goed is voor de bepaling van stikstof en fosfaat maar dat de methode voor fosfor mogelijk verbeterd kan worden.

In de wetenschappelijke literatuur wordt de beoordeling van de NIRS-methode meestal gedaan op basis van de RPD (*ratio of prediction to deviation*). Een RPD van 3 of hoger wordt vaak aangehouden. De RPD's in het onderhavige onderzoek waren >5 voor stikstof, fosfor en organische stof. Voor kalium en magnesium waren de RPD's respectievelijk 3,6 en 2,7. De RPD's gevonden in de onderhavige studie waren relatief hoog in vergelijking tot die in andere studies.

Naast NIRS zijn ook andere technieken (b.v. röntgenstraling fluorescentie, XRF) in ontwikkeling om nutriënten in mest nauwkeurig en snel te analyseren. Het perspectief om NIRS in de toekomst te gaan gebruiken voor mestanalyses is deels dus afhankelijk van het perspectief van andere analysemethoden.

Literatuur

- CEP 2016. Circular Economy Package. Proposal for a REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL laying down rules on the making available on the market of CE marked fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009. Brussels 17.3.2016, COM(2016)final. 2016/0084 (COD) + Annexes 1 to 5. <http://ec.europa.eu/DocsRoom/documents/15946> (laatst bekeken op 1 maart 2017).
- Chen, L., Xing, L. & Han, L. 2013. Review of the application of near-infrared spectroscopy technology to determine the chemical composition of animal manure. *Journal of Environmental Quality*, **42**, 1015-1028.
- Choe, E., Van Der Meer, F., Rossiter, D., Van Der Salm, C. & Kim, K. W. 2010. An alternate method for fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic determination of soil nitrate using derivative analysis and sample treatments. *Water, Air, and Soil Pollution*, **206**, 129-137.
- Gredilla, A., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Elejoste, N., de Diego, A. & Madariaga, J. M. 2016. Non-destructive Spectroscopy combined with chemometrics as a tool for Green Chemical Analysis of environmental samples: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **76**, 30-39.
- Jahn, B. R., Linker, R., Upadhyaya, S. K., Shaviv, A., Slaughter, D. C. & Shmulevich, I. 2006. Mid-infrared Spectroscopic Determination of Soil Nitrate Content. *Biosystems Engineering*, **94**, 505-515.
- Linker, R., Weiner, M., Shmulevich, I. & Shaviv, A. 2006. Nitrate Determination in Soil Pastes using Attenuated Total Reflectance Mid-infrared Spectroscopy: Improved Accuracy via Soil Identification. *Biosystems Engineering*, **94**, 111-118.
- Liu, R. T., Tao, L. Q., Liu, B., Tian, X. G., Mohammad, M. A., Yang, Y. & Ren, T. L. 2016. A miniaturized on-chip colorimeter for detecting NPK elements. *Sensors (Switzerland)*, **16**.
- McWhirt, A., Weindorf, D. C. & Zhu, Y. 2012. Rapid analysis of elemental concentrations in compost via portable X-ray Fluorescence spectrometry. *Compost Science and Utilization*, **20**, 185-193.
- NEN 2010. *NEN-EN-ISO 12099 (en) Animal feeding stuffs, cereals and milled cereal products - Guidelines for the application of near infrared spectrometry (ISO 12099:2010, IDT)*, Nederlands Normalisatie-Instituut, Delft.
- Sørensen, L. K., Sørensen, P. & Birkmose, T. S. 2007. Application of reflectance near infrared spectroscopy for animal slurry analyses. *Soil Science Society of America Journal*, **71**, 1398-1405.
- Sørensen, M. K., Jensen, O., Bakharev, O. N., Nyord, T. & Nielsen, N. C. 2015. NPK NMR Sensor: Online Monitoring of Nitrogen, Phosphorus, and Potassium in Animal Slurry. *Analytical Chemistry*, **87**, 6446-6450.
- UMW 2005. *Regeling van de Minister van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit van 4 november 2005, nr. TRCJZ/2005/3295, houdende regels ter uitvoering van de Meststoffenwet (Uitvoeringsregeling Meststoffenwet) wetten.overheid.nl/BWBR0018989/ (laatst bekeken 27-3-2017).*

Bijlage 1 Analysemethoden en eenheden

code/ referentienr	indeling naar methode	onderzoeks-methode	eenheid	grootheid
DMN1	restvocht	VAS1	g kg ⁻¹	vochtgehalte
AMN10	NIR		g N kg ⁻¹	totaal ammoniumstikstof
AMM5	klassiek	AMM5	g N kg ⁻¹	totaal ammoniumstikstof
NTN10	NIR		g N kg ⁻¹	totaal stikstof
NTT8	klassiek	CFA8	g N kg ⁻¹	totaal stikstof
PTN10	NIR		g P kg ⁻¹	totaal fosfor
FOS8	klassiek	CFA8	g P kg ⁻¹	totaal fosfor
KLN10	NIR		g K kg ⁻¹	totaal kalium
KAL8	klassiek	CFA8	g K kg ⁻¹	totaal kalium
MGN10	NIR		g Mg kg ⁻¹	totaal magnesium
MAG8	klassiek	CFA8	g Mg kg ⁻¹	totaal magnesium
OSN10	NIR		g org. stof kg ⁻¹	organische stof
OS	Klassiek	VAS1	g org. stof kg ⁻¹	organische stof

Bijlage 2 Aantal analyses per mestsoort

code	DMN1 (restvocht g kg)													
	AMN10	AMM5	NTN10	NTTS	PTN10	FOS8	KLN10	KAL8	MGN10	MAG8	OSN10	OS		
Cavia	4	4	4	4	4	4	4	3	4		4			
Champost	484	484	2	484	484	484	484	484	38	484	8	484	20	
Compost	6	6		6	6	6	6	6	2	6	2	6	2	
Eenden	35	35		35	35	35	35	35	25	35		35		
Geiten	392	392	5	392	392	392	392	392	166	392	10	392	10	
Kalkoenen	4	4		4	4	4	4	4	3	4		4		
Kippen	1798	1798	5	1798	1798	1798	1798	1798	656	1798	36	1798	36	
Konijnen	11	11	1	11	11	11	11	11	1	11	1	11	1	
Nertsen	11	11	1	11	11	11	11	11	5	11	1	11	1	
Overige mestsoorten	426	426	61	426	426	426	426	426	242	426	101	426	100	
Paardenmest	323	323	7	323	323	323	323	323	37	323	36	323	38	
Pony's	3	3		3	3	3	3	3		3		3		
Rundvee	1976	1976	58	1976	1976	1976	1976	1976	802	1976	86	1976	88	
Schapen	35	35	4	35	35	35	35	35	11	35	4	35	4	
Struisvogels, emoes en nandoes	1	1		1	1	1	1	1		1		1		
Varkens	558	558	10	558	558	558	558	558	256	558	12	558	22	
Vleeskuikens en parelhoenders	871	871		871	871	871	871	871	410	871	8	871	7	
Waterbuffels	4	4		4	4	4	4	4		4		4		
#N/B	13	13	3	13	13	13	13	13	9	13	5	13		
totaal	6956	6956	158	6956	6956	6956	6956	6956	2667	6956	311	6956	330	

Bijlage 3 Aantal analyses per mestcode

mestcode	DMN1 (restvocht g kg)	AMN10	AMM5	NTN10	NTT8	PTN10	FOS8	KLN10	KAL8	MGN10	MAG8	OSN10	OS
10	807	807	28	807	807	807	807	807	278	807	44	807	45
11	36	36		36	36	36	36	36	32	36		36	
13	973	973	13	973	973	973	973	973	393	973	21	973	22
14	81	81	16	81	81	81	81	81	49	81	20	81	20
15	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
17	75	75		75	75	75	75	75	48	75		75	
19	4	4	1	4	4	4	4	4	2	4	1	4	1
23	4	4		4	4	4	4	4	3	4		4	
25	323	323	7	323	323	323	323	323	37	323	36	323	38
27	3	3		3	3	3	3	3		3		3	
30	2	2		2	2	2	2	2	2	2	1	2	1
31	4	4		4	4	4	4	4	3	4		4	
32	253	253	2	253	253	253	253	253	189	253	2	253	2
33	416	416		416	416	416	416	416	182	416	21	416	21
35	1123	1123	3	1123	1123	1123	1123	1123	280	1123	12	1123	12
39	871	871		871	871	871	871	871	410	871	8	871	7
40	172	172		172	172	172	172	172	81	172	1	172	1
41	2	2		2	2	2	2	2	1	2		2	
43	350	350	3	350	350	350	350	350	150	350	4	350	14
45	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
46	8	8		8	8	8	8	8	7	8		8	
50	26	26	7	26	26	26	26	26	17	26	7	26	7
55	1	1		1	1	1	1	1	1	1		1	
56	35	35	4	35	35	35	35	35	11	35	4	35	4
60	1	1		1	1	1	1	1	1	1		1	
61	391	391	5	391	391	391	391	391	165	391	10	391	10
75	11	11	1	11	11	11	11	11	5	11	1	11	1
80	35	35		35	35	35	35	35	25	35		35	
90	11	11	1	11	11	11	11	11	1	11	1	11	1
96	4	4		4	4	4	4	4		4		4	
100	1	1		1	1	1	1	1		1		1	
104	4	4		4	4	4	4	4	3	4		4	
110	484	484	2	484	484	484	484	484	38	484	8	484	20
111	6	6		6	6	6	6	6	2	6	2	6	2
116	426	426	61	426	426	426	426	426	242	426	101	426	100
601	1	1		1	1	1	1	1	1	1		1	
605	1	1		1	1	1	1	1		1		1	
612	7	7		7	7	7	7	7	4	7	2	7	
totaal	6956	6956	158	6956	6956	6956	6956	6956	2667	6956	311	6956	330

Bijlage 4 Analysevoorschrift CFA8

ANALYSEVOORSCHRIFT

CFA8 - Stikstof, fosfor, kalium, magnesium en natrium in mest

Inhoud	Pagina
1. Onderwerp	2
2. Toepassingsgebied	2
3. Beginsel	2
4. Toestellen en hulpmiddelen	3
5. Reagentia	4
6. Analysemonster	11
7. Werkwijze	11
8. Berekening	15
9. Herhaalbaarheid	16
10. Verslag	17
11. Opmerkingen	17
12. Literatuur	18
13. Mutaties	19

Document: CFA8-AVS.doc Versie 18 van 13/08/15 Pagina 1 van 19
Toegepast bij: Laboratoria Blgg AgroXpertus Vervangt versie 17 van 14/07/14
Beheerder: Projectleider Afdeling: Operationele Zaken Paraaf

Bijlage 5 Effect van een combinatie van methoden

Bij de klassieke methode voor de bepaling van N en P in mest wordt het gemiddelde bepaald van twee totaalanalyses van N en van P. Eurofins-Agro heeft gevraagd om na te gaan of 1 klassieke totaalanalyse in combinatie met 1 NIRS analyse tot een nauwkeuriger analyse leidt dan enkel de NIRS analyse.

Eurofins-Agro heeft twee extra datasets geleverd met validatie gegevens. Deze data zijn niet gebruikt bij de kalibratie. Het betreft een deelset uit de validatie waarbij nog extra metingen zijn gedaan. Naast de klassieke meting (één gemiddelde uitslag op basis van 2 totaalanalyses) en een NIRS meting, is één extra totaal analyse gedaan (1 of meer metingen afhankelijk van het monster). Het betreft 1114 monsters voor P en 189 monsters voor N waarbij 1 klassieke analyse (gemiddelde van 2 totaalanalyses), 1 totaalmeting, en een NIRS meting zijn gedaan. De losse totaalmeting maakt vanzelfsprekend geen deel uit van de klassieke meting.

SEP is de standaarddeviatie van het verschil tussen de referentie en (in dit geval) de NIRS methode (*bias*). Eerder hebben we gezien dat NIRS een goede meting geeft van N en P in vaste dierlijke mest. De NIRS methode is gekalibreerd op de klassieke methode (2 totaalanalyses).

De vraag is nu of een combinatie van 1 klassieke totaalmeting en een NIRS meting (gemiddelde hiervan) meerwaarde heeft. De SEP in onderstaande tabel laat zien dat de combinatie niet een lagere SEP heeft dan één van beide metingen (NIRS of 1 klassiek). Het heeft dus geen meerwaarde om de methoden (in enkelvoud) te combineren. Dit geldt zowel voor N als voor P.

Tabel 5.1 Effect van combinaties van analysemethoden op de standaarddeviatie van het verschil (SEP).

	referentie	te onderzoeken	SEP (g kg ⁻¹)
P*	2 totaal analyse (klassiek)	1 totaal analyse	0,5
P	2 totaal analyse (klassiek)	NIRS	1,3
P	2 totaal analyse (klassiek)	1 totaal analyse+ NIRS	2,0
N **	2 totaal analyse (klassiek)	1 totaal analyse	0,8
N	2 totaal analyse (klassiek)	NIRS	1,1
N	2 totaal analyse (klassiek)	1 totaal analyse+ NIRS	1,9

*1114 monsters

**189 monsters

Bijlage 6 Toelichting bij de revisie van WEnR rapport 2837

In oktober 2017 is WEnR rapport 2827 gepubliceerd. Daarin staat een vergelijking van de resultaten van stikstof- en fosforbepalingen van vaste dierlijke mest met de reguliere nat-chemische methoden en met de non-destructieve NIRS-methode (Near Infra Red Spectroscopy). Voor een goede vergelijking tussen de twee methoden is gebruik gemaakt van de eerste duplo-bepalingen van de reguliere methoden en die van de NIRS-methode. Het rapport geeft daarmee een juiste vergelijking tussen beide methoden omdat de resultaten van de eerste duplo-bepaling van beide analysemethoden vergeleken worden.

In voornoemd rapport is aangegeven dat de herhaalbaarheid van de duplo-bepaling van beide methoden niet voldoet aan de vereisten gesteld in de Meststoffenwet. Het rapport geeft daarmee de onjuiste indruk dat de reguliere bepalingmethoden voor stikstof en fosfaat in mest niet zouden voldoen aan de criteria van de Meststoffenwet. Die indruk is onjuist. Als een duplo-bepaling niet voldoet aan de criteria van herhaalbaarheid, dan is een tweede duplo-bepaling nodig, conform de voorschriften van de Meststoffenwet. Als een laboratorium die voorgeschreven wettelijke procedure volgt, dan wordt voldaan aan de vereisten van de Meststoffenwet, ook al is de herhaalbaarheid van de eerste duplo-bepaling, en eventueel van de tweede duplo-bepaling, onvoldoende.

Hieronder is aangegeven hoe vaak de herhaalbaarheid van de eerste en de tweede duplo-bepalingen voldeden aan de gestelde criteria voor herhaalbaarheid in de Meststoffenwet. In paragraaf 6.2.3 van bijlage H van de Uitvoeringsregeling Meststoffenwet wordt gesteld dat een tweede duplo-bepaling nodig is indien de herhaalbaarheid van de eerste duplo-bepaling niet voldoet aan de gestelde eisen dat. Indien de herhaalbaarheid van de tweede duplo-bepaling voldoet aan de gestelde criteria van herhaalbaarheid dan wordt het gemiddelde van de tweede duplo-bepaling gerapporteerd. Indien ook de herhaalbaarheid van de tweede duplo-bepaling niet voldoet aan de gestelde criteria van herhaalbaarheid dan wordt de mediaan van alle vier bepalingen gerapporteerd, met de vermelding "mediaan van 4 waarnemingen".

WEnR rapport 2837 geeft een juiste vergelijking van de analyseresultaten van de reguliere nat-chemische methoden en de NIRS-methode, omdat van beide methoden enkel de resultaten van de eerste duplo-bepalingen zijn gebruikt. Er is dus geen gebruik gemaakt van de data zoals ze volgens de Meststoffenwet gerapporteerd worden, omdat deze resultaten soms gebaseerd zijn op de tweede duplo-bepaling of op de mediaan van 4 bepalingen.

De vraag kan gesteld worden hoe vaak de eerste duplobepaling met de reguliere nat-chemische methode voldoet aan de gestelde vereisten in de Meststoffenwet, hoe vaak is een tweede duplo-bepaling nodig en hoe voldoet de tweede duplo-bepaling aan de gestelde criteria? In tabel 6.1 worden de resultaten vermeld van 6955 mestmonsters.

Tabel 6.1 *Overzicht van de resultaten van stikstof- en fosforbepalingen in 6955 mestmonsters. De herhaalbaarheid van de duplo-bepalingen van stikstof en fosfor is weergegeven, ten opzichte van de criteria gesteld in de Meststoffenwet.*

N analyse				
1 ^e duplo voldoet	5258			
1 ^e duplo voldoet niet	1697	->	2 ^e duplo voldoet	1537
			1 ^e en 2 ^e duplo voldoet niet*	160
Totaal aantal analyses	6955			
P analyse				
1 ^e duplo voldoet	6153			
1 ^e duplo voldoet niet	802	->	2 ^e duplo voldoet	727
			1 ^e en 2 ^e duplo voldoet niet*	75
Totaal aantal analyses	6955			

*mediaan wordt gerapporteerd inclusief melding: "mediaan van 4 waarnemingen"

Rectificaties in huidige rapport

1. Aanpassing in derde alinea van de "samenvatting".

Oorspronkelijk tekst: "Op dit moment voldoet bij vaste mest de herhaalbaarheid van beide methoden niet aan de vereisten gesteld in de Meststoffenwet voor stikstof en fosfor."

Huidige tekst: "Op dit moment voldoet bij vaste mest de herhaalbaarheid van de eerste duplometing bij beide methoden niet altijd aan de gewenste herhaalbaarheid voor stikstof en fosfor waardoor een tweede duplometing noodzakelijk is volgens de Meststoffenwet."

Toelichting: de Meststoffenwet stelt eisen ten aanzien van de herhaalbaarheid van een duplo voordat die gerapporteerd worden. Indien niet aan de eisen voldaan wordt moet een tweede duplo gemeten worden. Indien de herhaalbaarheid van de tweede duplo voldoet dan mag de gemiddelde daarvan gerapporteerd worden. Indien de herhaalbaarheid van beide duplo niet voldaan wordt moet de mediaan gerapporteerd worden inclusief vermelding daarvan.

2. Aanpassing in tweede alinea van de "discussie en conclusie".

Oorspronkelijk tekst: "Op dit moment voldoet bij vaste mest de herhaalbaarheid van beide methoden niet helemaal aan de vereisten gesteld in de Meststoffenwet voor stikstof en fosfor".

Huidige tekst: "Op dit moment voldoet bij vaste mest de herhaalbaarheid van beide methoden niet altijd aan de gewenste herhaalbaarheid voor stikstof en fosfor waardoor een tweede duplometing noodzakelijk is volgens de Meststoffenwet".

3. In pagina 16 in en voetnoot opgenomen met een verwijzing naar bijlage 6.

Wageningen Environmental Research
Postbus 47
6700 AA Wageningen
T 0317 48 07 00
www.wur.nl/environmental-research

Wageningen Environmental Research
Rapport 2837
ISSN 1566-7197

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 5.000 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.



To explore
the potential
of nature to
improve the
quality of life



Wageningen Environmental Research
Postbus 47
6700 AB Wageningen
T 317 48 07 00
www.wur.nl/environmental-research

Rapport 2837
ISSN 1566-7197

De missie van Wageningen University & Research is 'To explore the potential of nature to improve the quality of life'. Binnen Wageningen University & Research bundelen Wageningen University en gespecialiseerde onderzoeksinstituten van Stichting Wageningen Research hun krachten om bij te dragen aan de oplossing van belangrijke vragen in het domein van gezonde voeding en leefomgeving. Met ongeveer 30 vestigingen, 5.000 medewerkers en 10.000 studenten behoort Wageningen University & Research wereldwijd tot de aansprekende kennisinstellingen binnen haar domein. De integrale benadering van de vraagstukken en de samenwerking tussen verschillende disciplines vormen het hart van de unieke Wageningen aanpak.

