

Rapport - Bemonsteren en analyseren van dierlijke mest op een vrachtauto

BO-12.07-006-004

Rick van de Zedde, Kees van Kekem, Eric Boer

Rapport nr. 1432

Colofon

Titel	Bemonsteren en analyseren van dierlijke mest op vrachtauto - BO-12.07-006-004
Auteur(s)	Rick van de Zedde, Kees van Kekem, Eric Boer
Nummer	Food & Biobased Research nummer - 1432
ISBN-nummer	978-94-6173-701-4
Publicatiedatum	31 januari 2014
Vertrouwelijk	Nee
OPD-code	OPD 09/294
Goedgekeurd door	Marchel Gorselink

Wageningen UR Food & Biobased Research
P.O. Box 17
NL-6700 AA Wageningen
Tel: +31 (0)317 480 084
E-mail: info.fbr@wur.nl
Internet: www.wur.nl

© Wageningen UR Food & Biobased Research, instituut binnen de rechtspersoon Stichting Dienst Landbouwkundig Onderzoek

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.

Samenvatting

Dierlijke mest is uitermate lastig materiaal om te analyseren met NabijInfrarood Spectroscopie (NIRS), want het is donker materiaal, hoofdzakelijk bestaand uit vocht en het is niet homogeen qua samenstelling, toch wordt in literatuur beschreven en ook in eerder onderzoek onder gecontroleerde omstandigheden binnen Wageningen UR aangetoond dat stikstof- en fosfaatgehalten in dierlijke mest kan worden gemeten met behulp van NIR spectroscopie met acceptabele niveaus qua betrouwbaarheid.

De doelstellingen van het project waren:

- Kan met Nabij Infrarood Spectroscopie bij belading en tijdens het lossen van mesttransport vrachtwagens een analyse van stikstof en fosfaat worden gerealiseerd die zich qua betrouwbaarheid ten minste kan meten met de huidige laboratorium-analyses?
- Is de Nabij Infrarood Spectroscopie geschikt om toe te passen op voertuigniveau waarbij behoud van de betrouwbaarheid van analyses een voorwaarde is?
- Is de Nabij Infrarood Spectroscopie een techniek die qua kosten en handhaving op grotere schaal in de praktijk toegepast kan worden?

Wageningen UR Food & Biobased Research (FBR) heeft binnen de eerste fase van dit beleidsondersteunend traject (BO)-traject, begeleid door TLN, een werkende labopstelling ontwikkeld waarin met een NIR-sensor en een speciaal ontwikkeld optische kop in zeer korte tijd (10ms) een mest monster kan worden geanalyseerd op stikstof en fosfaat gehalte met de focus op varkensdrijfmest. Deze opstelling is op meerdere manieren getest waarbij invloeden van temperatuur, lichtintensiteit en enkele andere prestatie verminderende aspecten zijn opgelost. De focus lag hierbij op het daadwerkelijk direct kunnen meten van opgeloste stikstof componenten in dierlijke mest. FBR heeft daarnaast software ontwikkeld om de metingen te verrichten en ook om de resulterende data te verwerken en NIR modellen te ontwikkelen. Ook heeft FBR via een theoretische benadering statistisch aangetoond dat bij min. 300 NIR metingen per volledige tank vulling (20min) NIRS onder gecontroleerde praktijkomstandigheden in theorie de zelfde nauwkeurigheid kunnen halen als de huidige 5x bemonsteren methode via chemische analyse op vaste tijdstippen. De daadwerkelijk vereiste nauwkeurigheid per vracht en de daarmee gekoppelde referentiemetingen om het model mee te valideren moet nader onderzocht worden.

Echter het opschalen naar een praktijksituatie is lastiger gebleken dan verwacht. Met name de combinatie van realistische roeren/wervelen van de vaste deeltjes in de mest en een betrouwbaar NIR signaal is niet voldoende aangetoond. FBR heeft in een door TLN aangeleverde fles/buis een quartzglas venster gemonteerd om in voorbijgaande mest te meten met de optische kop. Maar het signaal en de betrouwbaarheid van de constructie is onvoldoende gebleken om een grote praktijkproef mee te starten.

Tijdens de vervolg ontwikkeling van deze buis met quartzglas venster, bleek een NIR sensor van Polytec deze praktische punten van integratie op een tankwagen wel opgelost te hebben, waardoor in de eindfase van dit traject een verkenning heeft plaats gevonden om met deze sensor verder te gaan. Dit heeft in afstemming met Walter Veenhuis, van Veenhuis machines BV,

plaatsgevonden aangezien hij een project rondom deze sensor heeft opgezet. Uit deze besprekingen zijn tot op heden nog geen concrete vervolgstappen gekomen. Wij adviseren om deze oplossingsrichting verder uit te werken om tot een grote praktijkproef te komen en NIRS als alternatieve bemonsteringsmethode naast de bestaande methode te kunnen integreren in praktijksituaties

Inhoudsopgave

Samenvatting	3
1 Inleiding	7
1.1.1 Aanleiding	7
1.1.2 Het team	7
1.1.3 Focus van het project - varkensmest	8
1.2 NIR Spectroscopie	8
1.2.1 Voordelen NIRS	8
1.2.2 Nadelen NIRS	9
1.3 Risico-analyse	9
1.4 Achtergrond NIRS	10
1.5 Doelstelling	11
2 Methoden	12
2.1.1 Robuustheid en geselecteerde hardware	12
2.1.2 Correlatie	12
3 Resultaten	14
3.1 Literatuur overzicht	14
3.2 Inhoudsstoffen van mest	14
3.2.1 Stikstof	14
3.2.2 Fosfor	15
3.3 Samenstelling mestvrachten en onderlinge correlaties	15
3.3.1 Gem, sd en correlaties van N,P,K en ds	15
3.3.2 Correlaties tussen de verschillende gemeten inhoudsstoffen	17
3.4 Samenstelling vrachten - nauwkeurigheid van meten van drijfmest	19
3.4.1 Huidige situatie	19
3.4.2 Vergelijking MINAS protocol met NIR metingen	22
3.5 Voorlopige conclusies	26
3.6 Robuustheid stikstof en fosfaat bepaling in mest met NIR	26
3.6.1 Oplossingen in water	27
3.6.2 Oplossingen in mest met reflectie meting	31
3.6.3 Binnen een mest monster – toevoegingen voorspellen	31
3.6.4 Toegevoegde chemische componenten in mest	32
3.7 Proefopstelling	34
3.7.1 Filteren van metingen	35
3.7.2 NIR als voorspeller van temperatuur	36
3.7.3 Wervelen en gebrek aan signaal	37
3.7.4 Vergelijking NIR Quest en de Zeiss spectrometer	37
4 Discussie	39
4.1 Inzichten/ kanttekeningen bij praktijk integratie	39
4.2 Hardware leveranciers en relevante onderzoeksgroepen	40
4.3 Overlappend onderzoek aan de Christian Albrechts-Universiteit-Kiel	40
4.4 Samenwerking Wageningen UR/ TLN en Veenhuis/ Polytec	41

Korte samenvatting werkzaamheden FBR	41
Korte samenvatting Veenhuis	42
4.5 Stappenplan NIR-project	43
4.6 Vervolgideeën om variatie qua mest per bedrijf te verkennen	44
4.6.1 Proof-of principle metingen:	44
5 Conclusies	45
Literatuur	47

1 Inleiding

1.1.1 *Aanleiding*

De bemonstering en analyse van dierlijke mest dient om de gehalten stikstof en fosfaat bij verplaatsing van mest nauwkeurig te kunnen toerekenen aan de leverende en ontvangende partij. Deze registratie is noodzakelijk om de milieubelasting door het gebruik van dierlijke mest te kunnen reguleren en zo binnen de in EU-verband gestelde grenswaarden te blijven.

De monsters worden op de vrachtauto genomen door middel van erkende apparatuur die voldoet aan wettelijk gestelde eisen. Vervolgens worden de monsters verstuurd naar laboratoria. Zij melden de analyse-uitslag terug aan de intermediair die met deze gegevens de aangifte afrondt naar de Dienst Regelingen. Al met al een vrij kostbare en omslachtige procedure die desondanks niet waterdicht is. De getrokken mestmonsters zouden niet representatief zijn voor de gehele vracht. Het is namelijk een steekproef uit een vracht op 5 vaste momenten van belading (bij ongeveer 20, 35, 50, 65 en 80% van de vullingsgraad van de tank). Bij bemonstering van mest volgens het MINAS-protocol wordt uit een tank met ca. 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 analyse. Dat betekent dat de hoeveelheid stikstof en fosfaat positieve of negatieve afwijkingen vertoont ten opzichte van de werkelijke hoeveelheid (Hoekstra, 2005). Dit onderzoek heeft aangetoond dat het stikstof- en fosfaatgehalte niet homogeen verdeeld is over de totale tank. Een toename van het aantal meetmomenten betekent een verbetering van de betrouwbaarheid.

Vanwege deze onzekerheid blijkt dat akkerbouwers in de afzetgebieden voorzichtiger omgaan met de verspreiding van mest om te voorkomen dat ze over de uitstoot limieten heen gaan en daarmee forse boetes riskeren. Terwijl in de praktijk deze onder bemesting vaak wordt aangevuld met duurdere kunstmest. Bovendien ontvangen de afzenders en ontvangers van dierlijke mest de analyse-uitslagen pas geruime tijd na de feitelijke transactie. Ook hierdoor wordt voor de zekerheid onder de norm bemest.

TLN wilde graag in goede samenwerking met het ministerie van EZ onderzoeken of de bemonstering en analyse van mest met de huidige stand van techniek efficiënter en desondanks met eenzelfde of hogere betrouwbaarheid kan plaatsvinden. De oriëntatie concentreert zich op de toepassing van NabijInfraRood Spectroscopie (NIRS) op het voertuig van de mestdistributeur.

Het wensbeeld daarbij is dat tijdens het laden en lossen direct betrouwbare en niet-beïnvloedbare analyse-uitslagen beschikbaar zijn, waarmee de efficiëntie en effectiviteit van de mestketen verder verbeterd kan worden o.a. doordat strakker, conform de norm drijfmest op de landbouwpercelen kan worden toegepast.

1.1.2 *Het team*

Betrokken bij dit onderzoek waren vanuit Wageningen UR – Food & Biobased Research volgende onderzoekers Rick van de Zedde, projectleider, Eric Boer, statisticus, Kees van Kekem, uitvoerend laborant. Daarnaast waren twee adviseurs betrokken bij dit project, te weten Paul

Hoeksma, productexpert vanuit Wageningen UR – ASG en Wouter Saeys, KU Leuven, NIR expert en gepromoveerd op bepalen van stikstof- en fosfaatgehalte met NIR. De begeleidingscommissie bestond uit Rob Aarse, Frank van den Eijnden en Jan van der Linden van Transport en Logistiek Nederland (TLN).

1.1.3 Focus van het project - varkensmest

In dit traject hebben we besproken welke focus/ scope dit project qua monstermateriaal zou moeten omvatten, en we kwamen tot de conclusie dat een duidelijk focus om één mestsoort de experimenten en uitkomsten positief zouden beïnvloeden. Om beginnen hadden we een lijst met de volgende mestvarianten die in aanmerking kwamen, te weten; varkens- runder- en zeugenmest en –gier. Kippenmest niet, dit wordt tegenwoordig bijna alleen vast gebruikt, niet als drijfmest. Nerts en konijn zijn kleine deelmarkten die dus minder belangrijk zijn. Gier komt minder vaak voor dan mest, gier krijg je alleen als de mest gescheiden is. Varkensmest wordt niet gescheiden, alleen rundermest soms; maar die bevat ook stro etc, is niet homogeen, en gemakkelijk te scheiden. We hebben voor deze eerste fase gekozen voor de meest voorkomende mestsoort gekozen en daarom is de focus in dit project komen te liggen op varkensmest.

1.2 NIR Spectroscopie

Wageningen UR heeft in het verleden uitgebreide studies verricht om met behulp van NabijInfrarood Spectroscopie (NIRS) de fosfaat en stikstof gehalte in vloeibare mest te kwantificeren. In een reeds in 2001 uitgevoerd haalbaarheidsonderzoek is aan de hand van laboratoriummetingen het proof-of-principle aangetoond (F.H. Schreutelkamp, ea, 2001). Er is een wiskundige relatie gelegd tussen de gemeten waarden van de sensor en de fosfaat- en stikstofgehalten, zoals gemeten met de officiële referentiemethoden zoals deze nu worden toegepast in de sector.

1.2.1 Voordelen NIRS

Het voordeel van NIRS is dat het een zeer snelle analysetechniek is (één meting binnen enkele milliseconden) die weinig tot geen monstervoorbewerking kent, zodat veel metingen gedaan kunnen worden per lading. En omdat er veel metingen gedaan kunnen worden, kan de lading representatiever bemonsterd worden (niet slechts 5 keer volgens huidige richtlijnen). Hierdoor kunnen de verschillen in concentraties in de transporttank beter ondervangen worden. Dit kan worden bewerkstelligd door gebruik te maken van een inline NIR-analysesysteem, dat aan de aan- of afvoerpijp van de betreffende mesttank is bevestigd. Door in deze pijp bijvoorbeeld een saffieren venster te plaatsen, kan met behulp van het NIR systeem direct aan de drijfmeststroom zelf worden gemeten. Het voordeel hiervan is dat nu alle mest die door de pijp gaat geanalyseerd kan worden, wat tot gevolg heeft dat er een representatieve schatting gemaakt kan worden van de stikstof- en fosfaatgehalten.

Aanvullend voordeel is dat het monster niet geprepareerd hoeft te worden door middel van chemicaliën, waardoor een inline toepassing gerealiseerd kan worden. De analyses kunnen dus aan boord van de vervoerder uitgevoerd worden, waardoor mestmonsters niet naar externe laboratoria gestuurd hoeven te worden voor de verschillende analyses.

Samengevat, is NIRS niet alleen een gebruiksvriendelijk alternatief voor de huidige natchemische methode, maar met deze snelle techniek is het ook mogelijk meermaals inline te kunnen meten en dit per direct te rapporteren.

1.2.2 *Nadelen NIRS*

Een nadeel van het NIR systeem is dat de benodigde nauwkeurigheid alleen gehaald kan worden met een kwalitatief zeer goede, en daardoor ook relatief dure, NIR-spectrometer. Verder zou de nauwkeurigheid van analyse een nadeel van NIR kunnen zijn. Om te bepalen of het systeem betrouwbaar genoeg is voor de geschetste praktijktoepassing zal het NIR systeem getraind moeten worden op basis van voldoende mestsamples, die op een representatieve manier aan het systeem worden aangeboden. Trainen van een NIR model bestaat uit het aanbieden van monstermateriaal aan de NIR sensor waarvan de N en P gehalten met nat-chemische referentiemethode zijn bepaald waardoor het statistische NIR-model kan worden opgebouwd wat de juiste meetwaarden zijn die door het model moeten worden gegenereerd als output.

1.3 **Risico-analyse**

Naast de technische uitdaging kan ook de politieke en maatschappelijke acceptatie van het voorgestelde, op NIR gebaseerde meetprincipe als alternatief van de huidige methode, een bottleneck vormen voor het daadwerkelijk invoeren van het systeem (fase 3 in het plan van aanpak). Vooralsnog is de ambitie dat NIR als een alternatief naast de bestaande meetmethode wordt ingevoerd. Een belangrijk punt van aandacht om dit proces technisch te ondersteunen zal zijn om een ijkingmethode te ontwikkelen om te garanderen dat het NIR-systeem op één tankwagen jarenlang met voldoende betrouwbaarheid blijft functioneren. Daarnaast is het ook van belang dat alle NIR-systemen op de verschillende tankwagens identieke meetgegevens produceren en dat dit getoetst kan worden (fase 2).

Mest is een zeer agressief medium dat sensoren en materialen snel doet verouderen, en daarnaast zal het systeem in een vuile omgeving op een trillende vrachtwagen worden uitgevoerd. Dit zijn zeer zware eisen voor gevoelige elektronische meetapparatuur, die vervolgens wel optimaal moeten presteren. Oftewel er zal een heel degelijk en robuust ontwerpproces moeten worden uitgevoerd om het systeem in de geschetste situatie storingsvrij te doen functioneren. Het is mogelijk dat het noodzakelijk is een mechanisch filteringsconstructie te ontwerpen, zodat de metingen alleen op het vloeibare deel in de mest worden uitgevoerd. FBR heeft deze kennis niet in huis en zal indien nodig deze extern moeten zoeken (fase 3 in het plan van aanpak).

De betrouwbaarheid van de NIR meting is sterk afhankelijk van de kwaliteit van de referentiemeting. Het NIR model dat het fosfaat- en stikstofgehalte kan voorspellen op basis van een spectrum wordt 'aangeleerd' via de referentiemetingen. Aangezien in eerder onderzoek (P. Hoeksma, E.Boer "Vaststellen van de bemonsteringsnauwkeurigheid van drijfmest" A&F rapport 532, Oktober 2005) is aangetoond dat mestmonsters niet homogeen zijn qua fosfaat- en stikstofgehalte, liggen hier uitdagingen op zowel statistisch vlak bij de analyse van de referentiedata en de verkregen NIR-data als ook bij het aanbieden van de mestmonster aan de NIR spectrometer en aan de laboratoria. Deze uitdagingen bestaan oa uit;

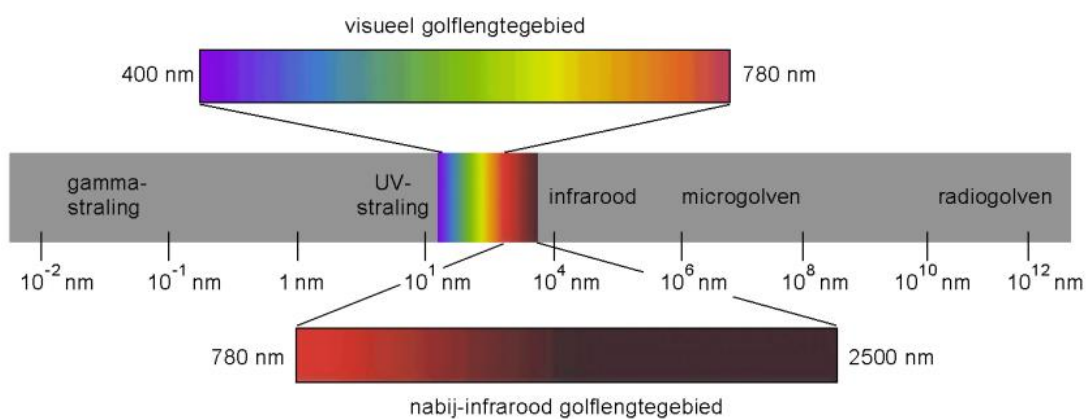
- NIRS kan als sensortechniek niet direct de samenstelling analyseren van de vaste delen in de mest, want de sensor 'kijkt' naar de hoeveelheid geabsorbeerde licht door de vloeistof

in de mest. Hierdoor zal de hoeveelheid P en N in de vaste delen worden gebaseerd op schattingen

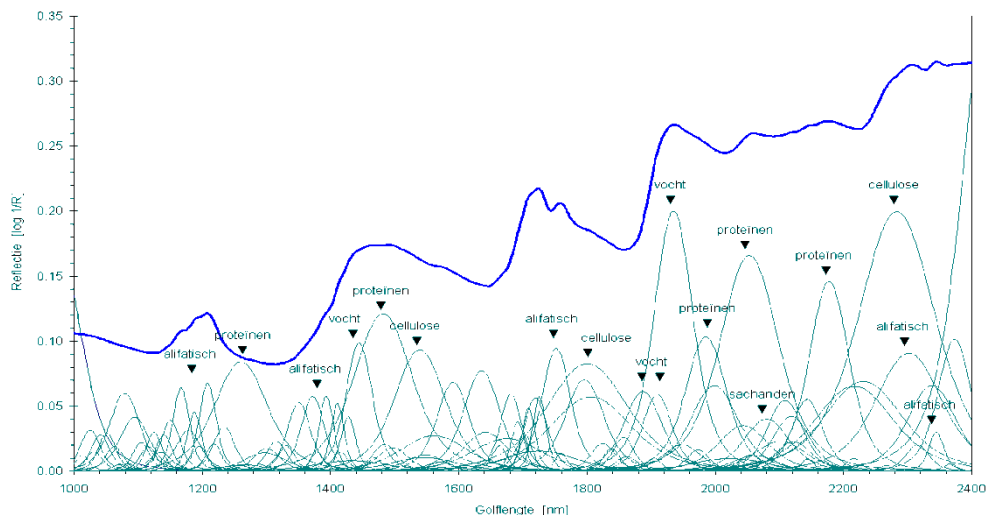
- Praktische problemen als vervuiling en dichtslibben van de sensorbuis doordat er objecten in vast komen te zitten.

1.4 Achtergrond NIRS

NIR spectroscopie maakt gebruik van het infrarode gedeelte van het elektromagnetische spectrum dat dicht bij het visuele licht ligt. Elektromagnetische golven (licht) worden gekenmerkt door de golflengte. Visueel licht heeft een golflengte tussen de 390 nanometers (paars licht) tot ongeveer 800nm (donkerrood). Nabij infrarood heeft een golflengte tussen de 800nm en de 2500nm.



De energie van een lichtdeeltje is afhankelijk van de golflengte van het licht, waarbij licht met een kleine golflengte meer energie heeft dan licht met een grotere golflengte. Deze energie kan door moleculen opgenomen worden doordat bijvoorbeeld elektronen in een atoom van een laag energetische baan naar een hoog energetische baan gaan. We noemen dit een transitie van een laag energetische toestand van het atoom naar een hoog energetische toestand.



Als we dan licht dat bestaat uit een heel scala van golflengten op een bepaalde stof laten vallen dan zal de stof het licht van alleen die bepaalde golflengten, waardoor de bindingen van de moleculen in een andere energetische toestand geraken, tegenhouden. Deze golflengten zijn per stof verschillend. Fosfaat en stikstof hebben een combinatie van verschillende kenmerkende

golflengten waar ze licht absorberen. De hoeveelheid licht dat geabsorbeerd wordt is een maat voor de hoeveelheid van die stof.

Met een spectroscopie kan men het licht opbreken in verschillende golflengten (denk aan een regenboog). De spectroscopie levert een grafiek waarin de intensiteit van het licht uitgezet wordt tegen de golflengte. Omdat stoffen als fosfaat of stikstof op specifieke golflengten licht absorberen, zal de grafiek op die golflengten een scherpe negatieve piek laten zien, waarbij de grootte van die piek de hoeveelheid van die stof weergeeft. Het bepalen van de golflengten en de groottes van de pieken in het spectrum geeft dus informatie over welke stoffen er aanwezig zijn en hoeveel van die stof aanwezig is.

1.5 Doelstelling

Het project dient ter beantwoording van de volgende onderzoeksvragen:

- Kan met Nabij Infrarood Spectroscopie bij belading en tijdens het lossen van mesttransport vrachtwagens een analyse van stikstof en fosfaat worden gerealiseerd die zich qua betrouwbaarheid ten minste kan meten met de huidige laboratorium-analyses?
- Is de Nabij Infrarood Spectroscopie geschikt om toe te passen op voertuigniveau waarbij behoud van de betrouwbaarheid van analyses een voorwaarde is?
- Is de Nabij Infrarood Spectroscopie een techniek die qua kosten en handhaving op grotere schaal in de praktijk toegepast kan worden?

Dit rapport beschrijft de uitkomsten van de eerste fase, het totale project is opgebouwd uit drie fasen;

Fase 1: stationaire betrouwbaarheidsmeting

Dit deelonderzoek is bedoeld om de betrouwbaarheid van de analysebetrouwbaarheid van Nabij Infrarood Spectroscopie te onderzoeken. Aan de hand van een modelopstelling worden monsters genomen om de gehalten stikstof en nitraat te bepalen.

Fase 2: Ontwikkeling prototype praktijktest op voertuigen

De tweede fase betreft de toepassing van de Nabij Infrarood Spectroscopie op enkele vrachtauto's. De apparatuur voor deze fase zal in samenspraak tussen sector en het Ministerie van EZ worden ontwikkeld. Het concept toegepast in de proefopstelling uit fase 1 zal verder uitgewerkt worden om tot een continue doorstroommeting te kunnen komen die toegepast kan worden op een voertuig.

Fase 3: Businesscase en wetgeving

De laatste onderzoeksfase betreft de economische haalbaarheid en de eventueel benodigde aanpassingen voor wettelijke toelating van de nieuwe techniek. Enerzijds zal in deze fase een businesscase worden opgeleverd, anderzijds zullen aanbevelingen gegeven worden voor de vereiste systeemspecificaties. Fase 3 van het onderzoek zal daarom in nauwe samenwerking met het bedrijfsleven en de het Ministerie van EZ tot stand komen.

2 Methoden

Proefopstelling:

In fase 1 zal een relatief eenvoudige, doch realistische proefopstelling worden ontworpen waarin de basis van het meetprincipe op een vrachtauto wordt nagebootst. Deze opstelling simuleert een continue monsternamen tijdens het laden/lossen van een vrachtauto. Het concept was is om de monsters bij FBR te analyseren in een doorzichtige constructie van een materiaal waar Nabij InfraRood licht doorheen kan. De opstelling is in afstemming met TLN door FBR ontwikkeld.

Statistisch betrouwbare opzet van de metingen

De monsters die met de NIR spectrometer worden geanalyseerd conform de het accreditatieprogramma AP05¹ via laboratoria worden geanalyseerd. De uitslagen van deze analyses worden vergeleken en zullen de mate van betrouwbaarheid aangeven van de nieuw toegepaste NIR techniek. De kwaliteit van de te leggen wiskundige relatie tussen het fosfaat- en stikstofgehalte in het mestmonster gemeten door de NIR spectrometer en de via een lab referentiemeting zal begrenst worden door de kwaliteit van de referentiemeting. De herhaalbaarheidsfout van een lab referentie meting kan informatie geven over de begrenzing van de kwaliteit van het NIR model.

2.1.1 Robuustheid en geselecteerde hardware

Er is gekozen voor een realistische praktijktestopstelling die overeenkomt met de beoogde applicatie op de tankwagen, zodat geen valse verwachtingen door rooskleurige uitkomsten in een te ideale situatie gewekt kunnen worden. In de literatuur en een door ons uitgevoerde vertrouwelijke studie in 2001 is reeds aangetoond dat er in principe een relatie tussen het fosfaat- en stikstofgehalte in mest gelegd kan worden met varkensmest, daarom wordt in het huidige onderzoek een stap dichterbij naar de beoogde toepassing uitgewerkt. In de eerder uitgevoerde studie is gebruikgemaakt van de Spectrum One NTS spectrometer van Perkin Elmer. Volgens Perkin Elmer is deze spectrometer niet geschikt om op een vrachtwagen te monteren vanwege de bewegende onderdelen in de spectrometer, met name de spiegels en lenzen. Ondertussen heeft een andere leverancier, Ocean Optics, een spectrometer ontwikkeld met hetzelfde meetbereik waarbij niet gebruik wordt gemaakt van bewegende onderdelen. Deze spectrometer (Ocean Optics NIR-Quest spectrometer met een range van 1000- 2500nm) is geselecteerd voor de beoogde toepassing in fase 1.

2.1.2 Correlatie

Drijfmest bestaat uit een N-rijk vloeibaar deel en een P-rijk vast deel. Dit verschijnsel treedt op in opslagtanks, waarbij vaste delen van de mest naar beneden zakken en de verhouding N en P dus afhangt van de diepte waarop de mest weggezogen wordt. Dit fenomeen heeft sterke impact op de momenten van bemonsteren tijdens het leegtanken van een mestput. Op verschillende tijdstippen zie je verschillende samenstellingen, de te meten N en P waarden zijn niet constant tijdens het leegtanken.

¹ *Accreditatieprogramma Dierlijke Mest: Samenstelling. Documentnummer AP05, april 1998. Bijlage bij de Regeling hoeveelhedsbepaling dierlijke en overige organische meststoffen.*

NIR kan geen informatie krijgen uit de samenstelling van de vaste delen in de mest waarin met name fosfaat (P) zit. Het bepalen van de aanwezige fosfor kan daardoor niet direct met NIR. Er zal gebruik gemaakt worden van correlaties met wel meetbare eigenschappen van de mest, zoals het gehalte stikstof en het droge stof gehalte. Aangezien de meeste aanwezige fosfor zelf vaste stof is, verwachten we dat het NIR model bij het schatten van het percentage P zich voornamelijk op het percentage droge stof zal baseren.

Aangezien er factoren zijn (fosfor in voeding, grootte van de opslagtank en duur dat de mest erin opgeslagen is, percentage stalbodembedekking in de vaste stof van de mest) die van invloed zijn op de verhouding tussen fosfor en vaste stof (en stikstof), is het niet mogelijk een hele hoge precisie te behalen bij het bepalen van het fosforgehalte. Erger nog, omdat al deze factoren waarschijnlijk gelijk zijn voor de hele tankwagen, wordt dit probleem nauwelijks verminderd door meer metingen te nemen binnen dezelfde tank: als de mest bijvoorbeeld meer fosfor bevat dan verwacht doordat er veel fosfor wordt toegevoegd aan het voer, zal dat voor alle metingen in ongeveer dezelfde mate gelden. De meting heeft dan een bias en herhaald meten is hiervoor geen oplossing. Deze aanname en de bijbehorende bias zal moeten worden onderbouwd met praktijkmetingen in een grote proef in een vervolgfase van dit project.

3 Resultaten

3.1 Literatuur overzicht

De afgelopen jaren zijn verschillende onderzoeksprojecten uitgevoerd met vergelijkbare doelstellingen als het traject beschreven in dit rapport. Zo is in varkensmest en koeienmest met NIR geanalyseerd in het lab-opstelling geanalyseerd of de volgende parameters konden worden voorspelt - hoeveelheid vaste stof, Kjeldahl-stikstof (organische stikstof, ammoniak (NH₃) en ammonium (NH₄⁺)), ammonia-stikstof (NH₃-N) fosfor (P) en kalium (K) waarbij gebruikt werd gemaakt van een NIRSystems 6500 scanning monochromator (Millmier et al., 2000). Uit de beschreven resultaten bleek een correlatie met een nat-chemische methode die liep van 0.688 tot 0.976. NIR was succesvol voor hoeveelheid vaste stof, Kjeldahl-stikstof, NH₃-N en K. Er werden echter minder goede resultaten behaald in het detecteren van fosfor verbindingen. Er zijn verschillen tussen verschillende soorten mest. Relevante inzichten; de pieken in het spectrum zijn te vinden op de zelfde plaats maar hebben een verschillende intensiteit voor de verschillende soorten mest. Daarnaast rapporteert (James B. Reeves, 2001) positieve resultaten op pluimveemest binnen het NIR bereik van 1100 tot 2498nm. Geanalyseerde succesvolle kenmerken waren hoeveelheid stikstof (N), NH₄⁺-N, en vocht, waarbij ook werd gerapporteerd dat minder betrouwbare resultaten werden gehaald voor mineralen (P, K, Ca, etc.). Mineralen konden alleen via indirecte methoden gemeten worden en kan foute resultaten opleveren als er verontreinigingen in de mest zitten (bv. kalksteen).

Een zeer overlappend traject op varkensmest in een range van 400-2500nm wordt beschreven door (Malley D.F. et al., 2002). In deze studie wordt een r^2 tussen 0.93 en 0.99 voor NH₄-N, totaal stikstof, P, C, Na, Mg gemeld, terwijl voor K en Ca een correlatie wordt gehaald van 0.80. Zij schrijven dat NIRS een bruikbare technologie is voor het snel analyseren van stikstof en fosfor in varkensmest.

Tot slot heeft Wouter Saeys meerdere publicaties op zijn naam, oa. (Saeys, W. et al., 2005) waarbij NIRS/ VIS wordt toegepast op varkensmest. Zij rapporteren positieve resultaten voor de fractie verklaarde variantie van totaal stikstof, een r^2 van 0.86, voor ammonium-stikstof (NH₄-N), 0.76 en voor Fosfor (P) 0.75.

3.2 Inhoudsstoffen van mest

In dit onderzoek zijn we geïnteresseerd in het stikstof (N)- en fosfor (P)-gehalte van drijfmest. N en P komen beide in verschillende vormen voor in de mest, en dit heeft gevolgen voor het meten van beide stoffen met NIR. Banden in het NIR spectrum worden veroorzaakt door atomaire bindingen in een molecuul, vooral die waarbij een groot verschil in atomaire gewicht is tussen de twee verbonden atomen. Vooral bindingen met waterstof (H) zijn zichtbaar. Zouten in kristalvorm (minerale vorm) hebben geen banden in het NIR spectrum. Een bekend onderdeel van de anorganische chemie zijn de zouten. Een onderscheid dat vaak gemaakt wordt is dat tussen organische en anorganische N en P. In tegenstelling tot de meeste organische stoffen geven anorganische stoffen namelijk geen karakteristieke signalen in het NIR gebied .

3.2.1 Stikstof

Organische N bestaat vooral uit drie delen: aminozuren, eiwitten (die weer bestaan uit aminozuren) en ureum. Ureum wordt snel omgezet in ammonia, maar in hoeverre dat al gebeurt

in de mest en hoeverre pas in de grond is niet duidelijk. Anorganische N is vooral ammonia (NH₄⁺) dat in de grond door bacteriën wordt omgezet in nitraat (NO₃⁻).

De vormen van stikstof zijn goed oplosbaar in water en waarschijnlijk te meten met NIR. De uitzondering is nitraat; de N-O verbinding lijkt op het eerste gezicht niet gunstig.

Hoewel Saeys ea (2004) behoorlijke resultaten hadden met het vinden van het stikstofgehalte door middel van NIR, kwamen Yang ea (2006) niet verder dan onderscheid maken tussen hoge en lage waarden (in van de stalvloer geschraapte mest). Zij wijten dit afwijkende resultaat aan het ontbreken van extreme waarden voor N in hun dataset.

3.2.2 Fosfor

Organisch P bestaat vooral uit fytinezuur ((1 *r*, 2 *R*, 3 *S*, 4 *s*, 5 *R*, 6 *S*)-*cyclohexaan-1* ; ook wel inositol hexafosfaat, of fytaat in zoutvorm). Dit is de belangrijkste vorm van opslag van fosfor in plantendelen, het bevindt zich vooral in zemelen en zaden. Runderen en andere herkauwers kunnen dit verteren door middel van bacteriën in de maag, varkens alleen als het enzym fytase wordt toegevoegd aan de voeding. Fytinezuur vormt kristallen bij aanwezigheid van Cu, K en nog enkele andere ionen en wordt dan fytaat genoemd. Anorganische P zijn fosfaten (PO₄³⁻), meestal in kristalvorm. Organische P vervalt snel tot fosfaten: hoe ouder de mest, hoe minder organische P er in zit. Verder wordt vaak fosfor toegevoegd aan de voeding van dieren. Hierbij wordt vooral gezorgd dat de dieren voldoende krijgen en is het minder van belang of er te veel gegeven wordt; het overschot komt als minerale P in de mest. Er is inderdaad gevonden dat hoe meer fosfor de mest bevat, de verhouding anorganische P toeneemt (Bromfield, 1960). Het percentage organische fosfor is 10 tot 80% en daalt naar mate de mest ouder wordt.

Fosfor is een stuk lastiger te meten dan stikstof: zowel fosfaat als fytaat komen vooral voor als kristallen die hoogstwaarschijnlijk niet gemeten kunnen worden; alleen het kleine deel fytinezuur dat opgelost blijft is misschien te meten.

3.3 Samenstelling mestvrachten en onderlinge correlaties

In 2004 is er onderzoek gedaan naar de betrouwbaarheid van het zogenaamde MINAS-monsters. Om dit te onderzoeken zijn er, van totaal 105 vrachten, om de minuut een monster genomen en geanalyseerd in het lab. Daarnaast is het MINAS monster van de vracht genomen en vervolgens werden het gemiddelde van de om de minuut monsters vergeleken met het MINAS monster. Uit deze dataset hebben we de vrachten geselecteerd die met koeien of varkensmest te maken. In de onderstaande tabel zie je het gemiddelde, min, maxwaarde van deze labmetingen.

3.3.1 Gem, sd en correlaties van N,P,K en ds

De correlaties N/P/K/ds voor het totaal aantal (757) monsters.

	Nobservd	Mean	Minimum	Maximum	s.d.
soort					
biggendrijfmest	50	24.47	16.64	60.6	9.93
kalver	76	67.71	11.84	138.9	52.98

runderdrijfmest	242	82.95	16.78	129.8	29.15
varkendrijfmest	286	88.80	11.75	156.4	34.93
zeugendrijfmest	103	57.42	13.91	123.1	27.19

Tabel met gemeten waarden voor droge stof.

	Nobservd	Mean	Minimum	Maximum	s.d.
soort					
biggendrijfmest	50	2.236	1.785	3.603	0.386
kalver	76	4.248	2.133	6.438	1.841
runderdrijfmest	242	4.249	1.488	6.718	1.117
varkendrijfmest	286	7.271	2.689	11.752	2.082
zeugendrijfmest	103	4.584	1.677	7.750	1.218

Tabel met gemeten waarden voor N.

	Nobservd	Mean	Minimum	Maximum	s.d.
soort					
biggendrijfmest	50	0.3841	0.1696	1.344	0.2663
kalver	76	0.6048	0.2117	1.524	0.3202
runderdrijfmest	242	0.6329	0.1060	1.332	0.2707
varkendrijfmest	286	1.5927	0.1121	3.152	0.6412
zeugendrijfmest	103	1.1854	0.1776	2.765	0.6098

Tabel met gemeten waarden voor P.

	Nobservd	Mean	Minimum	Maximum	s.d.
soort					
biggendrijfmest	50	2.008	1.611	2.166	0.1215
kalver	76	4.144	2.892	5.382	1.0470
runderdrijfmest	242	4.899	2.383	6.832	0.9241

varkendrijfmest	286	5.421	2.422	8.493	1.7513
zeugendrijfmest	103	3.338	2.036	5.671	0.7194

Tabel met gemeten waarden voor K.

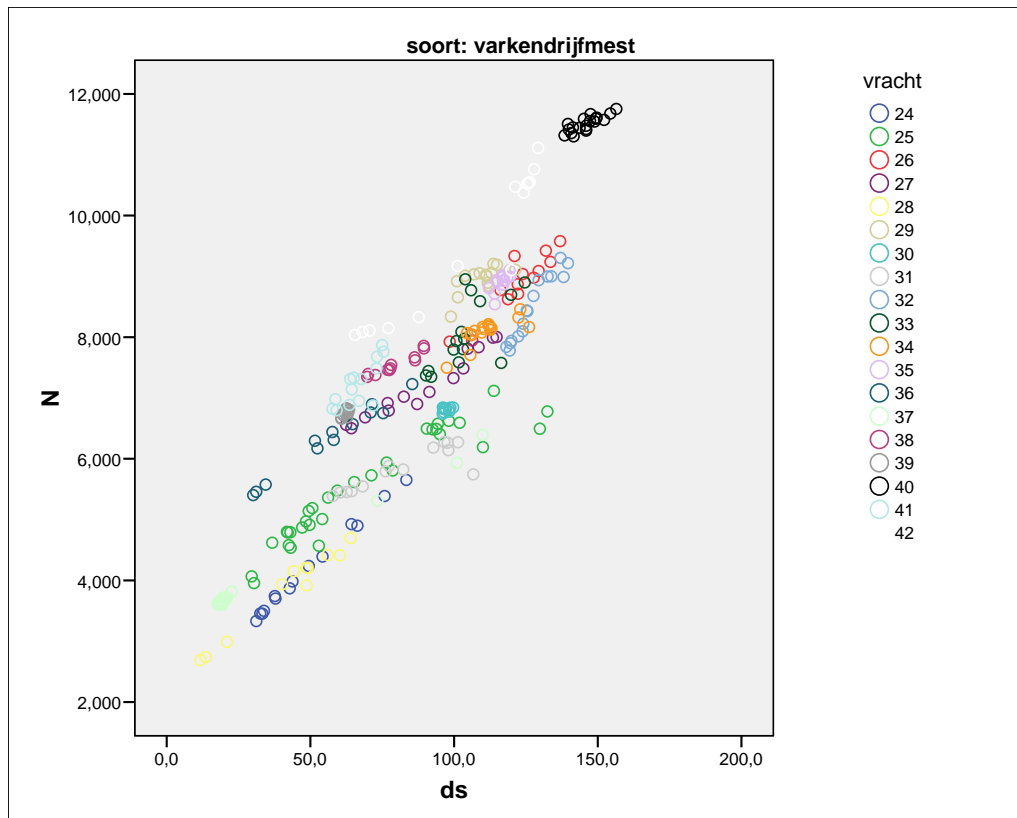
3.3.2 Correlaties tussen de verschillende gemeten inhoudsstoffen

K	1	-			
N	2	0.75	-		
P	3	0.48	0.83	-	
ds	4	0.69	0.79	0.68	-
		K - 1	N - 2	P - 3	ds - 4

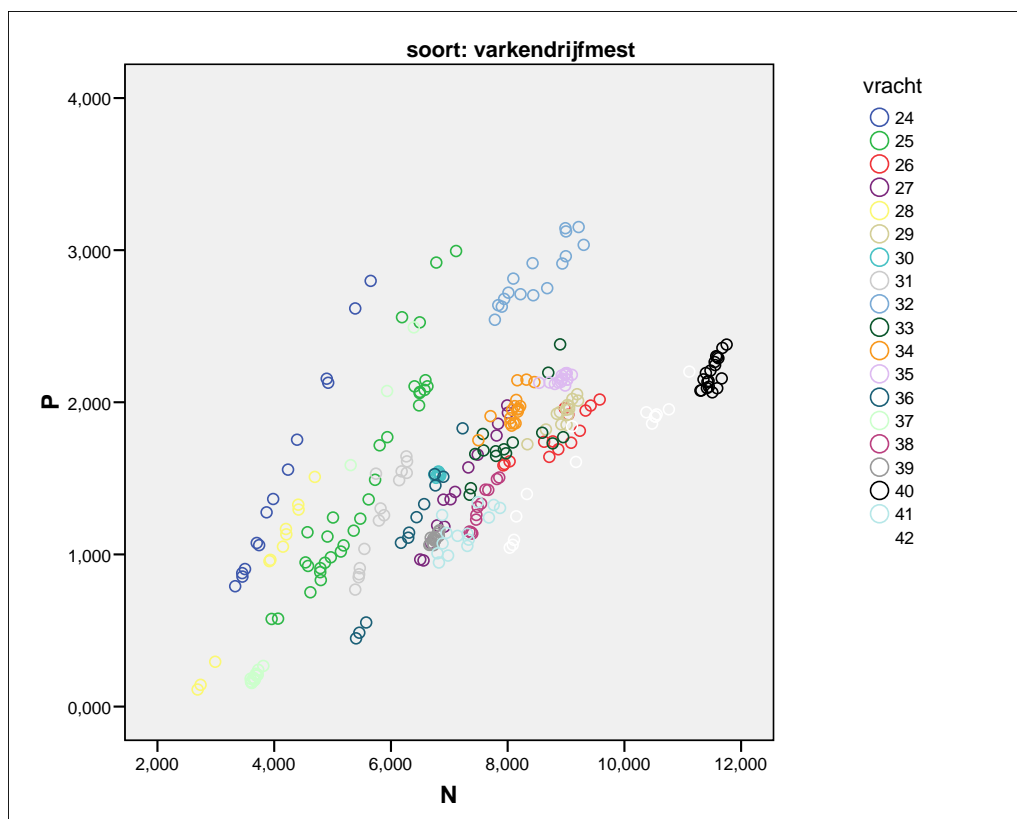
Aantal observaties: 757

Bovenstaande tabel geeft goed inzicht dat de N, K en P waarden in mestvrachten sterk gecorreleerd zijn. Je zou bijvoorbeeld kunnen stellen dat over deze 757 metingen dat je de concentratie P kunt voorspellen als je de concentratie stikstof (N) weet, zelfs met een correlatie van 0.83 procent. We wijzen hier specifiek op, omdat deze hoge correlaties op bulkniveau hoge getallen opleveren, maar op individuele vrachten niet altijd op gaan. Vertalen we deze getallen naar praktijksituatie, dan zou er een NIR-model kunnen worden gecreëerd waarin de hoeveelheid P wordt voorspeld door het NIR-model op basis van het daadwerkelijk goed bepaalde gehalte N. Dat gaat dan voor het gros van de vrachten goed, maar kan op individuele vrachten een grote afwijking vertonen met duidelijke financiële gevolgen uiteindelijk voor de betrokken boer.

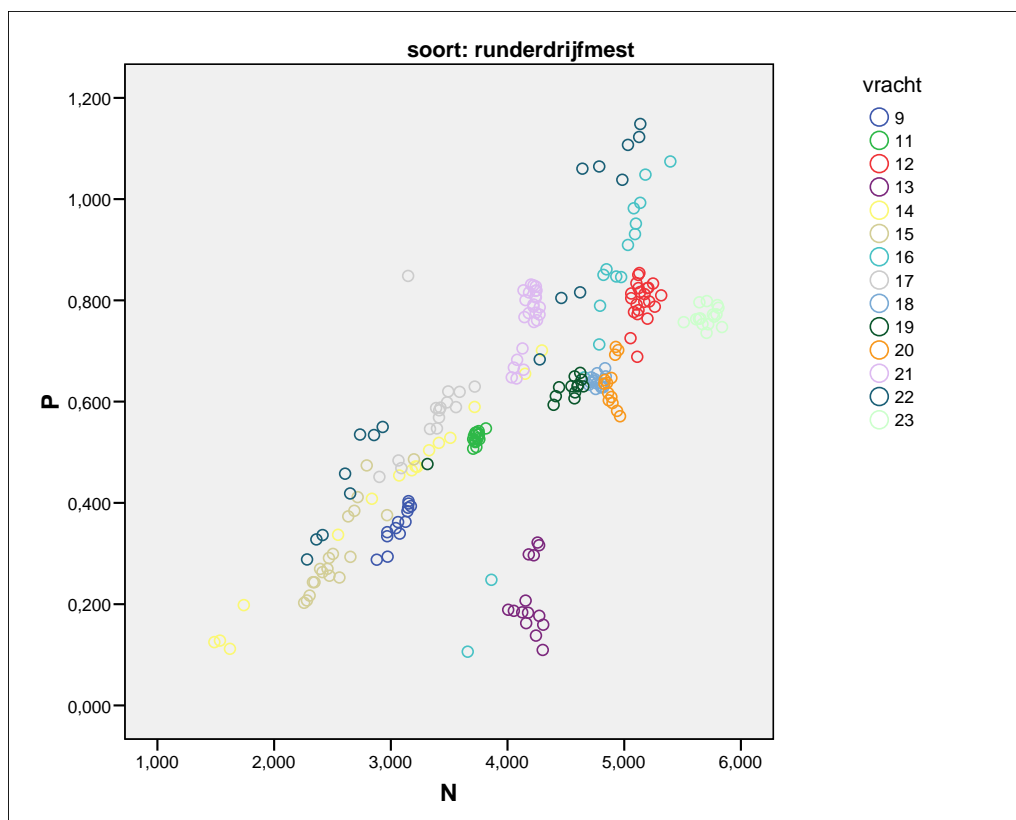
Hieronder enige visualisatie van correlaties opgesplitst naar mestsoort, waarin we dieper in gaan op dit fenomeen. Je ziet namelijk bepaalde patronen ontstaan in de figuren. Dit komt door de verschillende vrachten. De verhoudingen tussen N/P en N, P en ds zijn dus niet altijd gelijk. Wel is er duidelijk een globaal patroon te zien. Voor zeugenmest, varkensmest en rundermest hebben we opnieuw de correlatiematrix uitgerekend.



Verband tussen N en ds in varkendrijfmest waarbij een duidelijke trend op vrachtniveau zichtbaar is.



Verband tussen N en P in varkendrijfmest waarbij een duidelijke trend op vrachtniveau zichtbaar is.



Verband tussen N en P in runderdrijfmest waarbij een duidelijke trend op vrachtniveau zichtbaar is.

3.4 Samenstelling vrachten - nauwkeurigheid van meten van drijfmest

3.4.1 Huidige situatie

In de huidige situatie wordt gewerkt met het zogenaamde MINAS protocol. Dit houdt in dat er per tankwagen 5 deelmonsters worden genomen bij 20, 35, 50, 65 en 80% van de vullingsgraad van de tank. Vervolgens worden deze 5 deelmonsters geanalyseerd, dit kan voor elk deelmonsters apart, maar gebruikelijker is het om een mengmonster te maken van deze 5 deelmonsters en deze naar het laboratorium te sturen.

Deze procedure houdt in dat er twee bronnen van onnauwkeurigheid zijn. Ten eerste de **onnauwkeurigheid door het bemonsteren** van een tank en ten tweede de **onnauwkeurigheid door de analyse in het laboratorium** (meetfout). In het rapport “Vaststellen van de bemonsterings-nauwkeurigheid van drijfmest” zijn 105 vrachten drijfmest intensief bemonsterd en geanalyseerd (Hoekstra, 2005). Om de minuut van de laadtijd van de tankwagen is een monster genomen, daarnaast is er ook een mengmonster genomen via het MINAS protocol. De resultaten lieten zien dat er behoorlijk verschillen kunnen ontstaan tussen het gemiddelde van nitraat en fosfor van de “om-de-minuut” monsters (15-25 monsters per vracht) en het MINAS protocol. Dit onderzoek leverde de volgende tabel op van onnauwkeurigheden:

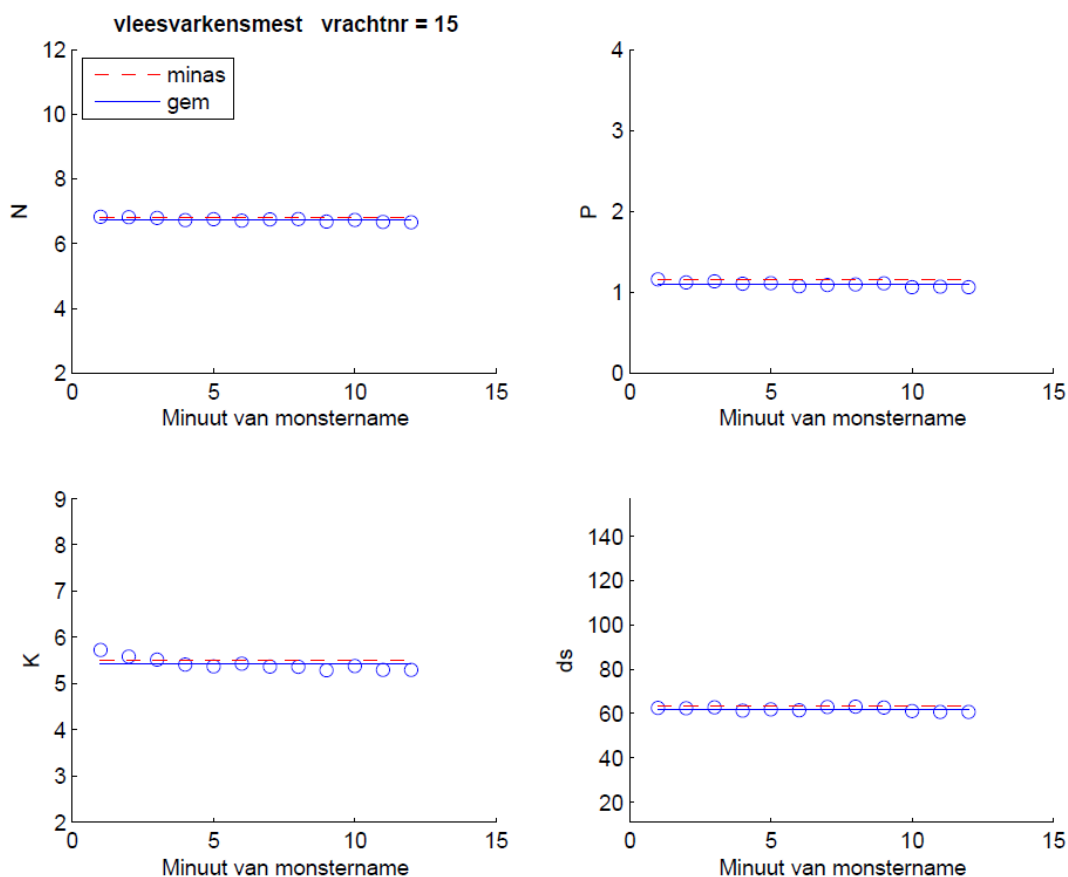
Mestsoort	Bemonsterings- onnauwk. N (%)	Bemonsterings- onnauwk. P (%)	Analyse onnauwk. N (%)	Analyse Onnauwk. P (%)
Vleesvarkens	4.4	15.1	6.2	8.7
Zeugen	5.6	19.8	7.2	9.2

De onnauwkeurigheden zijn uitgedrukt in % en zijn gebaseerd op twee maal de standaardafwijking van de bepalingen van stikstof en fosfaat van een tank. Dit betekent dat tussen meting min het onnauwkeurigheidpercentage en meting plus het onnauwkeurigheidpercentage ongeveer 95% van de waarnemingen zich zal bevinden. Bijvoorbeeld: de meting van een mengmonster uit een tank zeugenmest levert een waarde voor stikstof op van 5. Dan is de analyseonnauwkeurigheid + of - $(5/100)*7.2 = 0.36$, 95% van de waarnemingen zal in de range + of - 0.36 liggen, 5% daar nog buiten.

De totale onnauwkeurigheid van 1 tank is een combinatie van bemonsteringsonnauwkeurigheid en analyseonnauwkeurigheid. Dit levert de volgende tabel op:

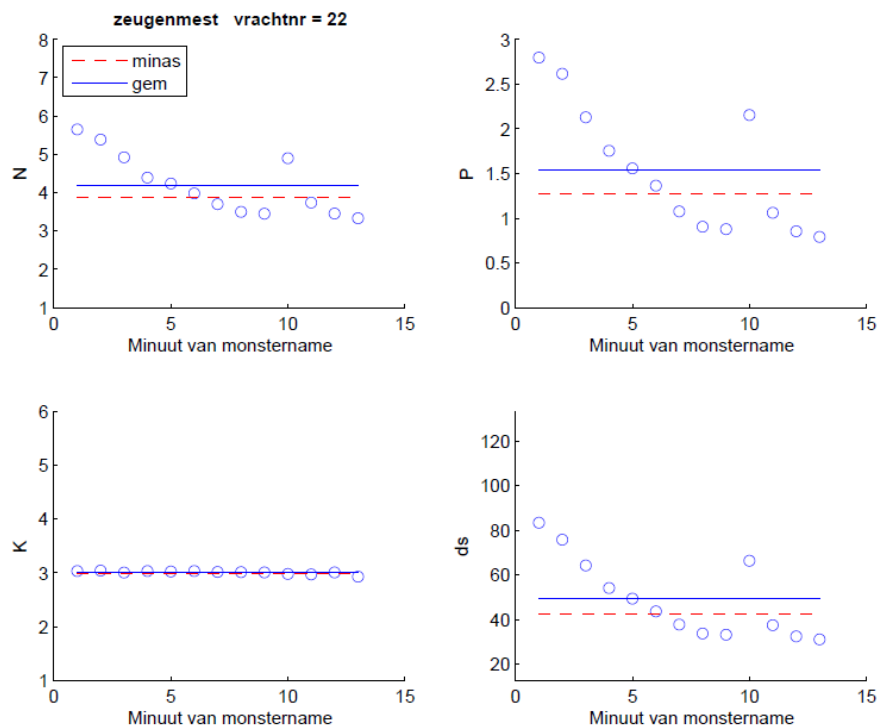
Mestsoort	Onnauw. N (%)	Onnauw. P (%)
Vleesvarkens	7.6	17.4
Zeugen	9.1	21.8

In figuur 1 en 2 zijn twee vrachten gevisualiseerd voor het verloop van stikstof (N), fosfaat (P), kalium (K) en droge stof (ds).



Figuur 1 Verloop van N, P, K en ds bij het vullen van een tank. Blauwe rondjes zijn waarden van metingen om de minuut. De doorgetrokken blauwe lijn is het gemiddelde van deze waarden. De rode gestippelde lijn is de uitkomst van de meting met het MINAS protocol.

Figuren 1 en 2 laten twee types zien van verlopen van droge stof en daarmee gerelateerd N en P bij het vullen van de tank. In figuur 1 zal de bemonsteringsnauwkeurigheid door het MINAS protocol laag zijn. De mest die wordt opgezogen in de tank is immers homogeen, daarmee is het onbelangrijk op welk moment een monster genomen wordt. Figuur 2 laat een vracht zien met mest die niet homogeen is. De mest is dikker in de eerste minuten van het laden van de vracht, daarnaast is er rond minuut 10 van het laden een kleine piek waar te nemen. Nu speelt bemonsteringsnauwkeurigheid wel een grote rol, het komt nauw waar we onze (deel)monsters nemen. Het is in ieder geval duidelijk dat het MINAS protocol de eerste piek mist, want het eerste deelmonster wordt genomen na 20% van het vullen van de tank. Opvallend in Figuur 2 is dat Kalium niet gerelateerd is aan de droge stof in de tank.



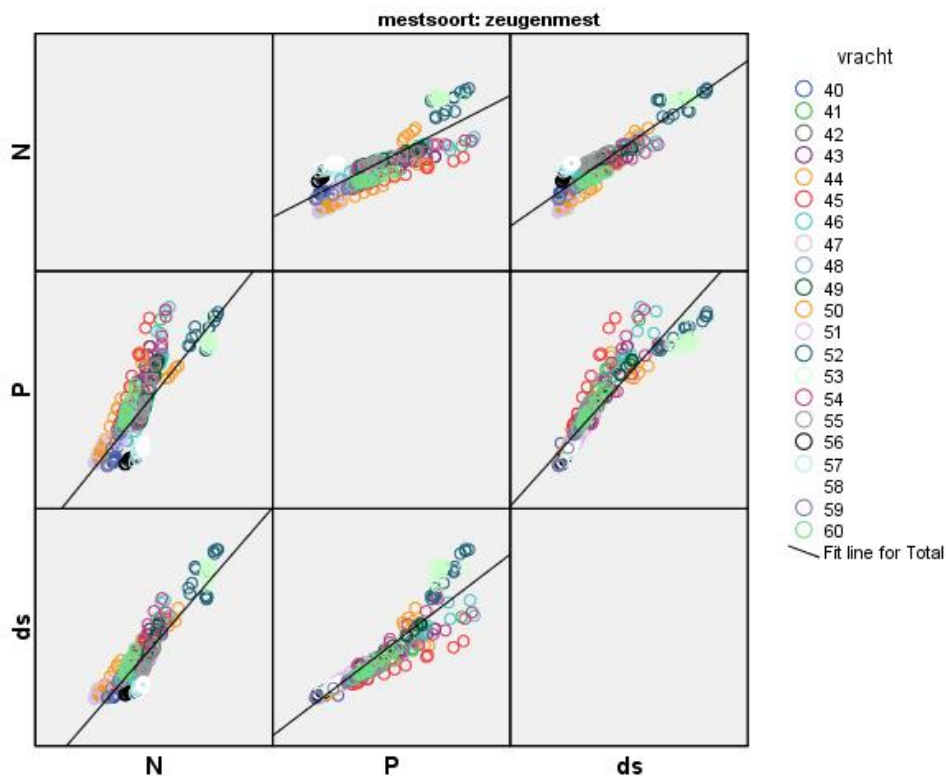
Figuur 2 Verloop van N, P, K en ds bij het vullen van een tank. Blaauwe rondjes zijn waarden van metingen om de minuut. De doorgetrokken blauwe lijn is het gemiddelde van deze waarden. De rode gestippelde lijn is de uitkomst van de meting met het MINAS protocol.

In figuur 3 staan voor vleesvarkensmest en zeugmest de samenhang tussen N, P en ds weergegeven in scatterplots. We zien daarbij een redelijk hoge correlatie (samenhang) tussen deze variabelen. Daarbij moet wel worden aangetekend dat de samenstelling per vracht kan verschillen. Met andere woorden de verhouding tussen N, P en ds in de mest kan per vracht verschillen.

Correlations					
mestsoort			N	P	ds
vleesvarkensmest	N	Pearson Correlation	1	,798**	,897**
		Sig. (2-tailed)		,000	,000
		N	357	357	357
	P	Pearson Correlation	,798**	1	,921**
		Sig. (2-tailed)	,000		,000
		N	357	357	357
	ds	Pearson Correlation	,897**	,921**	1
		Sig. (2-tailed)	,000	,000	
		N	357	357	357
zeugenmest	N	Pearson Correlation	1	,796**	,898**
		Sig. (2-tailed)		,000	,000
		N	361	361	361
	P	Pearson Correlation	,796**	1	,922**
		Sig. (2-tailed)	,000		,000
		N	361	361	361
	ds	Pearson Correlation	,898**	,922**	1
		Sig. (2-tailed)	,000	,000	
		N	361	361	361

** . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

De correlatie tussen N, P en ds voor vleesvarkensmest en zeugenmest staat in de onderstaande tabellen:

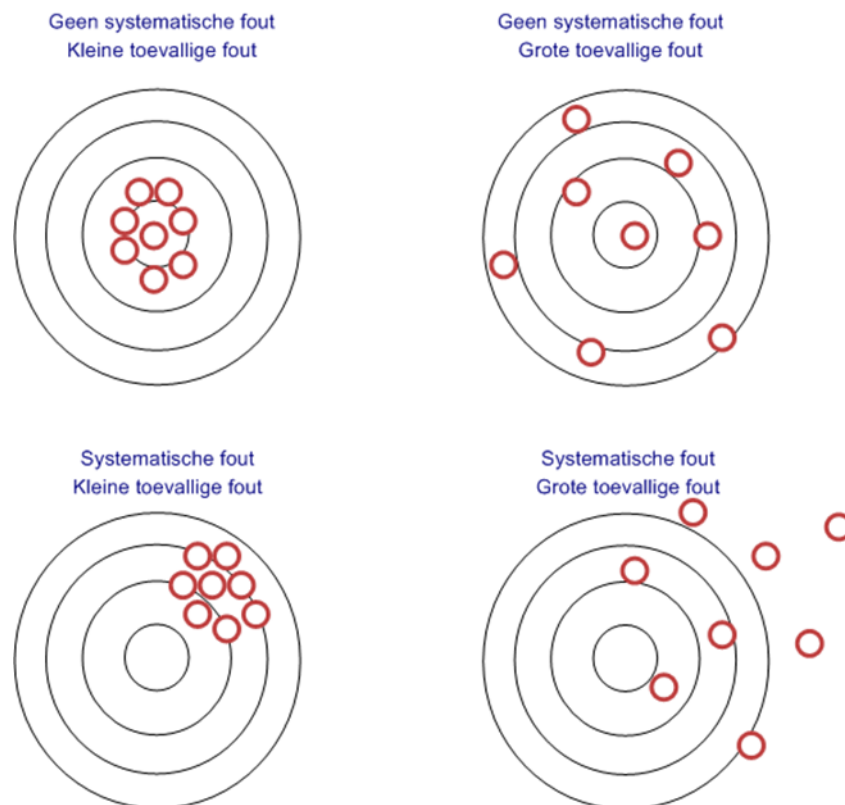


Figuur 3 Scatterplots van de “om-de-minuut-monsters” per vracht voor vleesvarkens- en zeugenmest

3.4.2 Vergelijking MINAS protocol met NIR metingen

Het grote voordeel van NIR metingen is dat er tijdens het laden heel vaak gemeten kan worden. Daarmee kan het eventueel verloop in concentratie in de tank gevolgd worden en daarmee zal de bemonsteringson nauwkeurigheid voor een groot deel verdwijnen. Dan houden we alleen nog een

analyseonnauwkeurigheid van de NIR meting over. Het tweede voordeel van veel metingen is dat de schatting van het gemiddelde steeds beter wordt naarmate we meer metingen doen. Concluderend moet het onderzoek van NIR metingen van mest zich richten om de nauwkeurigheid van die meting met daarbij bijzondere aandacht voor **systematische meetfout (bias)**. Wanneer we structureel onder- of overschatten komt deze fout telkens terug en hebben we te maken met een structurele afwijking onafhankelijk van het aantal metingen dat we doen. In Figuur 4 zien we daar een illustratie van. Een meting is vergeleken met een schietschijf. De echte (onbekende) waarde van een monster (bijvoorbeeld de hoeveelheid stikstof in een monster) willen we benaderen door een meting. Door onnauwkeurigheid zitten we niet altijd in de roos. De meest wenselijke situatie is getekend links boven. Een kleine toevallige fout (onnauwkeurigheid) en geen systematische meetfout. In het plaatje rechtsboven zien we een voorbeeld, van geen systematische meetfout, maar wel een grote onnauwkeurigheid in de bepaling zelf. De onderste twee plaatjes laten een systematische meetfout zien. Linksonder een plaatje met een kleine onnauwkeurigheid, maar wel een systematische afwijking in de bepaling van de waarde.



Figuur 4 Vergelijking van een meting met een schietschijf. De echte waarde is de roos, met een meting doen we een poging die echte waarde te benaderen. Daarbij zal altijd onnauwkeurigheid optreden.

In het artikel van Saeys et al. wordt gesproken van een systematische fout (bias) van 0.084 g/ liter voor totaal stikstof en 0.5 g/ liter van fosfor. Vooral voor fosfor is dit heel groot te noemen, varkensmest heeft een vrij laag fosforgehalte. Deze systematische fout is berekend aan de hand van een validatieset. Saeys et al. genereerde een model met partial-least-squares-regression op basis van 420 varkensmest monsters uit 2004. Vervolgens werd dit model toegepast op een validatieset van 164 varkensmest monsters uit 2003. Deze 164 mestmonsters kunnen als

onafhankelijk worden beschouwd en daarmee kan zowel de systematische als de toevallige fout berekend worden. De systematische fout is de gemiddelde afwijking van de voorspelde waarden (met het model gebaseerd op de 420 mestmonsters) en de gemeten waarden van de 164 mestmonsters. Ideaal gezien zou dit verschil 0 moeten zijn. Wanneer dit niet zo is, spreken we van een systematische fout. Het model voorspelt systematisch te hoog of te laag. Saeys et al. noemen de systematische fout in dit geval een “small year specific bias”.

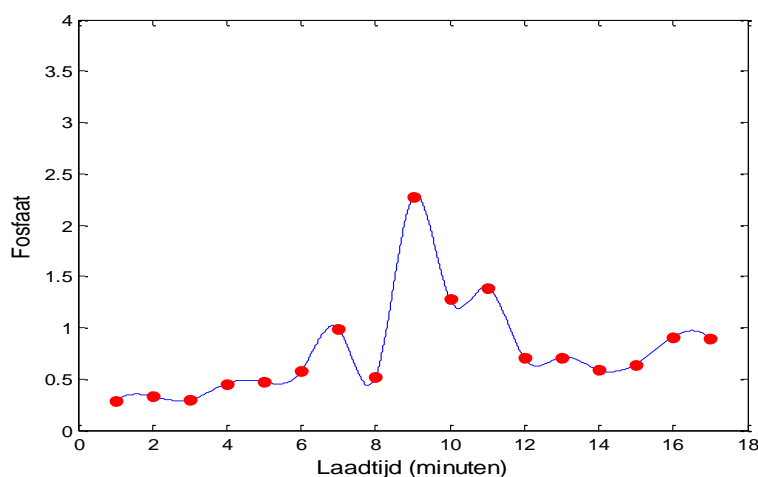
Wanneer we uitgaan van **geen systematische onnauwkeurigheden** wordt de vergelijking van NIR metingen ten opzichte van het MINAS protocol als volgt. De formule voor het bepalen van de onnauwkeurigheid van een bepaling voor 1 tank:

Onnauwkeurigheid = bemonsteringsonnauwkeurigheid + analyseonnauwkeurigheid

$$s_t^2 = s_b^2 + s_a^2 / n$$

waarbij s_t^2 de totale onnauwkeurigheid is uitgedrukt in variantie, s_b^2 de variantie van de bemonsteringsonnauwkeurigheid en s_a^2 de variantie van de onnauwkeurigheid van het laboratorium/ NIR meting en n het aantal metingen in laboratorium of met NIR.

In dit onderzoek richten we ons op varkensmest. In het eerdere onderzoek zijn in totaal 47 vrachten onderzocht (26 vrachten met vleesvarkensmest en 21 vrachten met zeugenmest). Deze vrachten zijn als uitgangspunt genomen om de bemonsteringsonnauwkeurigheid te bepalen bij verschillende bemonsteringsfrequentie. Met behulp van het wiskundig rekenprogramma Matlab zijn de vrachten varkensmest op een fijne frequentie van punten in de tijd geïnterpoleerd, vanaf de minuut 1. Dit geeft de mogelijkheid het om het MINAS protocol te vergelijken met andere bemonsteringsfrequenties. In figuur 5 daarvan een voorbeeld.



Figuur 5 Verloop van de fosfaatconcentratie tijdens het laden van een tankwagen. De rode punten zijn de gemeten waarden, de blauwe lijn de geïnterpoleerde waarden.

Met deze 47 geïnterpoleerde vrachten kunnen we de bemonsteringsonnauwkeurigheid berekenen, voor het MINAS monster en voor de NIR metingen bij metingen om de minuut, halve minuut

en om de 3 seconde. Zie de twee tabellen hieronder voor de resultaten, uitgedrukt in 2*sigma als percentage. In figuur 6 is dit gevisualiseerd.

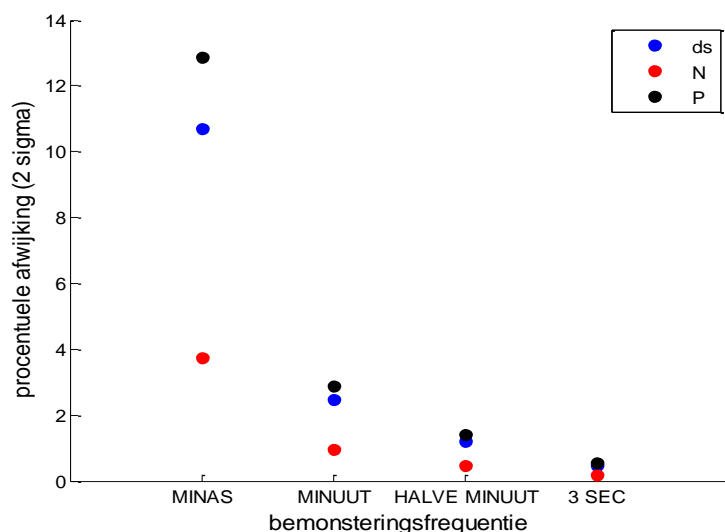
De analyseon nauwkeurigheid van fosfor en stikstof via het laboratorium zijn uit twee verschillende bronnen gehaald. Het artikel van Saeys et al en een ringonderzoek MINAS-laboratoria (PraktijkRapport Varkens 7). De twee rapporten komen grotendeels overeen. Voor fosfor gaan we uit van een onnauwkeurigheid van 20% (2 sigma bij P = 1.5 g/ liter) en voor stikstof een onnauwkeurigheid van 8% (2 sigma bij N = 5 g/ liter).

Het artikel van Saeys geeft een onnauwkeurigheid van de NIR-metingen. Wanneer we dit in percentage uitdrukken, ten opzichte van de gemiddelde gevonden concentraties van P=1.5 en N = 5 krijgen we een grote procentuele afwijking met de NIR metingen. De onnauwkeurigheid voor stikstof is 1.3 g/ liter en voor fosfor 0.9 g/ liter. Uitgedrukt in twee sigma levert dit een procentuele afwijking op van 52% voor N en 120% voor P.

Voor de berekening van totale onnauwkeurigheid gaan we uit van een laadtijd van de tankwagen van 15 minuten.

Manier van meten N	$2 * s_b$	$2 * s_a$	$2 * s_t$	<i>n</i>
MINAS – mengmonster	3.8	8	8.9	1
MINAS – 5 labmetingen	3.8	8	5.2	5
NIR – elke minuut	1.0	52	13.5	15
NIR – elke 30 seconde	0.5	52	9.5	30
NIR – elke 3 seconde	0.2	52	3.0	300

Manier van meten P	$2 * s_b$	$2 * s_a$	$2 * s_t$	<i>n</i>
MINAS – mengmonster	12.9	20	23.8	1
MINAS – 5 labmetingen	12.9	20	15.7	5
NIR – elke minuut	2.9	120	31.1	15
NIR – elke 30 seconde	1.4	120	22.0	30
NIR – elke 3 seconde	0.6	120	7.0	300



Figuur 6 Afname van de bemonsteringsonnauwkeurigheid door het verhogen van de bemonsteringsfrequentie.

3.5 Voorlopige conclusies

- Uit eerder onderzoek is gebleken dat er een hoge correlatie is tussen droge stof, stikstof en fosfaat. Sommige vrachten bleken een andere verhouding tussen stikstof en fosfaat te hebben. Dit is vooral belangrijk wanneer bepaalde concentraties met behulp van correlaties met andere variabelen bepaald moeten worden. Uit de literatuur (Saeys et al.) blijkt dat stikstof rechtstreeks bepaald kan worden met NIR en fosfaat niet rechtstreeks maar met behulp van correlaties van andere metingen. Citaat uit artikel: “A possible reason for the less positive prediction results for Mg, P and Ca can be explained by the fact that these components themselves are not spectrally active in the considered range. Their NIR prediction relies completely on their correlations to other components, such as dry matter, organic matter and total N.
- Met snelle online NIR metingen kan de bemonsteringsonnauwkeurigheid per tank zeer sterk worden terug gedrongen. Het verloop van de concentratie stikstof en fosfaat kan goed gevolgd worden. Daarom kunnen we geen “fouten” meer maken door het missen van pieken in de concentraties van een tank.
- Op basis van de literatuur (Saeys et al) wordt een grote analyseon nauwkeurigheid gevonden voor de bepaling van stikstof en fosfaat, veel hoger dan de analyseon nauwkeurigheid van het laboratorium. Echter wanneer het aantal metingen per vracht kan worden opgevoerd naar bijvoorbeeld 1 meting per 3 seconde wordt de totale onnauwkeurigheid voldoende gereduceerd , dat wil zeggen dat de totale onnauwkeurigheid door bemonstering en analyse van de NIR meting onder die van de MINAS bepaling komen.
- Het model wat uiteindelijk nodig is om de spectra te vertalen naar een meetwaarde van de concentraties in de mest moet gebaseerd zijn op een groot aantal monsters, bij voorkeur van veel verschillende bedrijven. Een precies aantal is moeilijk te zeggen, dit hangt af hoe homogeen mest is, binnen een bedrijf en tussen bedrijven. Paragraaf 3.3 geeft aan dat de (chemische) samenstelling van de mest zeker niet overal hetzelfde is. Wanneer de samenstelling van de mest per bedrijf sterk verschilt is het belangrijk dat veel bedrijven mest aanleveren. Saeys et al. heeft een model gebaseerd op 420 monsters, het is ons niet bekend op hoeveel bedrijven deze monsters zijn verzameld. In de validatie moet veel aandacht besteed worden aan de systematische meetfout van de NIR meting ten opzichte van de analysemeting. De bovenstaande analyses zijn gebaseerd op alleen toevallige meetfouten. Systematische meetfouten zijn niet te reduceren door het aantal (NIR)-metingen te verhogen.

3.6 Robuustheid stikstof en fosfaat bepaling in mest met NIR

Betrokken bij dit traject waren de volgende onderzoekers, vanuit Food & Biobased Research: Rick van de Zedde (projectleider), Kees van Kekem (uitvoerend NIR-onderzoeker), Eric Boer (statistische data-analyse), vanuit ATV: Jean Slangen, vanuit Rikilt: Rob Frankhuizen (NIR-expert), Jaap Driessen (chemicus/ mest expert).

Doelstelling:

- Welke componenten zijn meetbaar met de NIR opstelling en wat is de detectiegevoeligheid bij stikstof en fosfaat oplossingen in water én ook in mest.
- Welke van relevante stoffen zijn actief in het NIR-bereik van 700 – 2500nm.

Methode: verschillende monsters prepareren, metingen doen op de spectrometer, data opslaan en vervolgens analyseren door een NIR ijklijn op te bouwen. Het resulterende NIR-model kan vervolgens worden geanalyseerd op de betrouwbaarheid van de voorspelde data. De analyse welke verschillen meetbaar zijn in de opstelling zal plaatsvinden door in een monster van zowel mest als water kleine hoeveelheden van stoffen op te lossen en verschillende oplossingsvariëaties. Het doel van de test is het voorspellen van deze oplossingsconcentraties. Deze concentraties zijn vergelijkbaar met de variaties in voorkomen in regulieren varkensmest en vormen daarom een goede eerste verkenning van de direct meetbare resultaten die NIR in de praktijk kan halen.

Uitgevoerde stappen:

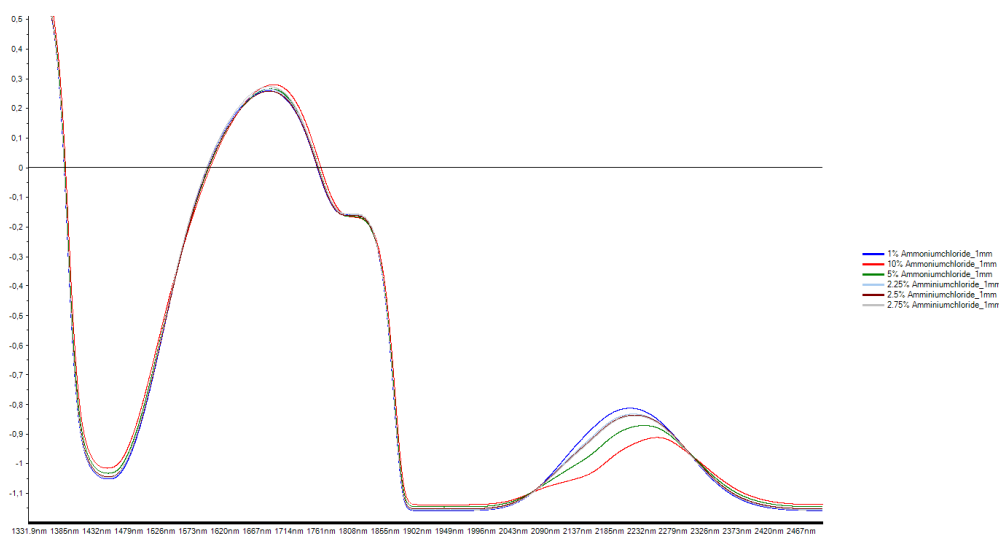
- Monster voorbereid door verschillende concentraties van specifieke stoffen op te lossen wat en mest.
- Spectra gecalibreerd opgenomen met behulp van een spectrometer.
- Absorptie van het licht bepaald ten opzichte van een referentie spectrum
- SNV^2 toegepast op de data: de standard normal variate techniek (SVN) bleek een cruciale stap waarmee de spectra geschaald worden. Variaties door lichtintensiteit en andere niet-relevante variaties die alleen off-set zijn in het signaal worden hierdoor opgeheven, waardoor de spectra over elkaar heen komen te liggen en daarmee op het oog goed te beoordelen zijn in kwaliteit.

3.6.1 Oplossingen in water

Uitgevoerde meting: NIR metingen in 1 mm kuvet op de Perkin Elmer met transmissiemetingen. De toegepaste oplossingen zijn:

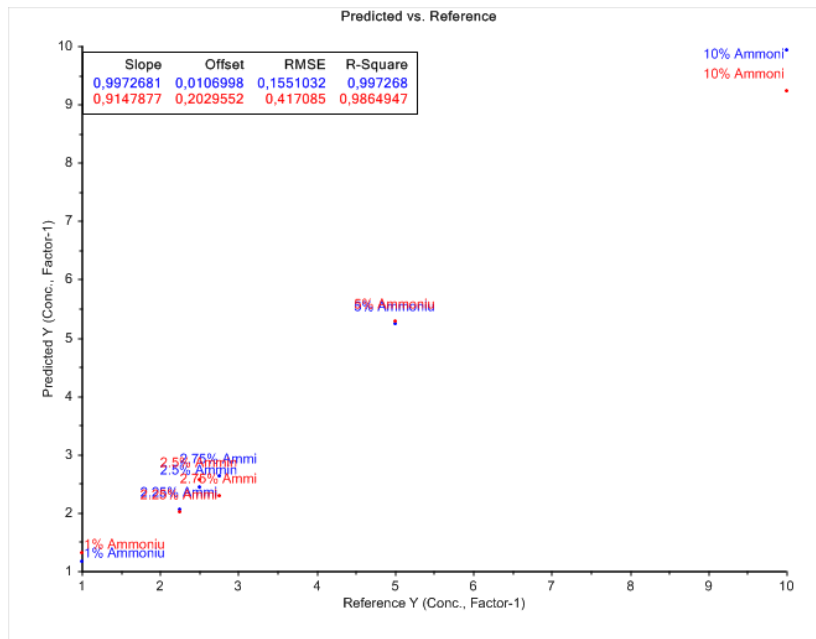
Stikstof oplossingen - Verschillende verbindingen van stikstof, te weten: in NO_3 vorm, NH_3 -vorm, NH_4 -vorm en NH_2 -vorm. Ammonia (NH_3 in water), Ammoniumchloride (NH_4Cl), Natrium nitraat ($Na-NO_3$), Ureum (NH_2) $2CO$

Concentratie variaties opgelost in water: 1.0, 2.25, 2.5, 2.75, 5 en 10 procent

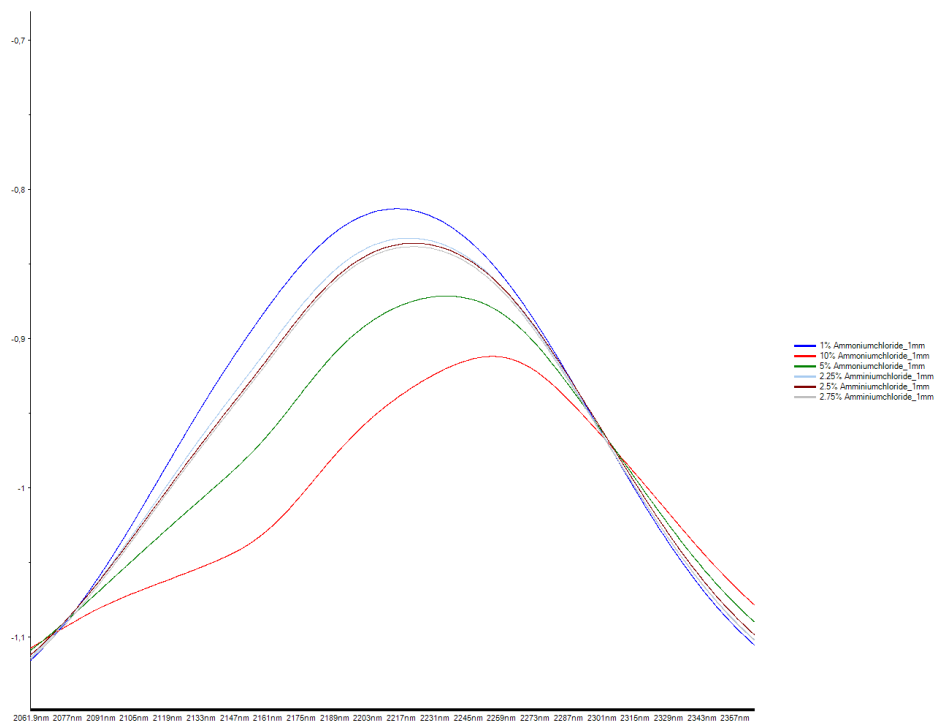


Resultierende spectra per oplossing; 1 tot 10 % ammoniumchloride

² http://nl.wikipedia.org/wiki/Standard_Normal_Variate



Resulterende nauwkeurig voorspellend regressiemodel met een r^2 van 0.99.

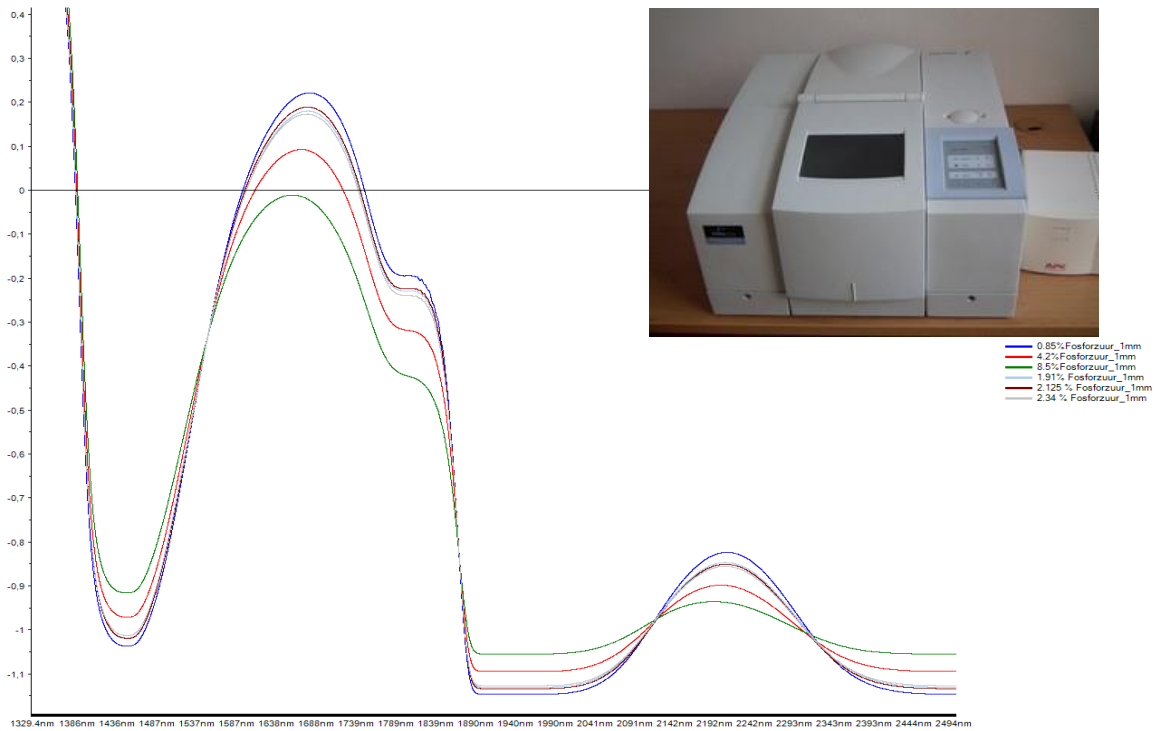


S

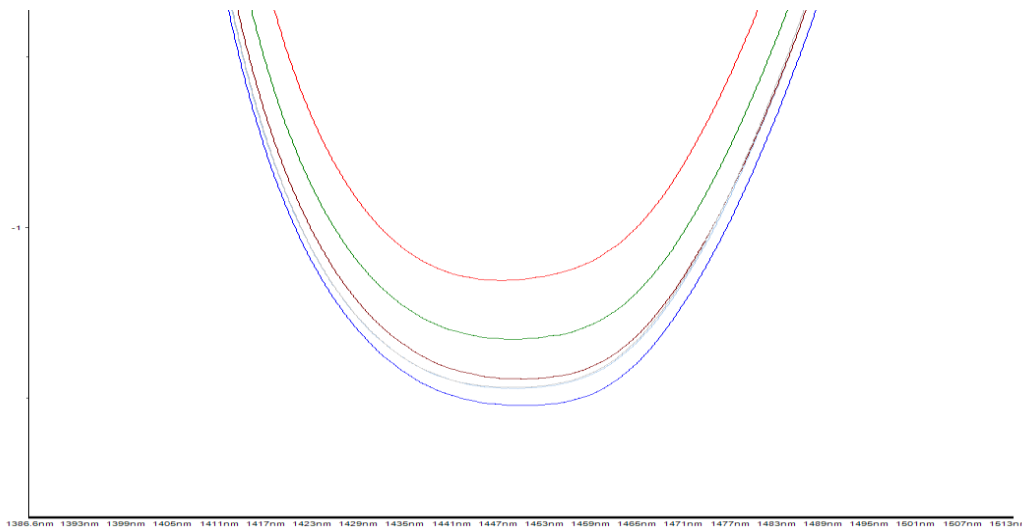
Specifieke uitsnede van de resulterende spectra per oplossing: 1 tot 10 % ammoniumchloride rondom 2060 tot 2360nm waarin het verschil in gemeten waarden duidelijk zichtbaar wordt.

Fosfaat-bepaling - Gehanteerde chemisch component: Fosforzuur (H_3PO_4).

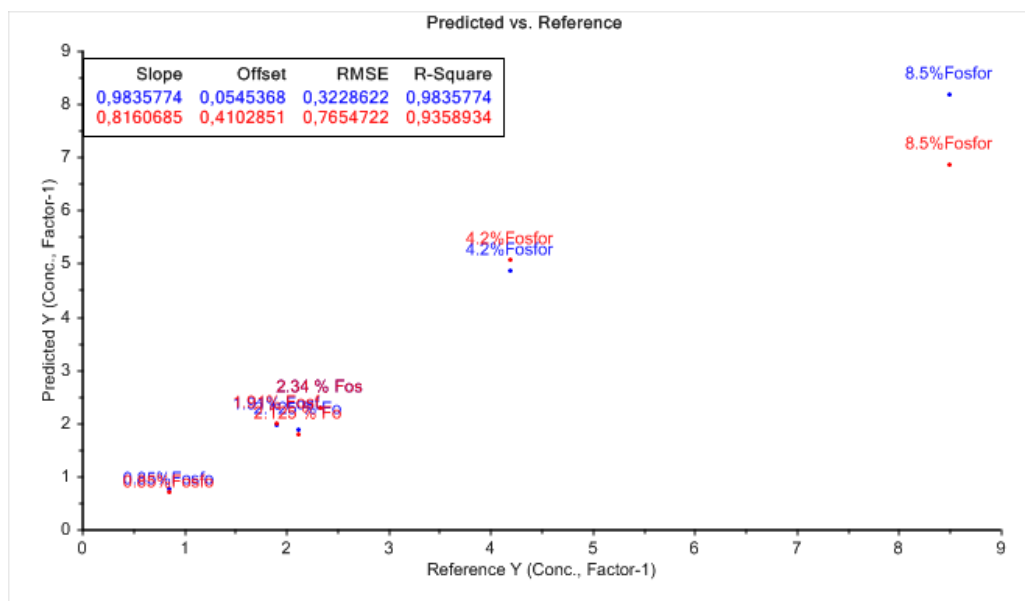
6 verschillende oplossingen : 0.85, 1.9, 2.1, 2.3, 4.2 en 8.5% oplossing in water.



Wat je hieronder/ boven ziet zijn diepe dippen door de absorptie van water (OH), en daarnaast de absorptie van licht door de NH-bindingen in ammonium chloride 1430nm en zeker heel sterk rondom 2160 nm die lineair verband hebben met de oplossingen (zie legenda).



Detail uitsnede van de absorptiespectra van de grafiek hierboven rond 1430nm.



Grafiek hierboven laat een hoge R-square zien (0.98) waarmee aangetoond is dat de verschillende fosfor oplossingen goed te voorspellen zijn met een NIR-model.

De metingen en resulterende grafieken hierboven zijn uitgevoerd in transmissie modus op een oplossing van ammoniumchloride en fosforzuur in water. Transmissie is dat licht door een buisje wordt gestuurd en aan de andere zijde door de spectrometer wordt opgevangen. Het doel van deze test was om te bepalen of de NIR opstelling überhaupt stoffen kan waarnemen die in mest zitten om te bepalen of de opstelling an sich geschikt is. Op basis van de bovenstaande uitkomsten is dit antwoord positief.

Over de resultaten voor oplossingen van fosforzuur in water waren wij eerst skeptisch, omdat dit een artefact leek. In de literatuur wordt ook onderkend dat fosfor nauwelijks meetbaar is in dierlijke mest (zie paragraaf 2.1.2). Na analyse hoe het het pure NIR-spectrum van fosforzuur er uit ziet, blijkt dit de trend in de gemeten spectra goed te verklaren. In welke mate deze eigenschap ook nog terug te vinden valt in mestmonsters valt echter te betwijfelen, omdat het om een zeer subtiel verschil gaat, dan waarschijnlijk gemaskeerd wordt door andere stoffen die ook absorpties van het NIR signaal geven rond deze golflengtes.

De volgende stap is van een heldere oplossing in water, naar een oplossing toegevoegd aan reguliere varkensmest, zoals in de volgende paragraaf wordt beschreven.

Mengsel gemaakt van bovenstaande:

1. Mengsel 1: 0.2% van (natriumnitraat, ammoniumchloride, ureum, ammonia), 0.17% fosforzuur.
2. Mengsel 2: 1.0% van (natriumnitraat, ammoniumchloride, ureum, ammonia), 0.85% fosforzuur.
3. Mengsel 3: 2.0% van (natriumnitraat, ammoniumchloride, ureum, ammonia), 1.7% fosforzuur.

Van de bovenstaande oplossingen zijn transmissie spectra vastgelegd in het bereik 700 – 2500nm. Per oplossing 1 spectrum obv 5 herhalingsmetingen.

3.6.2 Oplossingen in mest met reflectie meting

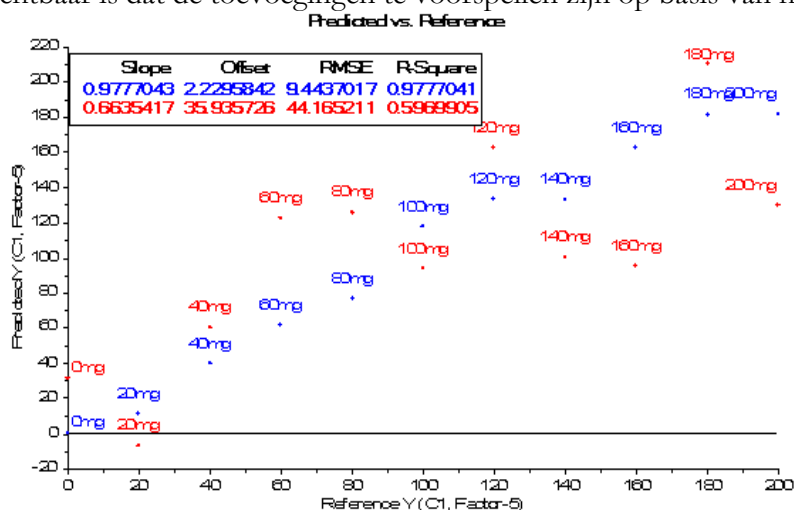
De varkensmest gebruikt in deze test is verkregen via de varkenshouder van Setten in Bennekom, en de monsters zijn gemeten op de Perkin Elmer spectrometer in reflectie-modus in een petriskaal op een spindle, waardoor de mest roterend is gemeten.

Aanpak:

40ml mest in costa-buis van 50ml, apparaat klaar gezet met lege petriskaal, tijdens handmatig schudden, dop er af, in petriskaal schenken en vervolgens 1 minuut meten. Dit levert één gemiddeld spectrum op. De spindle roteert om te voorkomen dat continue op dezelfde plek wordt gemeten. NB: Ruis daalt tijdens deze minuut, en visueel daalt/ stijgt of verschuift dit spectrum niet.

3.6.3 Binnen een mest monster – toevoegingen voorspellen

Binnen één mestmonster hebben we in oplopende hoeveelheid ammoniumchloride (NH₄ Cl) toegevoegd en gemeten op de proefopstelling (oplossingen tussen 0 en 200mg op NIRQuest van Ocean Optics (900 – 2500)). Vervolgens hebben we een statistische model ontwikkeld met gebruikmakend van de software Unscrambler met onderstaand resultaat, waarbij duidelijk zichtbaar is dat de toevoegingen te voorspellen zijn op basis van het NIR signaal.



Inzichten: als we de range van het spectrum verkleinen van de Ocean Optics spectrometer, dan levert dit vergelijkbare resultaten op als wanneer we in de hele range (900-2500nm) meten. Vooral 60 mg en 200 mg zijn bij kruisvalidatie lastig te voorspellen door het model. Doordat we op een beperkte dataset hebben getest, kunnen we geen definitieve conclusies trekken. Wel is een algemene conclusie valide, en dat is dat we de trend duidelijk zichtbaar kunnen maken in de bovenstaande correlatie grafiek (r-square van 0,977), namelijk dat we lage concentraties naar hoge concentraties duidelijk terugzien in het voorspellend model. Een andere belangrijke conclusie is dat op grond van deze data het bereik van 1700-2500 geen enkele meerwaarde geeft in de kwaliteit van het voorspellende NIR-model. Voor de toekomst betekent dit dat de spectrometer mogelijk niet persé dit NIR extended bereik hoeft te kunnen meten, wat per spectrometer een significante kostenbesparing oplevert in de aanschafsprijs.

Transflectie metingen in water met de ontwikkelde optische kop en de verschillende NH₄Cl oplossingen op de Perkin Elmer geven goede resultaten. De resultaten voor de NH₄Cl-oplossingen in water opgemeten in transflectantie met de ontwikkelde optische meetkop liggen in lijn van wat we ook in eerdere testen op de Perkin Elmer gezien hebben.

De spectrale verschillen voor de monsters met verschillend ureumgehalte zitten in de spectrale zone waar de verschillen ook worden verwacht, dus het model lijkt correct.

3.6.4 Toegevoegde chemische componenten in mest

In dit experiment hebben we verschillende concentraties toegevoegd waarin stikstof-elementen waren opgenomen. We konden helaas geen fosforzuur toevoegen, vanwege de aanwezige carbonaat in de mest gaat de mest schuimen met luchtballen, waardoor NIR-metingen niet meer betrouwbaar mogelijk werden. Een alternatief zou Na₃-PO₄ of Na₂-HPO₄ of NaH₂ PO₄ kunnen, maar dit hebben we niet gedaan.

4 verschillende oplossingen in 2 verschillende concentraties, te weten:

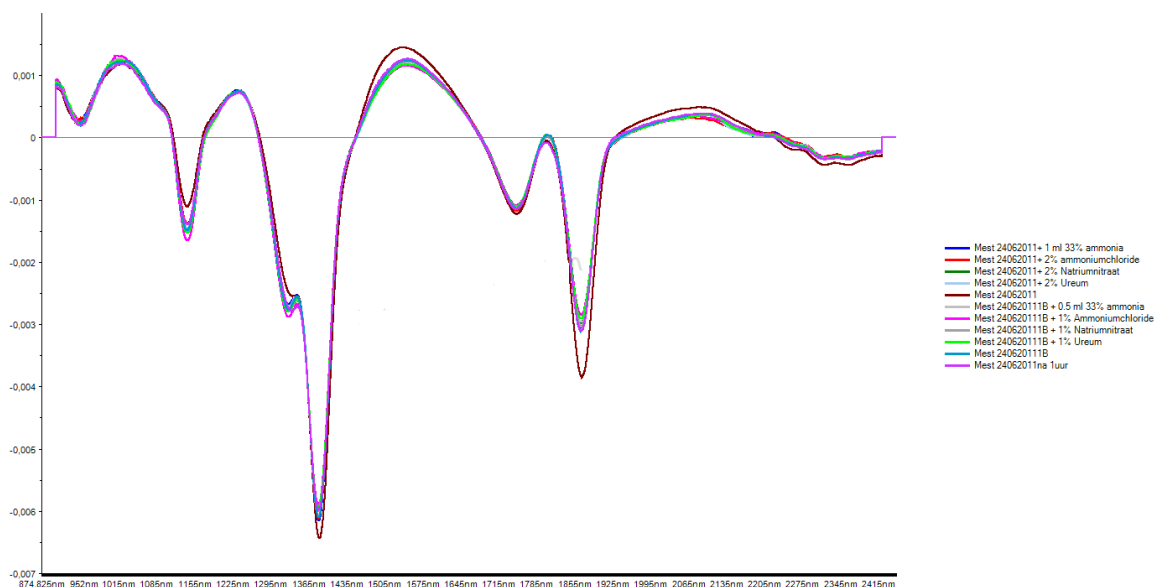
40ml mest met toevoeging:

- 1ml 33% ammonia toegevoegd.
- 2% ammoniumchloride
- 2% natriumnitraat
- 2% ureum

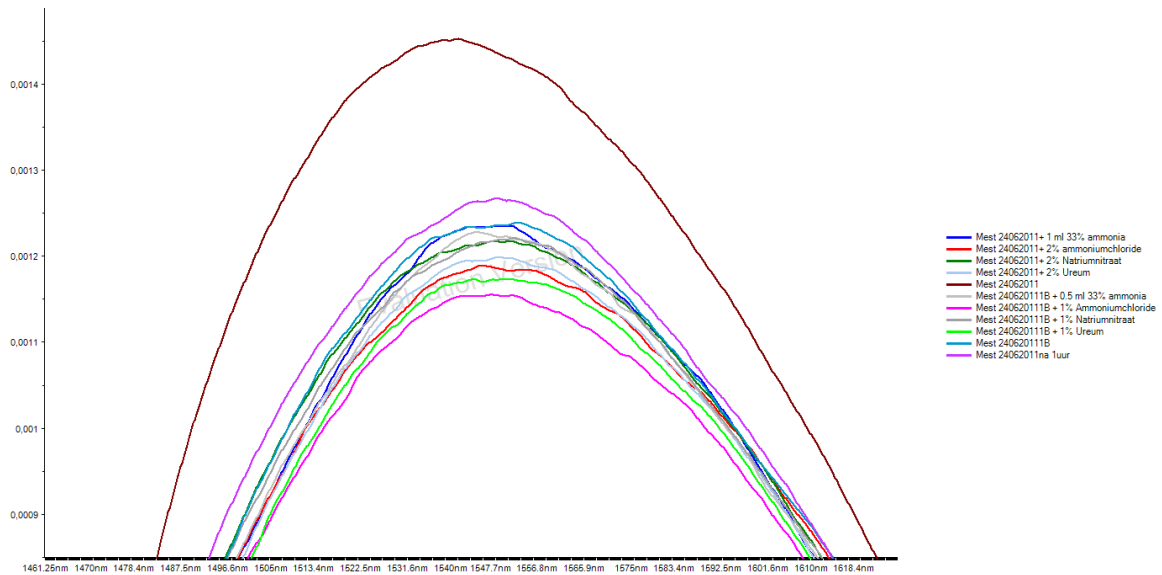
40ml nieuw mestmonster tov vorige serie met toevoeging:

- 0.5ml 33% ammonia toegevoegd.
- 1% ammoniumchloride
- 1% natriumnitraat
- 1% ureum

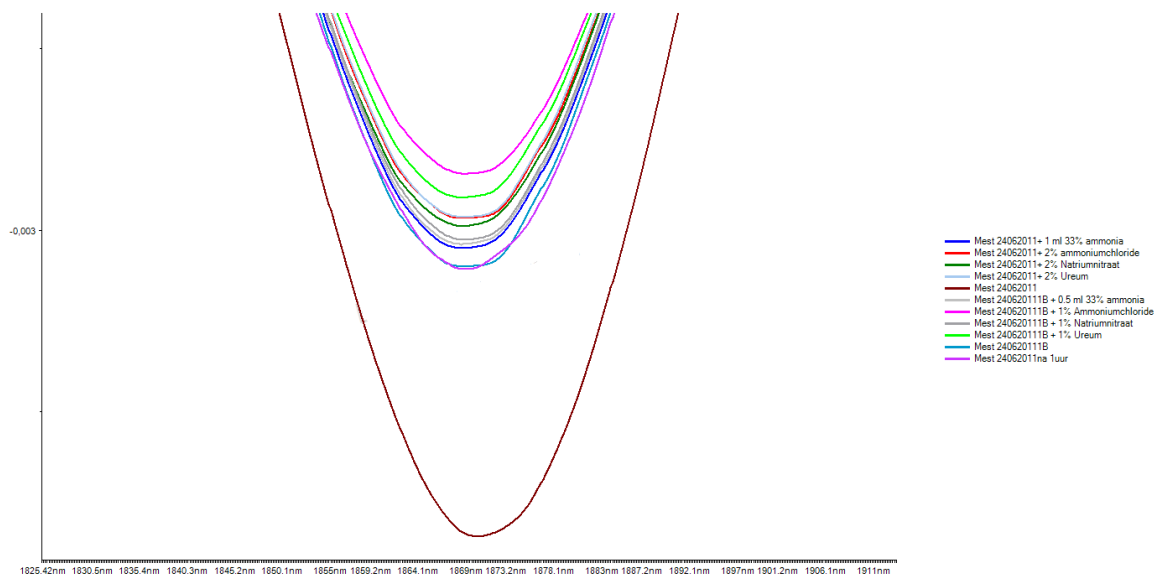
Gemeten op Perkin Elmer met reflectie opstelling en spindle zoals boven beschreven.



De verschillende resulterende spectra van mest waarin verschillende concentraties zijn opgelost.

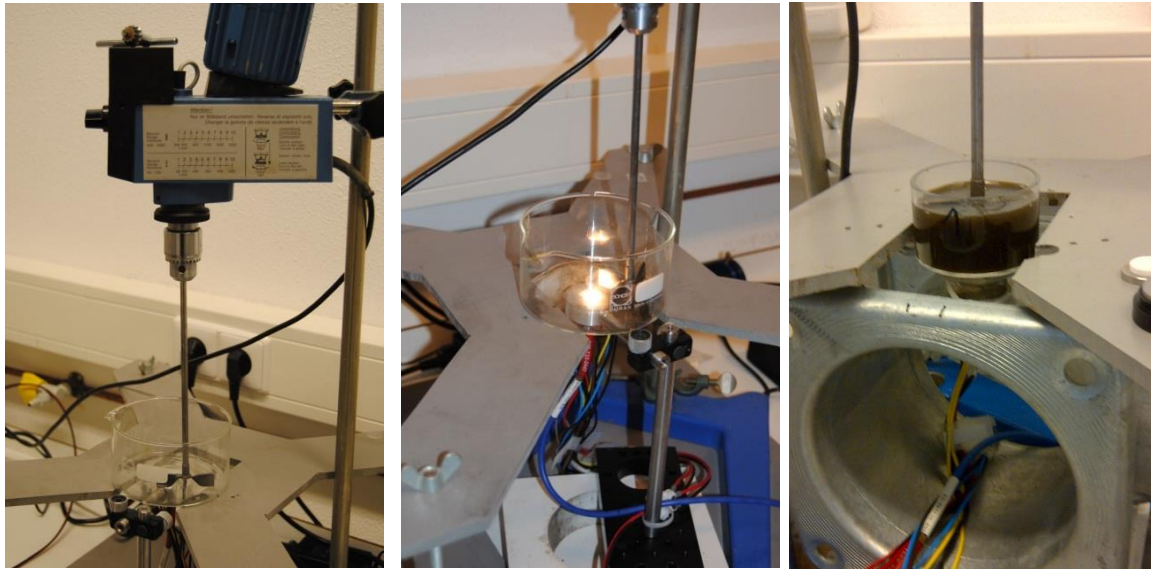


Uitsnede van de bovenstaande grafiek rondom 1550nm waarin de verschillen in absorptie per sample duidelijk te zien zijn.



Het bleek niet mogelijk om betrouwbaar voorspellend NIR-model te ontwikkelen, daarom vielen deze resultaten tegen, want uit bovenstaande grafieken valt geen éénduidige conclusie te trekken, wat wel duidelijk op het oog te zien is, zoals ook de laatste grafiek laat zien is dat er een verschil te zien is tussen de verschillende oplossingen in varkensmest.

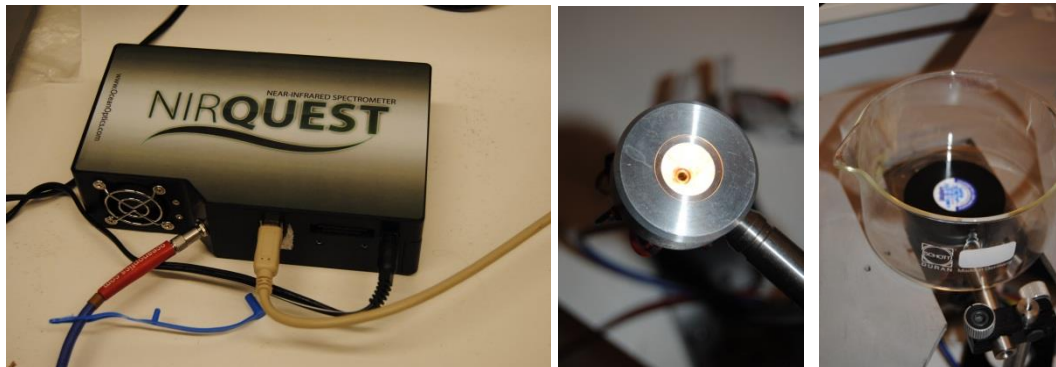
3.7 Proefopstelling



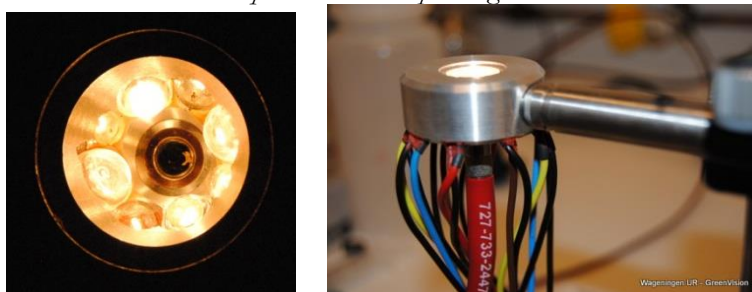
Linksboven de werfvelkolom en de cuvet waarin het mest monster tijdens wervelen kan worden geanalyseerd.

Midden: De ontwikkelde optische kop onder de cuvet met de lichtsensor op vol vermogen aan

Rechts: de cuvet gevuld met mest terwijl de werfvelkolom de mest rondwervelt om te simuleren dat de mest door de buis wordt getransporteerd. De cuvet staat op de flens wat als tussenstuk zou moeten gaan dienen om tussen de slang en de tankwagen te monteren.



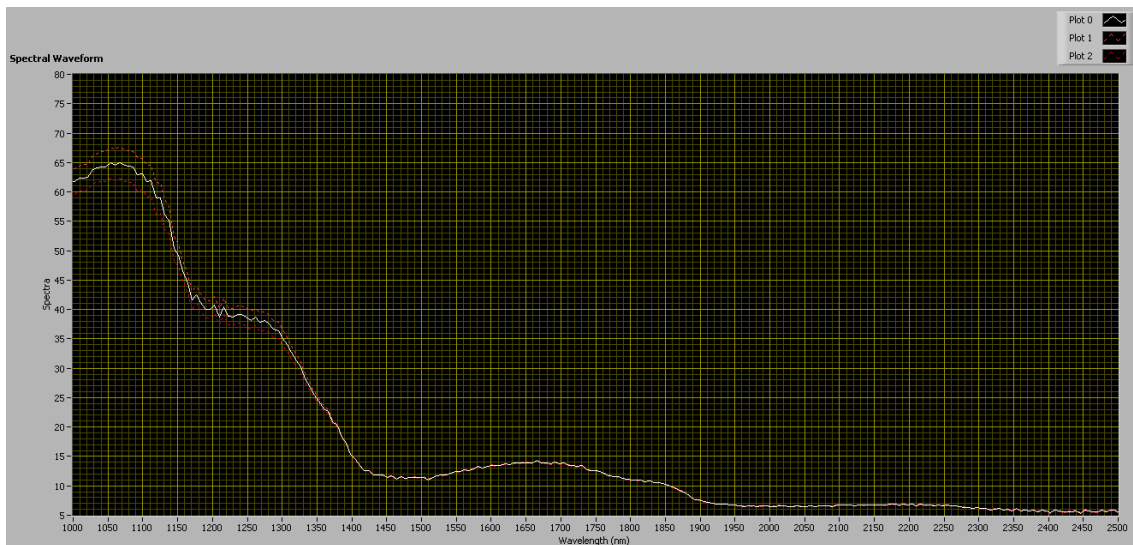
Links: de NIRQUEST spectrometer. Midden: de bovenzijde van de optische kop die naar het mest monster kijkt. Rechts: de cuvet met in de cuvet het spectralon om de opstelling te calibreren.



Links: de optische kop met rondom de kleine halogeenlampen en middenin de optische fiber waarmee het reflecterende licht dat door het mestmonster wordt weerkaatst wordt opgevangen. Rechts: zij-aanzicht van de optische kop waarin middenin de optische fiber te zien is waarmee het reflecterende licht naar de spectrometer wordt geleid en daaromheen de voedingskabels van de individuele halogeenlampjes.

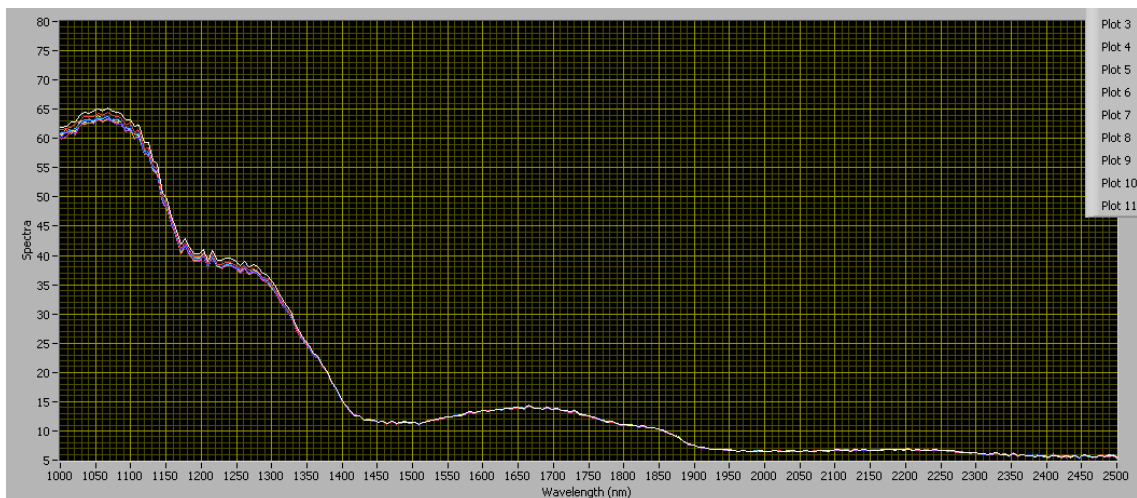
3.7.1 Filteren van metingen

Het doel van de opstelling was dat we goede herhalingsmetingen kunnen uitvoeren in niet-homogene mest monsters plus voorkomen dat het mestmonster opwarmt door de warmte die potentieel door de halogeenvlampen wordt gegenereerd. We hebben het vastleggen van spectra specifiek ontwikkeld voor deze opstelling, de lampen staan in altijd op laag vermogen zacht te branden, dwz. dat de halogeenvlampen op het oog net zichtbaar aan staan. Hierdoor worden de lampen niet warm en blijft de temperatuur van het mestmonster stabiel. Zodra een meting wordt uitgevoerd, wordt het vermogen van de lampen ca. 800 ms tot maximaal opgevoerd en in deze piekperiode worden er 12 metingen vastgelegd door de spectrometer. Hieronder staat het gemiddelde en de standaarddeviatie van deze metingen.

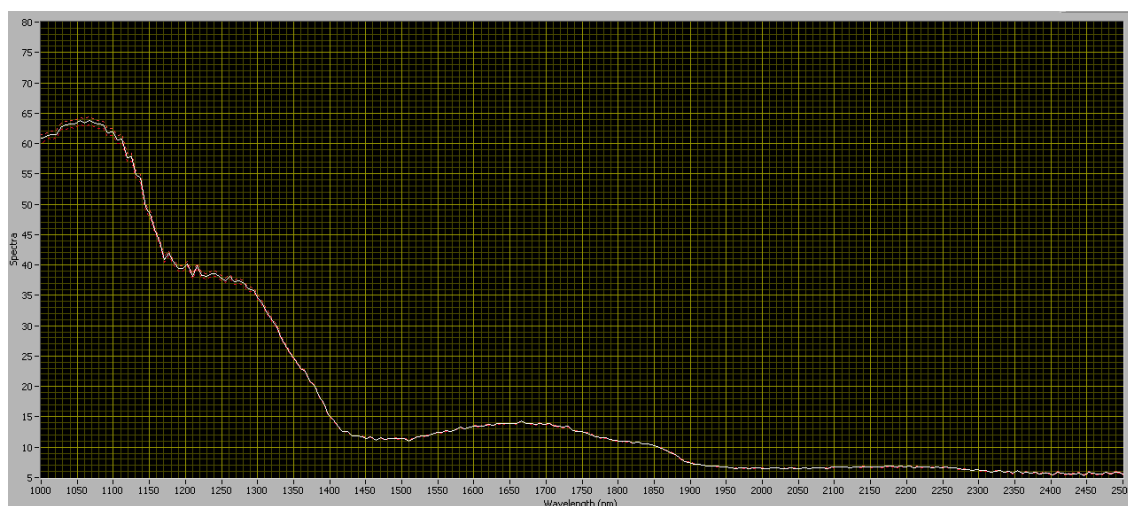


12 metingen – gemiddelde (wit) +/- standaarddeviatie (in rood)

Door de niet-homogene samenstelling van de mest kan er soms een klein stukje hout/ zand exact voor de optische kop zitten waardoor er veel meer licht wordt gereflecteerd vergeleken met de andere metingen. De grafiek hieronder laat het resultaat zien waarin de outlier (de reflectie op het stukje hout) wordt verwijderd.



12 mestmetingen – zonder outliers

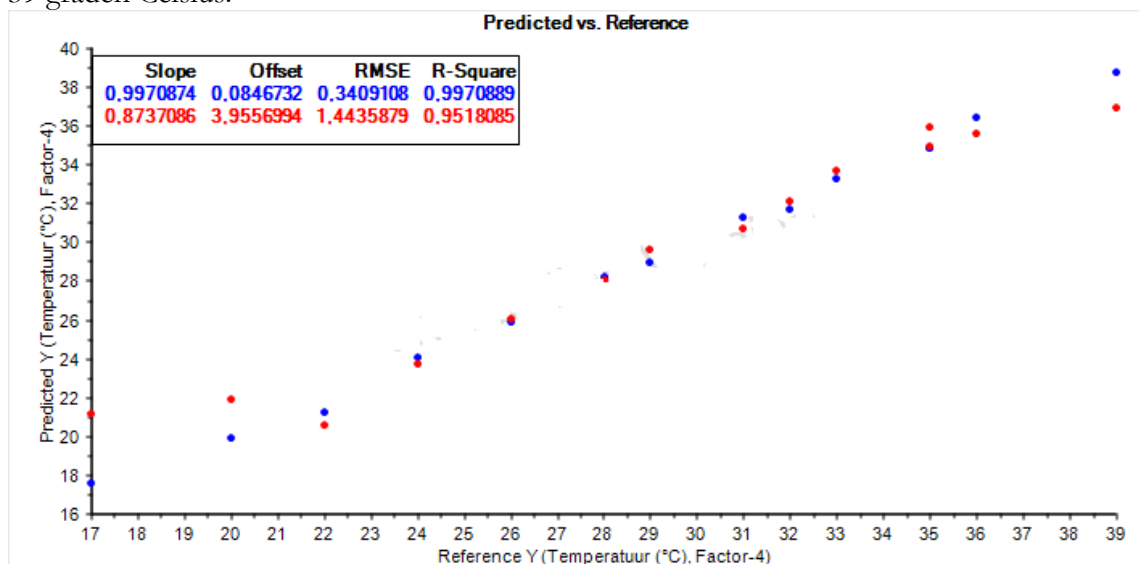


12 metingen (outliers verwijderd) – gemiddelde +- standaarddeviatie

Hierboven wordt het gemiddelde en de standaarddeviatie van de 12 opnamen weergegeven waarin de outliers zijn verwijderd. Hierdoor wordt de standaarddeviatie een stuk kleiner, waardoor de betrouwbaarheid van het signaal en daarmee het resulterende NIR-model robuuster.

3.7.2 NIR als voorspeller van temperatuur

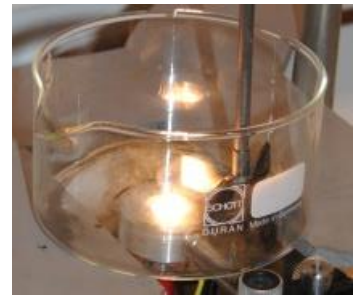
Om te onderbouwen hoe gevaarlijk de indirecte NIR sensor in combinatie met een statistisch model is, moeten we melden in beginsel ook resultaten te hebben geboekt waarin op het eerste gezicht een prachtige correlatie werd gehaald om de toevoeging in mest te voorspellen. Achteraf bleek dat de felle halogeenlamp van de opstelling het mest monster langzaam opwarmde, waardoor de statistische methode de ‘binnenbocht’ koos en een goed voorspellend model van de temperatuur van de mest te hebben gemaakt (zie grafiek hieronder met temp variatie van 17 tot 39 graden Celsius).



We hebben dit opgelost door de lamp wel sluimerend op temperatuur te houden, om de opwarmtijd van de lamp alleen bij aanvang van een experiment te hoeven uitvoeren, tijdens de meting wordt de lamp een halve seconde maximaal aangestuurd (flits) om daarna snel terug te zakken in de sluimer modus. Hierdoor werd het monster zelf niet meer significant opgewarmd.

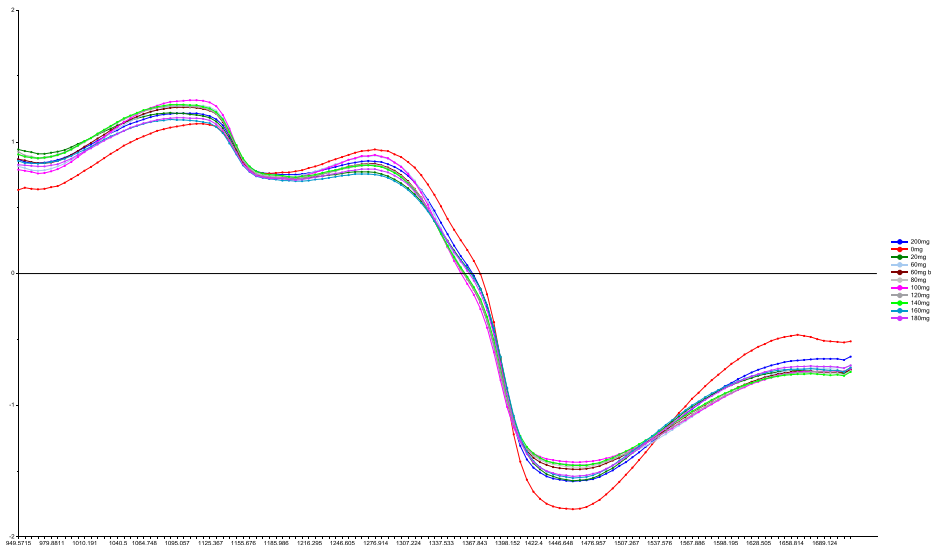
3.7.3 *Wervelen en gebrek aan signaal*

Ons doel is het analyseren van dierlijke mest terwijl de put wordt leeggepompt in de mestwagen. Bij testen bleek echter dat het nabootsen van de werveling niet eenvoudig is, want door de wervelkolom (zie foto) op volle snelheid te zetten, bleek dat de lichtere deeltjes in de mest naar boven stroomden, waardoor het NIR signaal sterk terugviel. Door de lichtbron te maximaliseren en de gevoeligheid van de sensor te maximaliseren hebben we bij specifieke wervelsnelheden bruikbare NIR signalen weten te realiseren, alhoewel de conclusie helaas ook was dat we in deze nagebootste situatie onvoldoende signaal boven 1900nm kunnen krijgen met de Ocean Optics spectrometer. Het NIR signaal hangt sterk af van de hoeveelheid vaste deeltjes die de optische kop worden belicht en waarvan het reflectiesignaal van het licht op deze deeltjes wordt weerkaatst in de fiber waarmee de spectrometer het licht op vangt om vervolgens om te zetten naar een NIR spectrum. Des te meer deeltjes voor de optische kop, des te meer signaal. De gebruikte wervelkolom duwt juist deze vaste deeltjes omhoog en weg van de optische kop en we kwamen tot de conclusie dat het feit dat deeltjes niet vlak voor de optische kop langs komen waarschijnlijk niet representatief is voor de beoogde toepassing waarin de NIR kop naar langstromende mest in de buis kijkt. Niet wervelen daarentegen is ook niet representatief, omdat dan alle vaste deeltjes naar de bodem zinken en voor de optische kop komen te liggen en mogelijk een te mooi resultaat geven waarin goede correlaties met stikstof/ fosfaat gehalten in dierlijke mest worden behaald, maar naderhand niet op te schalen blijven richting een praktijktoepassing.

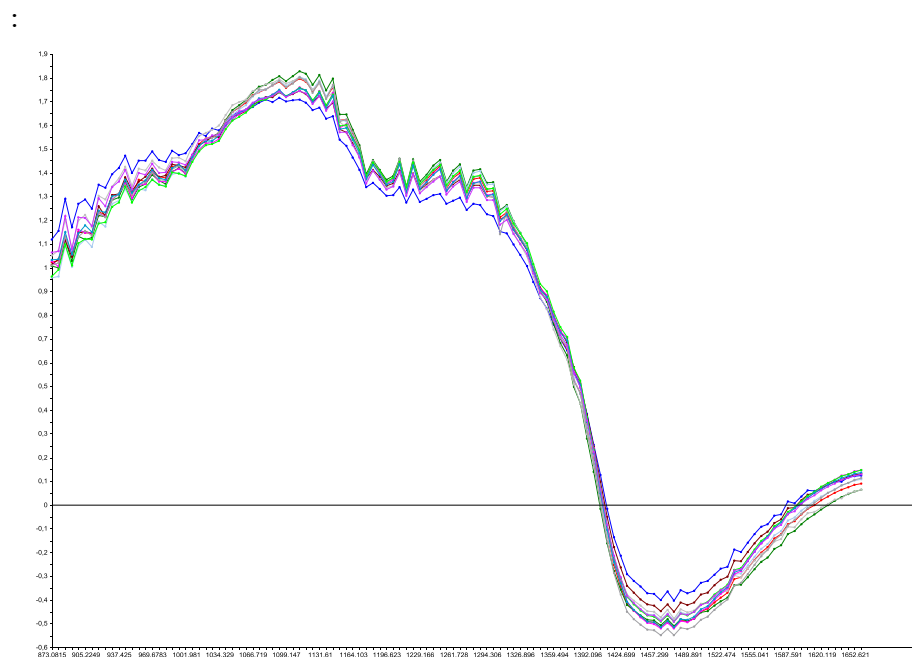


3.7.4 *Vergelijking NIR Quest en de Zeiss spectrometer*

Onderstaande grafieken tonen identieke metingen op twee verschillende spectrometers. Te weten de NIR Quest van Ocean Optics met een range van 1000- 2500nm en de Zeiss MCS 511 met een range van 950 – 1700nm. Het betreft 10 verschillende oplossingen van NH₄Cl in een mest monster, verdere uitkomsten zijn in deze paragraaf niet relevant, omdat we in paragraaf 3.6.3 een experiment beschrijven waarin we deze verschillende oplossingen specifiek proberen te voorspellen met een statistisch model. Deze paragraaf gaat specifiek over de analyse van de noise-level van de NIRQuest grafiek.



Spectra van 10 oplossingen van NH₄Cl in een mest monster opgenomen met de Zeiss MCS 511 met een range van 950 – 1700nm.



Spectra van 10 oplossingen van NH₄Cl in een mest monster opgenomen met de Ocean Optics data in dezelfde bereik als de grafiek hiervoor.

Uit bovenstaande grafieken is duidelijk te zien dat de signal-to-noise ratio van de Zeiss spectrometer is vele malen hoger dan de Ocean Optics, terwijl deze spectrometer een groter bereik heeft, tot 2500nm, levert dit juist minder betrouwbare informatie op. Onze conclusie is daarmee ook dat de Zeiss spectrometer kwalitatief een betrouwbaarder signaal oplevert.

4 Discussie

4.1 Inzichten/ kanttekeningen bij praktijk integratie

NIRS is een indirecte meetmethode waarbij een statistisch model wordt opgebouwd op basis van van nat-chemische referentiemetingen. De figuren in paragraaf 3.3.2 onderbouwen het gevaar dat NIRS de onderlinge correlaties tussen ds, K, P en N gebruikt om de individuele concentraties te voorspellen, terwijl de grafieken aantonen dat juist deze onderlinge concentraties op vrachtniveau variëren. Deze onderlinge samenhang en ook de variatie tussen vrachten wordt veroorzaakt door zaken zoals;

- Varkensmest is fijner van structuur, minder vervuild troep dan rundermest
- Strooisel/ zaagsel in stal kan per boer in verschillende hoeveelheden in de mest terecht komen.
- Als koeien buiten lopen komt er meer zand in de mest dan wanneer ze binnen zijn.
- Belangrijk is de vulling van de tank en het bezinksel. Hoelang ligt de mest er al?
- Homogeen maken van monsters is van groot belang.
- Cruciaal is het feit dat écht bekend moet worden waar de NIR-meting gevoelig voor is. Wat kan NIR goed meten en wat niet, en wat zal het statistisch model daarom op basis van correlatie tussen de inhoudsstoffen voorspellen, bij voorkeur per mestsoort.

De uitdaging voor de overheid is om te komen tot prestatiekenmerken van de verschillende soorten NIR-apparaten en/inclusief voorwaarden voor validatie, waarmee bevestigd wordt dat de door het bedrijfsleven ontwikkelde ijklijn in orde is. Hierbij moeten in onze beleving twee controle middelen worden ontwikkeld, te weten;

1. De NIR voorspelling van het stikstof en fosfaat gehalte over een hele tank op basis van meer dan 300 NIR analyses momenten vergelijken met de uitkomst van de 5x bemonsteringsmethode zoals nu gangbaar is.
2. Als bij de hierboven beschreven toetsing een grote afwijking wordt geconstateerd moet het systeem in staat zijn om een stap grondiger te kunnen analyseren wat de oorzaak hiervan is. Daarom zou naar onze inzichten bij invoering van NIRs als technologie een tankwagen niet alleen uitgerust moeten worden met een NIRs spectrometer en bijbehorende optica. Ook zal een fraude-proof aftapsysteem moeten worden ontwikkeld waardoor een nat-chemische analyse ter verificatie van de NIR-meting kan worden uitgevoerd conform een nader te ontwikkelen protocol. Hierbij moet zeker worden gesteld dat de NIR-meting plaats heeft gevonden op hetzelfde subsample dat automatisch wordt afgetapt door het systeem. Deze optie op hele precieze monitoring moet worden toegevoegd, omdat een verificatie op basis van de 5x bemonstering van een tank zoals nu in praktijk wordt toegepast onvoldoende nauwkeurig kan worden gecorreleerd aan een individuele NIR meting.

4.2 Hardware leveranciers en relevante onderzoeksgroepen

Uit de literatuurstudie blijken in de afgelopen jaren verschillende onderzoeksgroepen projecten te hebben uitgevoerd waarin de focus lag op NIRS om stikstof en fosfaat gehalten in dierlijke mest te voorspellen. Hieronder een kort overzicht;

- KU Leuven, Faculty of Bioscience Engineering in België en met name het promotie onderzoek van Wouter Saeys.
- Het bedrijf PDK Project Inc. uit Canada – onder leiding van dr. Phil Williams en Dr. Diane Malley – <http://pdkgrain.com/>
- The Institute of Agricultural Engineering, Christian-Albrechts-University Kiel uit Duitsland onder leiding van prof. Dr. Axel Zimmermann en Dr. Christian R. Moschner (zie ook de volgende paragraaf).
- The university of Nebraska-Lincoln, USA en met name het werk van Amy Millmier Schmidt - <http://animalscience.unl.edu/web/anisci/ansc-amy-schmidt>
- Het bedrijf Polytec GmbH uit Duitsland (zie volgende paragraaf).

Daarnaast zijn er zeer veel aanbieders³ van NIR- spectrometer hardware en optica die een schakel kunnen vormen in het realiseren van de beoogde toepassing om NIR te integreren op een tankwagen om inline en per direct het stikstof en fosfaat gehalte te bepalen.


4.3 Overlappend onderzoek aan de Christian Albrechts-Universiteit-Kiel

Tijdens de looptijd van dit project ontdekten we dat de onderzoeksgroep aan de Christian Albrechts-Universiteit-Kiel olv prof. Dr. Axel Zimmermann en Dr. Christian R. Moschner een vergelijkbare toepassing aan het ontwikkelen was in het project ‘Use of NIRS (Near-Infrared Spectroscopy) for real time monitoring of slurry qualities’. Uit de presentaties en artikelen, Hartung, E.; Zimmermann, A.; Thiessen, E. (2009), die over deze toepassing zijn verschenen, blijkt dat ze een stap verder zijn dan wij in dit rapport aan resultaten hebben weten te behalen.

Deze stap bestaat uit het inbouwen van een NIR-spectrometer op een tankwagen, zodat tijdens het laden/ lossen de mest kunnen analyseren met een spectrometer waarin ook de data interpretaties aangeeft wat de samenstelling is van de mest (concentraties N en P). Daarnaast is ook het subsamplen van mestmonsters uit de hoofdstroom na de NIR-meting via een aparte kanaal (hieronder op linker sheet met rood omcirkelt) geautomatiseerd. Dit is een vereiste om een goed statistisch model op te bouwen, want de NIR-meting moet idealiter geïjkt worden op basis van een nat-chemische referentie meting van exact hetzelfde mestmonster als waar de NIR sensor naar keek.

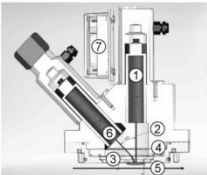
Zie:

³ http://www.rp-photonics.com/bg/buy_spectrometers.html

Project Approach 


Christian-Albrechts-University Kiel
Institute of Agricultural Engineering

Specification of measuring window / optics :




Measuring head:

1. light source
2. path of light
3. sapphire window
4. measurement spot
5. moving sample
6. light uptake
7. power unit




Two parallel windows
Sapphire window: 25 mm diameter
Measuring spot 2 mm below window
Angel optic to light 45°
Identical length of optical fibre cable




Measuring head
Valve for reference sample
Protecting housing

8

Project Approach 

Christian-Albrechts-University Kiel
Institute of Agricultural Engineering

- Reference sampling:
 - Samples were taken parallel to spectra recording;
 - Frozen storage of samples
 - wet chemical analysis of DM, Ntotal, NH4-N, P and K



10

<http://www.balticcompass.org/PDF/Events/Day2/Christian%20R%20Moschner.pdf>

Het bovenstaand traject is uitgevoerd door de Christian-Albrechts-University uit Kiel onder leiding van dr. Christian R. Moschner, dr. Axel Zimmermann en prof. dr. Eberhard Hartung. Vervolgens heeft dit academische traject geresulteerd in een commerciële toepassing die beschikbaar is gekomen in de markt via de sensor leverancier Polytec⁴. Ook werden wij via Paul Hoeksma (Wageningen UR – ASG) in contact gebracht met Walter Veenhuis, directeur van Veenhuis Machines B.V. uit Raalte. Dhr. Veenhuis had ondertussen een project opgezet met het doel een demonstrator te ontwikkelen op basis van de Polytec sensor/ hardware om mest te bemonsteren tijdens het laden van een tankwagen, identiek aan het beoogde doel van dit project.

4.4 Samenwerking Wageningen UR/ TLN en Veenhuis/ Polytec

Hieronder de notulen van een verkennende sessie op 18 juni 2012 om een impressie te geven van de plannen en richtingen die met onderstaande partners zijn besproken;

Aanwezigen: Walter Veenhuis (Veenhuis Machines BV), Jan van der Linden (TLN), Rick van de Zedde (Wageningen UR – FBR), Paul Hoeksma (Wageningen UR – ASG).

Afwezig met afmelding: Frank van den Eijnden (TLN)

In deze vergadering zijn de mogelijkheden en concrete acties besproken hoe het lopende NIR-project bij FBR 'Bemonsteren en analyseren van dierlijke mest op vrachtauto' waar Rick van de Zedde projectleider van is, aansluiting kan vinden met het ontwikkelingstraject waar Walter Veenhuis en een consortium van bedrijven in samenwerking met ASG (Paul Hoeksma) kortgeleden mee gestart is.

Korte samenvatting werkzaamheden FBR

FBR heeft binnen een beleidsondersteunend traject (BO)-traject, gecoördineerd door TLN, een werkende labopstelling ontwikkeld waarin met een NIR-sensor en een speciaal ontwikkeld optische kop in zeer korte tijd (10ms) een mest monster kan worden geanalyseerd op stikstof en fosfaat gehalte. Deze opstelling is op meerdere manieren getest waarbij invloeden van temperatuur, lichtintensiteit en enkele andere prestatie verminderende aspecten zijn opgelost. De

⁴ Besproken in oa. het artikel van Zimmerman in de bijgevoegde link naar de proceedings van de NIR on the GO conference in 2010 - <http://www.grainit.it/NIRontheGO/Atti.pdf>

focus lag hierbij op het daadwerkelijk direct kunnen meten van opgeloste stikstof componenten in dierlijke mest. FBR heeft daarnaast software ontwikkeld om de metingen te verrichten en ook om de resulterende data te verwerken en NIR modellen te ontwikkelen. Ook heeft FBR statistisch aangetoond dat bij min. 300 NIR metingen per volledige tank vulling (20min) NIRS in theorie de zelfde nauwkeurigheid kan halen als de huidige 5x bemonsteren methode via chemische analyse op vaste tijdstippen.chter het opschalen naar een praktijksituatie is lastiger dan verwacht. FBR heeft in een door TLN aangeleverde fles/ buis een kwarts venster gemonteerd om in voorbijgaande mest te meten met de optische kop. Maar het signaal en de betrouwbaarheid van de constructie is onvoldoende om een praktijkproef mee te starten.

Korte samenvatting Veenhuis

De firma Veenhuis heeft, met een consortium van bedrijven en o.a. ASG als externe partner, in een IPC-subsidietraject het doel gesteld om een NIR sensor voor mesttransportvoertuigen te ontwikkelen als alternatief voor de huidige bemonstering en analyse. Via de Duitse firma Polytec heeft Veenhuis de mogelijkheid om een uitontwikkelde NIR constructie (optische kop/ sensor en hardware) die op een tankwagen kan worden gemonteerd aan te schaffen. Het principe is vergelijkbaar met de constructie die FBR op dit moment aan het ontwikkelen is binnen het mest NIR project. Daarnaast bouwt Veenhuis op dit moment een op het Eijkelkamp monsterapparaat gebaseerde meetopstelling (NIR sensor, flow-, druk- en temperatuurmeting) op een aanhanger, die tussen een tankwagen en een mestput/silo kan worden geplaatst, om automatisch kleine mest samples af te tappen en die te koppelen aan de metingen met de Polytec-optische kop. Veenhuis is in principe bereid om naast het uitrusten van zijn eigen product met NIRS-technologie ook dergelijk modules aan derden aan te bieden.

Concreet betekent dit dat via de constructie van Veenhuis aangevuld met de kennis van FBR omtrent de juist proefopzet, analyse van de kwaliteit en validatie van de betrouwbaarheid van het systeem de beide trajecten naadloos op elkaar aan kunnen sluiten. FBR zal met deze aanbeveling het lopende NIR project afronden en in rapport-vorm een totaal overzicht van de werkzaamheden en bevindingen opleveren.

Een volgende stap zou zijn om een grootschalige praktijkproef te ontwerpen, waarin alle aspecten van de NIRS-techniek op een tankwagen worden meegenomen, te weten:

- De invloed van flow en druk in de buis op de betrouwbaarheid van NIR.
- De invloed van temperatuur
- Relatie droge stofgehalte en het stikstof/ fosfaat gehalte.
- De invloed van verschillende typen mest op de betrouwbaarheid.
- Fraude gevoeligheid: invloed van toevoegen van kunstmest, zuivel etc. is dit te detecteren?

Dit vereist veel praktijkmetingen en daarnaast veel 'nat-chemische' analyses. In goed overleg hebben we besproken dat het lab van Wageningen UR (Jean Slangen) geschikt is voor deze taak, vanwege de onafhankelijke positie én de zeer ervaren, jarenlange deskundigheid in het analyseren van mest.

4.5 Stappenplan NIR-project

Dit stappenplan is een uitwerking op basis van een brainstorm van Paul Hoeksma en Rick van de Zedde op 4 juli 2012 in Wageningen.

1. Opbouwen prototype waar mest gesampled kan worden om de x minuten en waarbij elk sample direct aan een NIR-metingen kan worden gekoppeld via de Polytec spectrometer in de door hen ontwikkeld optische kop die naar de langsstromende mest kan kijken. Veenhuis zal ook temperatuur, druk, flow vastleggen. Focus ligt op varkensdrijfmest.
2. Opbouwen NIR-model via prototype, dwz verzamelen van NIR data en samples met bekend stikstof en fosfaat gehalte.
 - a. In de flow meten van mest en deze meetdata (spectra) vergelijken met stilstaande mest, geplaatst in een cuvet op de optische kop van Polytec bij voorkeur in de buis zelf.

GO NO-GO voor stilstaande in-cuvet metingen:

Dit bepaalt of het mogelijk is om heel gericht een NIR-model op te bouwen op basis van stilstaande mestsamples van ca. 100ml die al door nat-chemische analyses zijn geanalyseerd, waarmee heel snel een voorspellend NIR-model dat stikstof en fosfaat kan voorspellen kan worden getest op een voertuig.

Een ander voordeel is dat hiermee geprepareerde mestoplossingen met toevoegingen/ verdunningen ook in het NIR-model kunnen worden opgenomen, zodat identiek aan wat we in ons NIR-project hebben gedaan bepaalt kan worden of NIR écht datgene meet wat gemeten moet worden; Bijvoorbeeld aantoonbaar de N-H bindingen zelf en niet een onjuiste correlatie met het droge stofgehalte.

Alternatief:

- b. NIR model opbouwen via NIR-metingen en aftappen van mestsamples en hier nat-chemische analyse op uitvoeren door Wageningen UR lab van Jean Slangen.
3. Door op de Veenhuis/ Polytec constructie mest monsters te meten met de NIR-kop, plus aftappen om via nat-chemische analyse het stikstof/ fosfaat gehalte te bepalen.

GO NO-GO NIR uitkomst en kwaliteit van het model

Twee criteria voor de go no-go:

- Criterium 1: is een vergelijking met eerder gehaalde resultaten van het promotie onderzoek van Wouter Saeyns van de KU Leuven, gepromoveerd op het onderwerp 'Stikstof en fosfaat bepaling in dierlijke mest met NIR'. Hij zal in dit traject als expert betrokken worden.
- Criterium 2: Daarnaast kan de statistische methode die ontwikkeld is in het 'TLN mest NIR'-project bepaald worden tot in hoeverre de gehaalde resultaten van dit model vergelijkbare resultaten oplevert als de huidige reguliere 5x bemonsteringsmethode.

4. Ontwikkeling van een groeiend NIR-model waarbij elke meting bijdraagt aan het verbreden en robuuster maken van het uiteindelijke NIR-model om zo nauwkeurig mogelijk het stikstof en fosfaat gehalte te bepalen in dierlijke mest. Deze stap bestaat uit verschillende concrete stappen:
 - a. Selectie van verschillende type stallen/ voer/ regio/ etc om te bepalen of het NIR-model voor elk type variatie dezelfde betrouwbaarheid geeft en welke impact dit heeft op het groeiende model.
 - b. Verschillende typen mest, is het mogelijk één model te ontwikkelen voor zeugmest, varkensmest en ook rundmest of vereist dit per type een eigen NIR-model. Vanuit controleerbaarheid door overheidsinstanties verdient één NIR-model de sterke voorkeur.
 - c. Fraude-gevoeligheid; welke toevoegingen leiden tot foutieve meetwaarden en kunnen afwijkende NIR metingen worden gedetecteerd, waarbij onjuiste metingen door menselijke fout of bewuste fraude worden gesignaleerd?
5. Ontwikkeling praktijk toepassing. Dit betreft opschalen naar een door de overheid erkende en breed-geaccepteerde meetmethode op basis van NIR als alternatieve methode naast de huidige bemonsteringsmethode. Tot acceptatie hiervan voldoende is onderkend.
 - a. Kwaliteitsgarantie van het NIR-model.
 - b. Automatisering en koppeling aan AGR.

4.6 Vervolgideeën om variatie qua mest per bedrijf te verkennen

Bezinking zouden we kunnen simuleren door bijvoorbeeld 50 liter mest op te slaan en dan op verschillende diepten te monstern. Hiermee dwing je spreiding af in je proef.

- Je zou kunnen werken met verdunningen en/of mengmonsters. Achterliggende vraag: Is een 50% verdunning ook een halvering van de N, P?
- Beginnend met varkensmest. In ieder geval drie type bedrijven.
 - Vleesvarkens met bijproducten
 - Vleesvarkens zonder bijproducten
 - Zeugen (ook naar voer kijken, maar misschien 1 type voer regime)

4.6.1 Proof-of-principle metingen:

Door in water een bekende hoeveelheid ammonia, ureum, nitraat, nitraat op te lossen in verschillende percentages en de bepaling met NIR hierop ijken, om daadwerkelijk meetcapaciteit van NIR vast te stellen.

Mestmetingen:

- 15 bedrijven (5 vleesvarkens met bijproducten, 5 zonder bijproducten en 5 zeugenmest) met bezinking in de kelder (langere tijd geen mest uitgehaald).
- Monster op verschillende diepten. Op de oppervlakte, in de bezinking en ergens tussen in (3 monsters).
- Extra hoeveelheid monster uit diepste laag (bezinking).

Voorstel per bedrijf 8 monsters te meten met NIR: Laag1, Laag 2, Laag 3 (1^e monster), Laag 3 (2^e monster, referentiemeting), Verdunning 1 (1 mest : 1 water), Verdunning 2 (1 mest : 2 water), Verdunning 3 (1 mest: 3 water), Verdunning 4 (1 mest : 4 water). Van deze metingen L1, L2, L3 (1^e monster), L3 (2^e monster) en Verdunning2 naar lab.

NB: Dus totaal 75 labmetingen. Een kanttekening bij deze proef zijn de kosten om de nat-chemische analyses uit te voeren (oplopend tot 100 euro per meting).

5 Conclusies

Mest is uitermate lastig materiaal om te analyseren met NIR, want het is donker materiaal, hoofdzakelijk bestaand uit vocht en het is niet homogeen qua samenstelling, toch wordt in literatuur beschreven en ook in eerder onderzoek bij Wageningen UR aangetoond dat stikstof- en fosfaatgehalten in dierlijke mest kan worden gemeten met behulp van NIR spectroscopie met acceptabele niveaus qua betrouwbaarheid.

Uit uitgebreide analyses van tankwagen bemonsteringen echter blijkt dat de onderling samenhang tussen droge stof (ds), fosfaat (P) en stikstof (N) erg hoog is, maar dat dat dit per vracht/ varkenshouder verschilt. Daarom hebben we metingen verricht hoe nauwkeurig NIRS in staat is om in een labopstelling oplossingen met N en P in water en in dierlijke mest te kunnen meten om zeker te stellen dat NIRS niet bijvoorbeeld een afgeleide component op basis van het droge stof gebruikt om het N en P gehalte te schatten. Gebruikmakend van een zeer nauwkeurige spectrometer gaf dit een zeer betrouwbaar en daarmee positief resultaat.

Vervolgens hebben we een proefopstelling gebouwd waarin een mest monster kan worden geanalyseerd met NIRS van ca. 100ml. Uitdagingen die zijn opgelost tijdens de bouw van deze proefopstelling zijn;

- voldoende signaal door de halogeen lichtbron te maximaliseren middels een zelf ontwikkelde optische kop waarin zowel de lichtbron als de NIR sensor met een glasfiber de reflectie van het mest sample analyseerde op een cirkeloppervlak van ca. 2cm
- Voorkomen van opwarming van het mestmonsters zelf door de felle halogeenlamp te 'flitsen' en tussendoor te sluimeren in plaats van continue te laten branden.
- Uit serie van mest spectra in een kort tijdwindow van 1 seconde automatisch outliers verwijderen (stukjes stro, zand etc) die een afwijkend spectrum gaven ten opzichte van de rest van de serie spectra binnen dit tijdwindow.
- Voorspellen handmatig toegevoegde ammoniumchloride oplossing in een mestsample kon met voldoende betrouwbaarheid worden voorspelt obv de gemeten NIR spectra.

Tegenslag: om de praktijk na te bootsen hebben we het mest sample in beweging gebracht door te wervelen met een wervelkolom. Dit vonden wij nodig, omdat anders alle vaste deeltjes in de mest langzaam bezinken en dat is niet representatief voor de beoogde praktijktoepassing waarin we in een buis van de tankwagen tijdens leegpompen van de mestput naar de langstromende mest wilden kijken met NIRS. Hieruit bleek dat tijdens wervelen de NIR spectra niet meer betrouwbaar konden worden gemeten, te weinig signaal omdat de spectrometer deeltjes nodig heeft in de vloeistof waarop het uitgezonden licht wordt gereflecteerd. Onze conclusie: te weinig signaal/ en een instabiel signaal doordat de mate van wervelen extreem samenhangt met de hoogte van het gemeten NIR spectrum.

Tijdens het testen en oplossen van dit probleem bleek een overlappend onderzoek aan de Christian Albrechts-Universiteit-Kiel olv prof. Dr. Axel Zimmermann en dr. Christian R. Moschner een stap verder te zijn en een tankwagen al van een NIR sensor te hebben voorzien waarmee positieve resultaten werden behaald. Dhr. Veenhuis had ondertussen een project opgezet met het doel een demonstrator te ontwikkelen op basis van deze sensor/ hardware om

mest te bemonsteren tijdens het laden van een tankwagen, identiek aan het beoogde doel van dit project. Daarom hebben we een verkennend traject in gang gezet om aan te sluiten bij dit initiatief, zoals besproken in het discussie hoofdstuk van dit rapport.

Literatuur

Rapid Analysis of Hog Manure and Manure-amended Soils Using Near-infrared Spectroscopy
Soil Sci. Soc. Am. J. 2002 66: 1677–1686 10.2136/sssaj2002.1677

Bromfield, S. M. (1960). Sheep faeces in relation to the phosphorus cycle under pastures. Aust. J. Agric. Res., 12, 111-23.

W. Saeys, A.M. Mouazen, H. Ramon, Potential for Onsite and Online Analysis of Pig Manure using Visible and Near Infrared Reflectance Spectroscopy, Biosystems Engineering, Volume 91, Issue 4, August 2005, Pages 393-402, ISSN 1537-5110,

Millmier A; Lorimor J; Hurburgh Jr, C; Fulhage C; Hattey J; Zhang H (2000). Near-infrared sensing of manure nutrients. Transactions of the ASAE, 43(4), 903–908

Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy for the Analysis of Poultry Manures
James B. Reeves, Journal of Agricultural and Food Chemistry 2001 49 (5), 2193-2197

Onderzoek naar de analyse van fosfaat en stikstof in mest met behulp van Nabij InfraRood Spectroscopie: stand van zaken F.H. Schreutelkamp, A.J.M. Timmermans, W.H.A.M. van den Broek. – Vertrouwelijke rapportage 28 juni 2001

Yang, Q. M., Baidoo, S. K., Zhu, J., He, G. (2004): Phosphorus Transformation in pig slurry due to diet and Intermittent Aeration Treatments. Biosystems Engineering, 89, 355-362.

Vaststellen van de bemonsteringsnauwkeurigheid van drijfmest. P. Hoeksma, E. Boer
Wageningen UR rapport 532

Hartung, E.; Zimmermann, A.; Thiessen, E. (2009) Nutrient based and site specific slurry application by near-infrared spectroscopy. VDIBERICHT, 2060; 515-522