

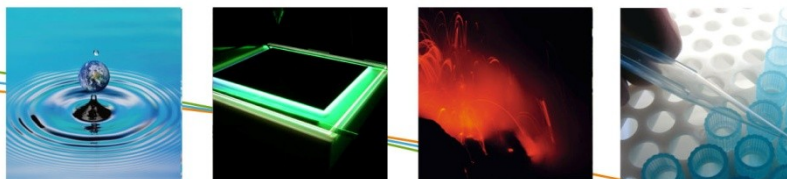
Eindrapport

Houdbaarheid van N parameters en destructie van P in mestmonsters

C. Vanhoof, A. Cluyts, K. Duyssens, E. Poelmans, Wendy Wouters en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van:
2011/MANT/R/70

September 2011



VITO NV

Boeretang 200 – 2400 MOL – BELGIE

Tel. + 32 14 33 55 11 – Fax + 32 14 33 55 99

vito@vito.be – www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)

Bank 435-4508191-02 KBC (Brussel)

BE32 4354 5081 9102 (IBAN) KREDBEBB (BIC)

Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

SAMENVATTING

Evaluatie houdbaarheid van de N parameters in mest

Voor de analyse van mest zijn er geen Internationale en Europese normmethoden beschikbaar betreffende de houdbaarheid van de N parameters in mest. In de Nederlandse 'Uitvoeringsregeling Meststoffenwet' is beschreven dat het laboratorium voor de bepaling van totale N de monsters uiterlijk vijf werkdagen na ontvangst analyseert. Bij de herziening van BAM in juni 2010 werd in de procedure van de monstervoorbehandeling van vaste en vloeibare dierlijke mest de bewaartermijnen voor de stikstofparameters (ammonium en totaal N) toegevoegd. De bewaartermijn voor $\text{NH}_4\text{-N}$ werd voorlopig vastgelegd op 24u na staalname, deze voor totaal N op 1 week. Voor de parameter totaal N werd de houdbaarheid van 1 week in vraag gesteld. Gezien echter de hoge concentratie aan $\text{NH}_4\text{-N}$ in drijfmest is er bij bewaring naast omzetting van organische stikstof in NH_4 stikstof (wat geen invloed heeft op het totale N gehalte) mogelijk een risico aan verlies van $\text{NH}_4\text{-N}$.

In deze studie werd voor de evaluatie van de houdbaarheid van ammonium en totale N in mestmonsters, zowel vloeibare als vaste dierlijke mest, verschillende monsters geanalyseerd ivf de tijd. Bij de geanalyseerde vaste en vloeibare dierlijke mestmonsters werden voor het gehalte aan ammonium-N en totale N geen significante verschillen waargenomen in functie van de tijd. Analyses op 1 dag, 3 dagen en 7 dagen na staalname resulteerden in vergelijkbare resultaten.

Tussentijds werden de monsters in een gesloten recipiënt bewaard bij 4°C in de koelkast.

Evaluatie nieuwe technieken voor de ontsluiting van totaal P in mest

Momenteel is in het BAM compendium voor de ontsluiting van totaal fosfor in vaste en vloeibare dierlijke mest enkel een verassingsmethode bij 550°C en digestie met HNO_3 beschreven. Bij introductie van nieuwe technieken wordt maximaal gekeken naar de implementatie van bestaande Internationale en Europese normmethoden, echter zijn deze niet beschikbaar voor de analyse van mestmonsters. Wat matrix en scope betreft kan hiervoor gebaseerd worden op de Europese normmethoden voor Bodemverbeterende middelen. Conform EN 13650¹ kunnen mestmonsters ontsloten worden met een aqua regia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$) destructie onder refluxcondities. Deze laatste methode beschrijft de opstelling met de klassieke refluxkoeler en monsters dienen één voor één gedestruueerd te worden.

Een eenvoudig, snel, high throughput ontsluitingstoestel voor het uitvoeren van de aqua regia destructie onder reflux is de verwarmbare destructieblok. In de destructieblok kunnen gegradueerde destructiebuizen geplaatst worden die uitgerust zijn met een compacte condensor voor een efficiënt refluxproces. In deze studie werden verschillende mestmonsters gedestruueerd met aqua regia onder reflux bij een destructietemperatuur van 105°C (stapsgewijze opwarming). De gedestruueerde monsters werden vervolgens gefiltreerd.

De vergelijkende resultaten voor totaal fosfor van vloeibare en vaste dierlijke mestmonsters bekomen met de verschillende destructiemethoden zijn goed in overeenstemming. Op basis van deze resultaten kan geconcludeerd worden dat naast de referentiemethode (i.e. verassing van gedroogd monster en HNO_3 destructie) mestmonsters ook kunnen gedestruueerd worden met aqua regia onder reflux in een destructieblok voor de bepaling van fosfor.

¹ EN 13650 Soil improvers and growing media - Extraction of aqua regia soluble elements.

Bij vloeibare dierlijke mestmonsters kan deze aqua regia destructie uitgevoerd worden zowel op het gedroogde als op de verse vloeibare mestmonsters.

Bij vaste dierlijke mestmonsters wordt de aqua regia destructie toegepast op het gedroogde materiaal.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	III
Lijst van tabellen	IV
Lijst van figuren	V
HOOFDSTUK 1. Inleiding	7
1.1. <i>Evaluatie houdbaarheid van de N parameters in mest</i>	7
1.2. <i>Evaluatie nieuwe technieken voor de ontsluiting van totaal P in mest</i>	7
HOOFDSTUK 2. Beschrijving monsters en monstervoorbehandeling	9
2.1. <i>Beschrijving monsters</i>	9
2.2. <i>Monstervoorbehandeling</i>	9
HOOFDSTUK 3. Evaluatie houdbaarheid van N parameters in mest	11
3.1. <i>Proefopzet</i>	11
3.2. <i>Analysemethoden</i>	12
3.3. <i>Resultaten</i>	13
3.4. <i>Besluit</i>	16
HOOFDSTUK 4. Evaluatie alternatieve techniek voor de ontsluiting van totaal P in mest	17
4.1. <i>Inleiding</i>	17
4.2. <i>Monstervoorbehandeling</i>	18
4.3. <i>Beschrijving toegepaste destructiemethoden</i>	18
4.4. <i>Resultaten</i>	19
4.5. <i>Besluit</i>	23
HOOFDSTUK 5. Besluit	24
5.1. <i>Evaluatie houdbaarheid van de N parameters in mest</i>	24
5.2. <i>Evaluatie nieuwe technieken voor de ontsluiting van totaal P in mest</i>	24
Literatuurlijst	26

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Beschrijving van de geselecteerde mestmonsters	9
Tabel 2 Duplo analyseresultaten voor NH_4^+ in drijfmest ifv conserveringstijd	13
Tabel 3 Duplo analyseresultaten voor totale N in drijfmest ifv conserveringstijd	14
Tabel 4 Duplo analyseresultaten voor NH_4^+ in vaste mest ifv conserveringstijd	15
Tabel 5 Duplo analyseresultaten voor totale N in vaste mest ifv conserveringstijd	15
Tabel 6 Duplo analyseresultaten van 3 destructiemethoden van 1 vloeibare dierlijke mest	20
Tabel 7 Vergelijkende analyseresultaten van vloeibare dierlijke mestmonsters	21
Tabel 8 Vergelijkende analyseresultaten van vaste dierlijke mestmonsters	22

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 Schematische weergave proefopzet vloeibare dierlijke mestmonsters	11
Figuur 2 Schematische weergave proefopzet vaste dierlijke mestmonsters	12
Figuur 3 Grafische weergave van NH_4^+ resultaten in drijfmest ifv conserveringstijd	13
Figuur 4 Grafische weergave van totale N resultaten in drijfmest ifv conserveringstijd	14
Figuur 5 Grafische weergave van NH_4^+ resultaten in vaste mest ifv conserveringstijd	15
Figuur 6 Grafische weergave van totale N resultaten in vaste mest ifv conserveringstijd	16
Figuur 7 A en B: Destructieblok met controller; B: destructiebuizen met condensor; C: filtratie eenheid; D: destructiebuizen	18
Figuur 8 Schematische weergave destructiemethoden	19
Figuur 9 Meervoudige analyses van een vloeibare dierlijke mest	20
Figuur 10 Vergelijkende analyses van vloeibare dierlijke mestmonsters	21
Figuur 11 Vergelijkende analyses van vaste dierlijke mestmonsters	23

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

1.1. EVALUATIE HOUDBAARHEID VAN DE N PARAMETERS IN MEST

Voor de analyse van mest zijn er geen Internationale en Europese normmethoden beschikbaar betreffende de houdbaarheid van de N parameters in mest. In de Nederlandse 'Uitvoeringsregeling Meststoffenwet' is beschreven dat het laboratorium voor de bepaling van totale N de monsters uiterlijk vijf werkdagen na ontvangst analyseert. Bij de herziening van BAM in juni 2010 werd in de procedure van monstervoorbehandeling van vaste en vloeibare dierlijke mest de bewaartermijnen voor de stikstofparameters (ammonium en totaal N) toegevoegd. De bewaartermijn voor $\text{NH}_4\text{-N}$ werd voorlopig vastgelegd op 24u na staalname, deze voor totaal N op 1 week. Voor de parameter totaal N werd de houdbaarheid van 1 week in vraag gesteld. Gezien echter de hoge concentratie aan $\text{NH}_4\text{-N}$ in drijfmest is er bij bewaring naast omzetting van organische stikstof in NH_4 stikstof (wat geen invloed heeft op het totale N gehalte) mogelijk een risico aan verlies van $\text{NH}_4\text{-N}$. Onderzoek zou moeten leiden tot gevalideerde bewaartermijnen in functie van de gewenste juistheid van de resultaten.

In deze studie werden een 10-tal monsters geanalyseerd voor de parameter $\text{NH}_4\text{-N}$ en totaal N, en dit op verschillende tijdstippen (binnen 24u na staalname, na 3 dagen en na 1 week). De analyses werden steeds in duplo uitgevoerd. Op basis van deze resultaten kon ingeschat worden welke impact de bewaring (bij 4°C) heeft op het uiteindelijke N-gehalte.

De keuze van de monsters (verse mestmonsters) werd in overleg met VLM vastgelegd om also relevante monsters te weerhouden voor deze analyses.

1.2. EVALUATIE NIEUWE TECHNIEKEN VOOR DE ONTSluitING VAN TOTAAL P IN MEST

Momenteel is in het BAM compendium voor de ontsluiting van totaal fosfor in vaste en vloeibare dierlijke mest enkel een verassingsmethode bij 550°C en digestie met HNO_3 beschreven. Bij introductie van nieuwe technieken wordt maximaal gekeken naar de implementatie van bestaande Internationale en Europese normmethoden, echter zijn deze niet beschikbaar voor de analyse van mestmonsters. Wat matrix en scope betreft kan hiervoor gebaseerd worden op de Europese normmethoden voor Bodemverbeterende middelen. Conform EN 13650² kunnen mestmonsters ontsloten worden met een aqua regia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$) destructie onder refluxcondities. Deze laatste methode beschrijft de opstelling met de klassieke refluxkoeler en monsters dienen één voor één gedestruëerd te worden.

Een eenvoudig, snel, high throughput ontsluitingstoestel voor het uitvoeren van de aqua regia destructie onder reflux is de verwarmbare destructieblok. Deze grafieten destructieblok (24 tot 48 posities) is Teflon gecoat om te kunnen weerstaan aan agressieve zuren en kan opgewarmd worden tot 180°C. In de destructieblok kunnen gegradeerde destructiebuizen geplaatst worden die uitgerust zijn met een compacte condensor voor een efficiënt refluxproces.

Om de inzetbaarheid van deze techniek na te gaan voor de destructie van mestmonsters werden vergelijkende P analyses uitgevoerd op een 10-tal mestmonsters (3 verse vaste mestmonsters en 7 drijfmestmonsters). De monsters werden geselecteerd in overleg met VLM. Deze monsters werden

² EN 13650 Soil improvers and growing media - Extraction of aqua regia soluble elements.

enerzijds gedestruëerd met de huidige ontsluitingsmethode (verassing 550°C + HNO₃) en anderzijds met aqua regia onder reflux met de destructieblok. De destructie oplossingen werden gemeten met ICP-AES.

HOOFDSTUK 2. BESCHRIJVING MONSTERS EN MONSTERVOORBEHANDELING

2.1. BESCHRIJVING MONSTERS

Voor de uitvoering van de verschillende testen (evaluatie N parameters en destructie van P) werden dezelfde mestmonster gebruikt. Voor de evaluatie werden 3 vaste dierlijke mestmonsters en 7 vloeibare dierlijke mestmonsters geselecteerd. De staalname werd uitgevoerd door VLM. Een korte beschrijving van de gecollecteerde monsters is weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1 Beschrijving van de geselecteerde mestmonsters

Code	Type mest	Datum monsterneming	Beschrijving monstername
20111310	Drijfmest -mestkalveren	11/4/2011	Staalname uitgevoerd tijdens het optrekken van de mest uit een opslag m.b.v. een zijbuisapparaat
20111311	Drijfmest –runderen	11/4/2011	Idem 20111310
20111312	Drijfmest –runderen	11/4/2011	Idem 20111310
20111313	Drijfmest -mestkalveren	11/4/2011	Idem 20111310
20111438	Drijfmest -mestvarkens (brijbakken)	18/4/2011	Idem 20111310
20111439	Drijfmest – mestvarkens (brijbakken)	18/4/2011	Staalname uitgevoerd tijdens het lossen van de vracht m.b.v. een zijbuisapparaat
20111440	Drijfmest – mestkalveren	18/4/2011	Idem 20111310
20111531	Vaste mest – kalkoenenmest	2/5/2011	Staalname tijdens het laden door schepjes te nemen op de laadband gedurende het hele laadproces. Staalname met schop met rechtopstaande rand. 3 liter, bevat mestdeeltjes met max. grootte van 10-40 mm
20111532	Vaste mest – leghennen	2/5/2011	Idem 20111531
20111533	Vaste mest – varkensmest na scheiding	2/5/2011	Idem 20111531

2.2. MONSTERVOORBEHANDELING

De mestmonsters werden voorbehandeld conform de methoden beschreven in BAM versie 3.1 juni 2010³.

³ BAM – Bemonsterings- en analysemethodes voor vloeibare dierlijk mest in het kader van het mestdecreet.

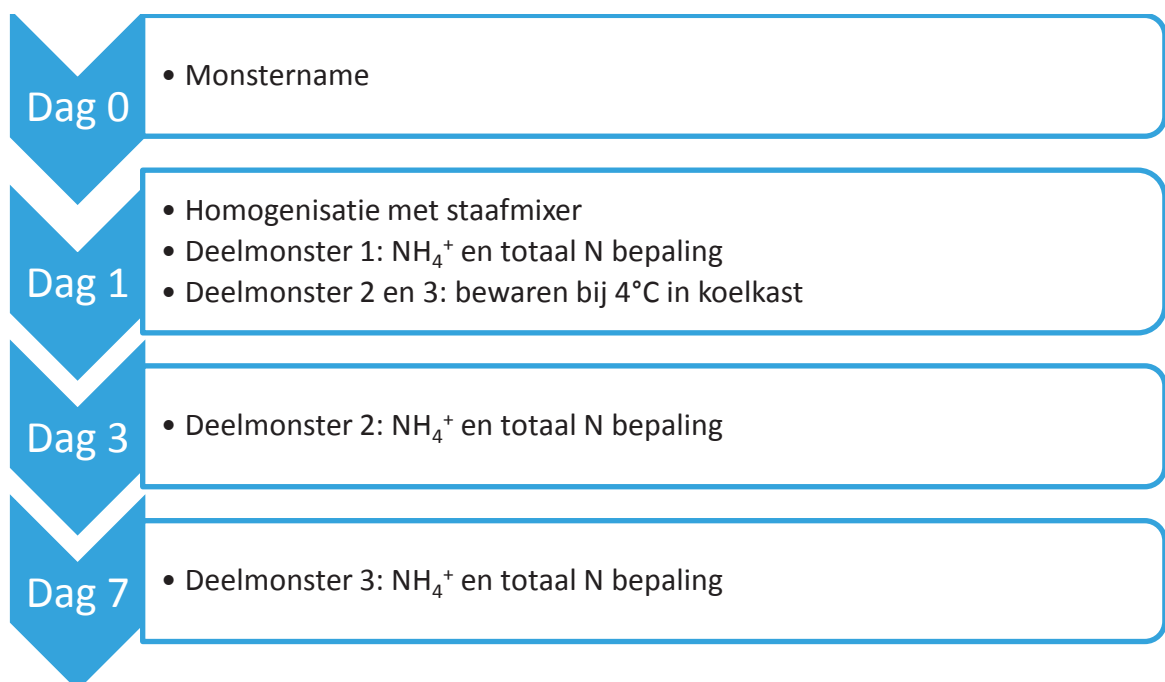
De vloeibare dierlijke mestmonsters werden allemaal gehomogeniseerd door mixen met een staafmixer. Vervolgens werden verschillende deelmonsters genomen voor het uitvoeren van de N analyses en totaal P bepalingen.

De vaste dierlijke mestmonsters werden vermalen met een vleesmolen of een snijmolen en gezeefd over een zeef met maaswijdte van 10 mm. Alle stalen werden gehomogeniseerd door 3x om te zetten.

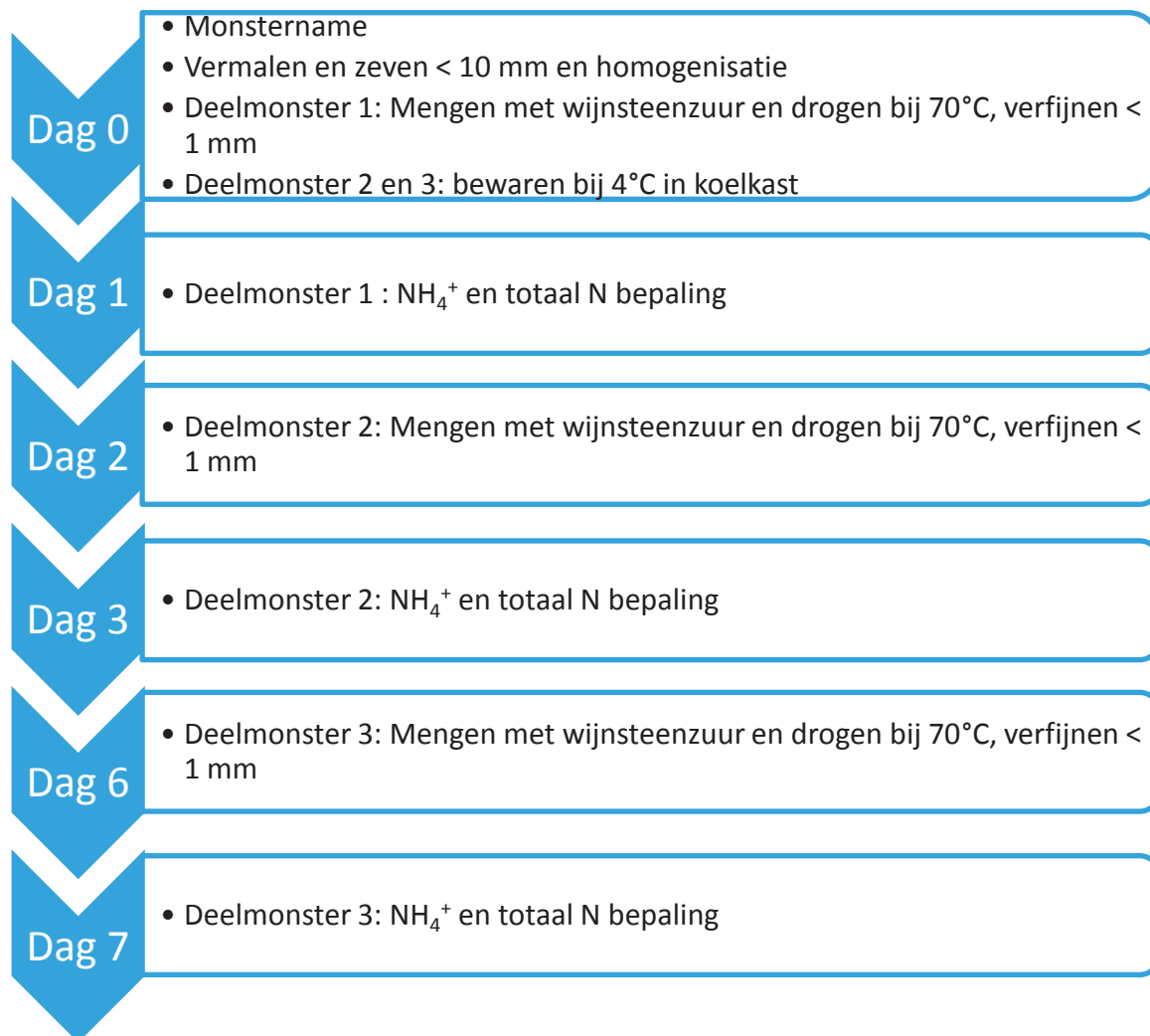
HOOFDSTUK 3. EVALUATIE HOUDBAARHEID VAN N PARAMETERS IN MEST

3.1. PROEFOPZET

Voor de evaluatie van de houdbaarheid van ammonium en totale N in mestmonsters, zowel vloeibare als vaste dierlijke mest, werden verschillende monsters geanalyseerd ifv de tijd. In Figuur 1 en Figuur 2 is schematisch de proefopzet weergegeven voor de drijfmestmonsters en de vaste mestmonsters, respectievelijk. De metingen zijn dusdanig ingevuld dat de N analyses werden uitgevoerd 1 dag na staalname, na 3 dagen en na 7 dagen. Tussentijds werden de monsters in een gesloten recipiënt bewaard bij 4°C in de koelkast.



Figuur 1 Schematische weergave proefopzet vloeibare dierlijke mestmonsters



Figuur 2 Schematische weergave proefopzet vaste dierlijke mestmonsters

3.2. ANALYSEMETHODEN

Voor de bepaling van het ammonium en het totale N gehalte werden de methoden zoals beschreven in BAM versie 3.1 juni 2010, toegepast. Alle destructies/uitlogingen en analyses werden uitgevoerd in duplo.

Voor de bepaling van het gehalte ammonium-N in drijfmest werd ± 5 g monster verdund met H_2O in een verhouding van 1:100 (m/V). Na schudden werd de oplossing gefiltreerd. Het ammonium gehalte werd bepaald met een doorstroomanalyzesysteem.

Voor de bepaling van het gehalte ammonium-N in vaste mest werd aan 5 g monster (gedroogd met wijnsteenzuur) 50 ml 1M KCl toegevoegd en het mengsel werd 30 minuten geschud bij kamertemperatuur. Vervolgens werd het extract gefiltreerd en het ammonium gehalte werd bepaald met een doorstroomanalyzesysteem.

Voor de bepaling van het totale N gehalte werd ± 5 g drijfmest, respectievelijk ± 1 g vaste mest (gedroogd met wijnsteenzuur), gedestruëerd volgens de Kjeldahl methode. Na destillatie werd het ammonium gehalte bepaald met een doorstroomanalyzesysteem.

3.3. RESULTATEN

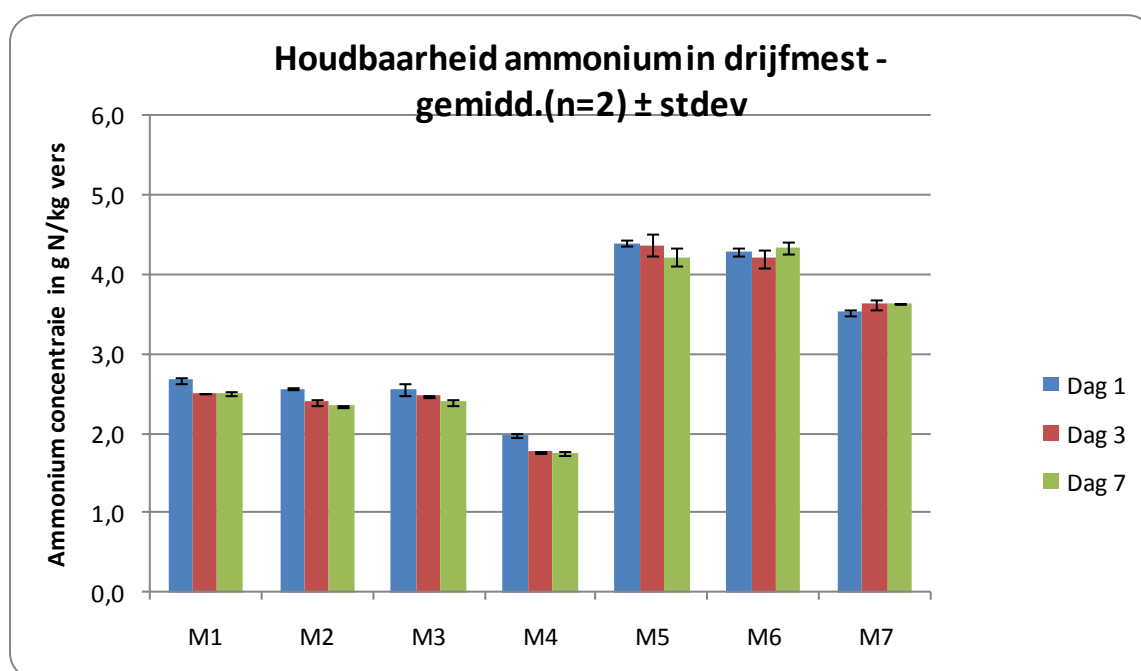
De duplo analyseresultaten voor ammonium in **vloeibare dierlijke mest** zijn weergegeven in Tabel 2. In Figuur 3 wordt voor elk monster de gemiddelde waarde van de duplo meting weergegeven met aanduiding van 1 x standaard deviatie (=foutenvlag).

De duplo analyseresultaten voor totale N in vloeibare dierlijke mest zijn weergegeven in Tabel 3. In Figuur 4 wordt voor elk monster de gemiddelde waarde van de duplo meting weergegeven met aanduiding van 1 x standaard deviatie (=foutenvlag).

Uit de bekomen analyseresultaten kan afgeleid worden dat het gehalte aan ammonium en totale N in vloeibare dierlijke mest stabiel blijft gedurende minimum 7 dagen. De waargenomen verschillen in analyseresultaten ifv de tijd, zowel voor ammonium als voor totale N, kunnen toegeschreven worden aan de meetspreiding. Bij drijfmestmonsters bestaat het totale N gehalte hoofdzakelijk (meer dan 60%) uit ammonium-N.

Tabel 2 Duplo analyseresultaten voor NH_4^+ in drijfmest ifv conserveringstijd

AMMONIUM		DAG 1		DAG 3		DAG 7	
		g N/ kg vers	g N/ kg vers	g N/ kg vers	g N/ kg vers	g N/ kg vers	g N/ kg vers
M1	20111310	2,64	2,70	2,51	2,50	2,51	2,47
M2	20111311	2,57	2,57	2,42	2,37	2,36	2,33
M3	20111312	2,60	2,51	2,48	2,46	2,37	2,42
M4	20111313	1,96	1,98	1,77	1,76	1,72	1,76
M5	20111438	4,36	4,43	4,47	4,28	4,31	4,14
M6	20111439	4,25	4,31	4,29	4,12	4,40	4,29
M7	20111440	3,50	3,55	3,58	3,67	3,64	3,64

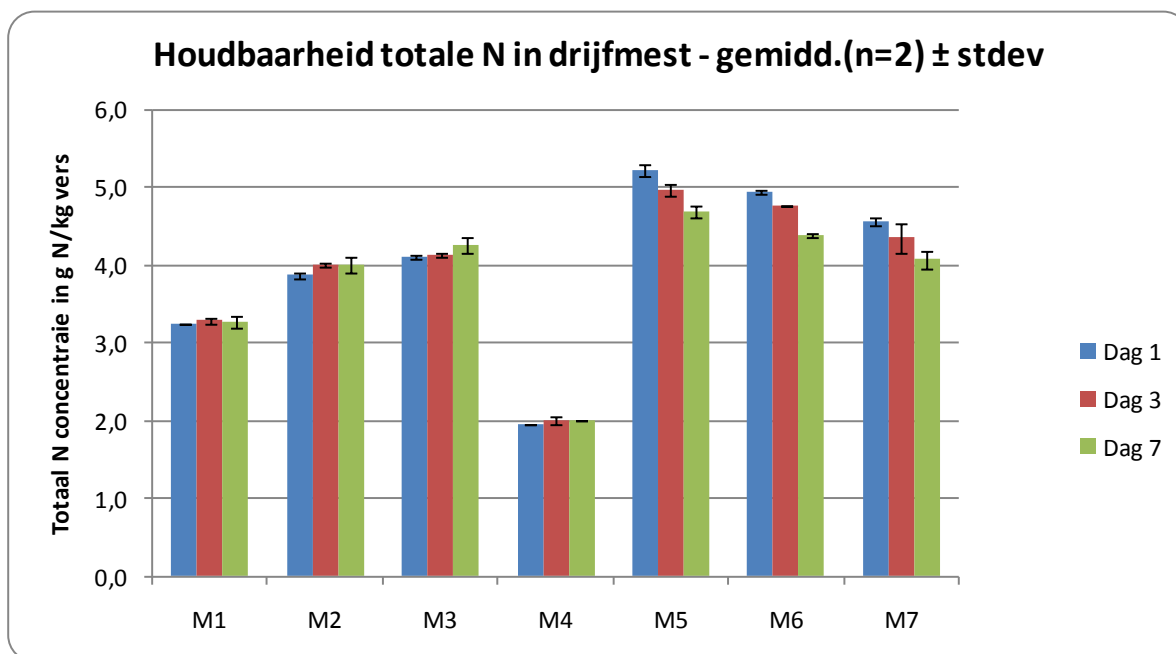


Figuur 3 Grafische weergave van NH_4^+ resultaten in drijfmest ifv conserveringstijd

Opmerking: Drijfmestmonsters M1 t.e.m. M4 zijn geanalyseerd in dezelfde meetreeks, drijfmestmonsters M5 t.e.m. M7 zijn geanalyseerd in een andere meetreeks.

Tabel 3 Duplo analyseresultaten voor totale N in drijfmest ifv conserveringstijd

TOTALE N		DAG 1		DAG 3		DAG 7	
		g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers
M1	20111310	3,24	3,25	3,31	3,26	3,22	3,33
M2	20111311	3,90	3,84	4,02	3,98	3,93	4,07
M3	20111312	4,13	4,09	4,12	4,14	4,18	4,32
M4	20111313	1,95	1,96	1,97	2,04	2,00	1,99
M5	20111438	5,18	5,29	4,93	5,03	4,64	4,74
M6	20111439	4,92	4,97	4,77	4,76	4,36	4,40
M7	20111440	4,53	4,59	4,48	4,21	4,00	4,14



Figuur 4 Grafische weergave van totale N resultaten in drijfmest ifv conserveringstijd

De duplo analyseresultaten voor ammonium in **vaste dierlijke mest** zijn weergegeven in Tabel 4. In Figuur 5 wordt voor elk monster de gemiddelde waarde van de duplo meting weergegeven met aanduiding van 1 x standaard deviatie (=foutenvlag).

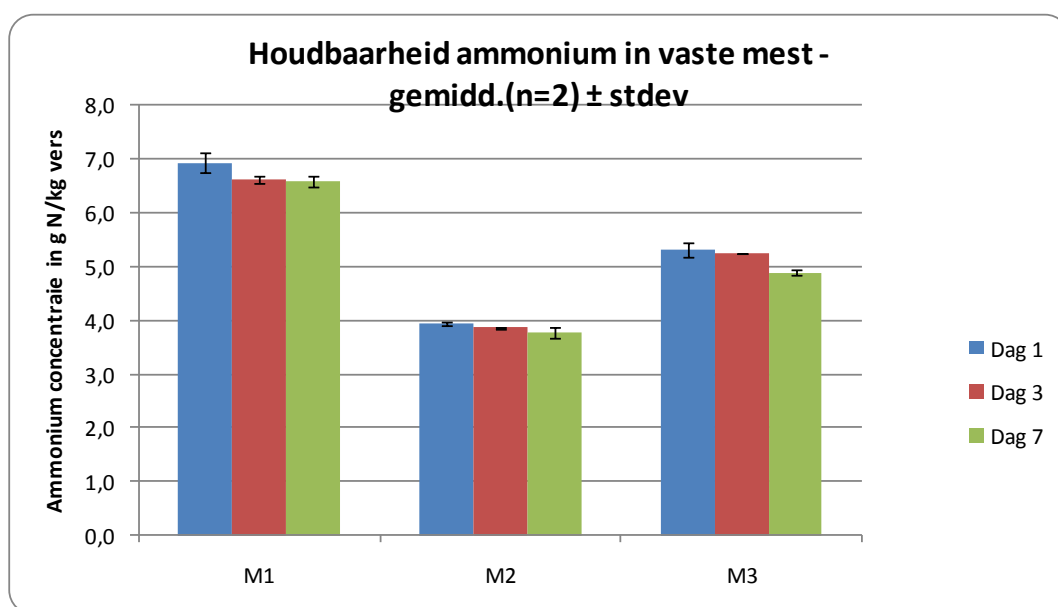
De duplo analyseresultaten voor totale N in vaste dierlijke mest zijn weergegeven in Tabel 5. In Figuur 6 wordt voor elk monster de gemiddelde waarde van de duplo meting weergegeven met aanduiding van 1 x standaard deviatie (=foutenvlag).

Uit de bekomen analyseresultaten kan afgeleid worden dat het gehalte aan ammonium en totale N in vaste dierlijke mest stabiel blijft gedurende minimum 7 dagen. De waargenomen verschillen in analyseresultaten ifv de tijd, zowel voor ammonium als voor totale N, kunnen toegeschreven

worden aan de meetspreiding. Bij deze vaste dierlijke mestmonsters is de fractie ammonium-N minder dan 50% van het totale N gehalte.

Tabel 4 Duplo analyseresultaten voor NH_4^+ in vaste mest ifv conserveringstijd

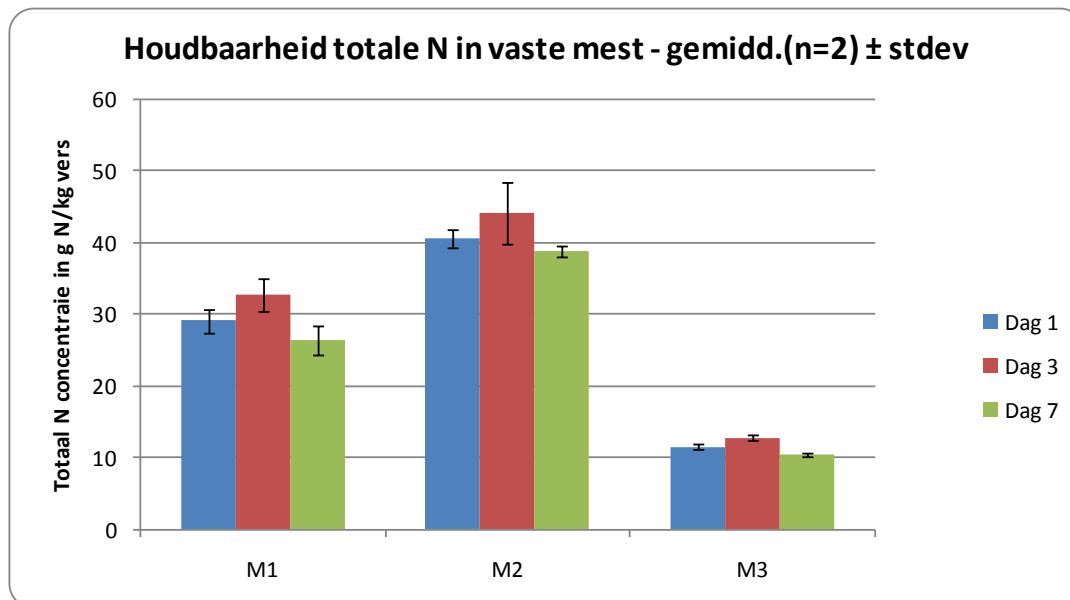
AMMONIUM		DAG 1		DAG 3		DAG 7	
		g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers
M1	20111531	6,80	7,06	6,67	6,58	6,51	6,65
M2	20111532	3,92	3,97	3,88	3,86	3,69	3,85
M3	20111533	5,41	5,22	5,24	5,25	4,85	4,92



Figuur 5 Grafische weergave van NH_4^+ resultaten in vaste mest ifv conserveringstijd

Tabel 5 Duplo analyseresultaten voor totale N in vaste mest ifv conserveringstijd

TOTALE N		DAG 1		DAG 3		DAG 7	
		g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers	g N/kg vers
M1	20111531	27,86	30,29	30,98	34,22	24,96	27,90
M2	20111532	41,50	39,58	47,25	41,16	39,31	38,22
M3	20111533	11,76	11,18	12,46	12,97	10,51	10,25



Figuur 6 Grafische weergave van totale N resultaten in vaste mest ifv conserveringstijd

In de literatuur werd de invloed van de monsterbewaring van mestmonsters voor de bepaling van N-gehalten in een aantal publicaties beschreven. Dougherty *et al.*¹ onderzocht het effect van 4 verschillende conserveringstechnieken op het N-gehalte. Vloeibare mest van melkvee en stalmest van pluimvee werden gecollecteerd. Het gehalte aan totaal Kjeldahl-N, ammonium en nitraat/nitriet werd bepaald binnen 24 uur na staalname en na 7 dagen. De monsters werden tussentijds bewaard 1) bij kamertemperatuur (26°C), 2) ingevroren (-22°C), 3) in de koelkast bij 4°C en 4) aangezuurd met H₂SO₄ tot pH < 2. De organische en anorganische N-concentraties van de geconserveerde monsters werden vergeleken met de resultaten van de verse monsters. Bewaring bij kamertemperatuur, invriezen of koel bewaren bij 4°C resulteerde in niet significante wijzigingen van de N-gehalten na 7 dagen (uitgetest op 10 monsters) in vergelijking met de resultaten van de verse monsters. Daarentegen aanzuren van de monsters resulteerde wel in een daling van de N concentraties, door het versnellen van het mineralisatieproces van de organische N en de vervluchtiging van ammonia.

In een publicatie van Peters *et al.*, *Recommended methods for manure analysis*,² werden maximum conserveringstermijnen voor de bepaling van verschillende parameters in mest vooropgesteld. De maximum conserveringstermijnen voor mest, bewaard bij 4°C, bedraagt voor totale N/Kjeldahl-N en voor ammonium-N 7 dagen.

Deze publicaties bevestigen de resultaten van deze studie aangaande de minimale houdbaarheid van 7 dagen van mestmonsters voor de bepaling van de verschillende N-parameters (totale N en ammonium-N).

3.4. BESLUIT

Bij de geanalyseerde vaste en vloeibare dierlijke mestmonsters werden voor het gehalte aan ammonium-N en totale N geen significante verschillen waargenomen in functie van de tijd. Analyses op 1 dag, 3 dagen en 7 dagen na staalname resulteerden in vergelijkbare resultaten. Tussentijds werden de monsters in een gesloten recipiënt bewaard bij 4°C in de koelkast.

HOOFDSTUK 4. EVALUATIE ALTERNATIEVE TECHNIK VOOR DE ONTSLUITING VAN TOTAAL P IN MEST

4.1. INLEIDING

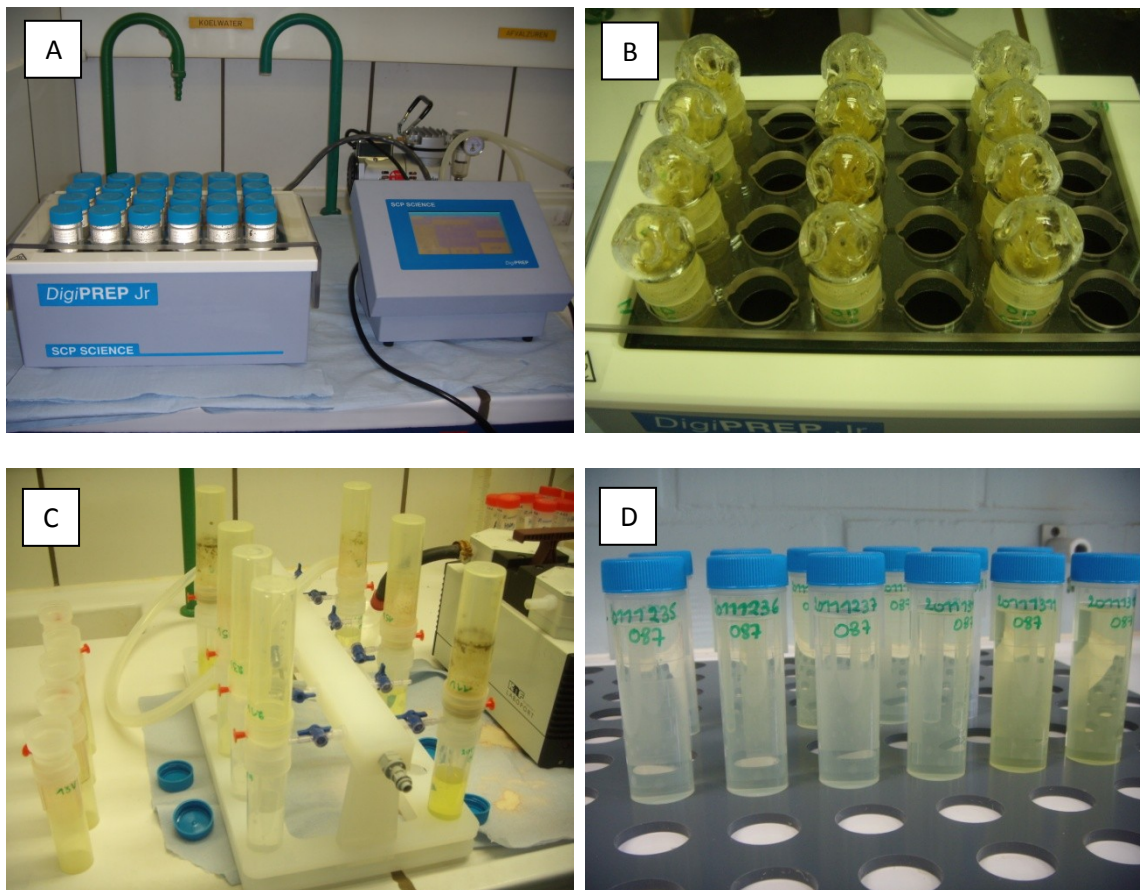
Momenteel is in het BAM compendium voor de ontsluiting van totaal fosfor in vaste en vloeibare dierlijke mest enkel een verassingsmethode bij 550°C en digestie met HNO₃ beschreven. Deze analyses worden uitgevoerd op de gedroogde mestmonsters. Bij introductie van nieuwe technieken wordt maximaal gekeken naar de implementatie van bestaande Internationale en Europese normmethoden, echter zijn deze niet beschikbaar voor de analyse van mestmonsters. Wat matrix en scope betreft kan hiervoor gebaseerd worden op de Europese normmethoden voor Bodemverbeterende middelen. Conform EN 13650⁴ kunnen mestmonsters ontsloten worden met een aqua regia (HNO₃:HCl) destructie onder refluxcondities. Deze laatste methode beschrijft de opstelling met de klassieke refluxkoeler en monsters dienen één voor één gedestruëerd te worden.

Een eenvoudig, snel, high throughput ontsluitingstoestel voor het uitvoeren van de aqua regia destructie onder reflux is de verwarmbare destructieblok (Figuur 7 A). Deze grafieten destructieblok (24 tot 48 posities) is Teflon gecoat om te kunnen weerstaan aan agressieve zuren en kan opgewarmd worden tot 180°C. In de destructieblok kunnen gegradeerde destructiebuizen (Figuur 7 D) geplaatst worden die uitgerust zijn met een compacte condensor voor een efficiënt refluxproces (Figuur 7 B). De destructies van de monsters kunnen uitgevoerd worden met HNO₃:HCl (aqua regia) bij een destructietemperatuur van 105°C (stapsgewijze opwarming). De gedestruëerde monsters kunnen vervolgens gefiltreerd worden met een filtratie eenheid (Figuur 7 C).

Om de inzetbaarheid van deze techniek na te gaan werden er binnen het VITO laboratorium vergelijkende testen uitgevoerd op vloeibare en vaste mestmonsters voor de bepaling van fosfor. Hiervoor werden de monsters zoals beschreven in HOOFDSTUK 2, gebruikt. Bijkomend werden de testen uitgevoerd op een blind ringtestmonster (vloeibare dierlijk mest) verdeeld in april 2011.

Deze monsters werden enerzijds gedestruëerd met de huidige ontsluitingsmethode cfr BAM compendium (verassing 550°C + HNO₃) en anderzijds met aqua regia onder reflux met de destructieblok. De destructie oplossingen werden gemeten met ICP-AES voor de bepaling van het P gehalte. Alle destructies en analyses werden uitgevoerd in duplo.

⁴ EN 13650 Soil improvers and growing media - Extraction of aqua regia soluble elements.



Figuur 7 A en B: Destructieblok met controller; B: destructiebuizen met condensor; C: filtratie eenheid; D: destructiebuizen

4.2. MONSTERVOORBEHANDELING

Alle vloeibare dierlijke mestmonsters werden gehomogeniseerd met een staafmixer. Van elk monster werd een representatief deelmonster genomen en gedroogd bij 105°C (incl. droge stof bepaling). De gedroogde monsters werden na malen met de mortier gebruikt voor de evaluatie van de ontsluitingsmethode. Daarnaast werd onmiddellijk na mixen een representatief monster genomen voor de P destructie en metingen op een natte testportie.

De vaste dierlijke mestmonsters werden vernalen en gezeefd over een zeef met maaswijdte van 10 mm. Van elk monster werd een representatief deelmonster genomen en gedroogd bij 105°C (incl. droge stof bepaling). De gedroogde monsters werden na malen met de mortier gebruikt voor de evaluatie van de ontsluitingsmethoden.

4.3. BESCHRIJVING TOEGEPASTE DESTRUCTIEMETHODEN

De toegepaste destructiemethoden zijn hieronder in detail beschreven en schematisch weergegeven in Figuur 8:

Vloeibare mest en vaste mest - Methode 1 (BAM methode cfr BAM/deel 3/04 en deel 4/04):

1 à 2.5 g gedroogd monster werd verast bij 550°C ± 25°C. Na verassing werd 20 ml HNO₃ 1M toegevoegd. Het monster werd 1 uur op een verwarmplaat gedestruëerd en vervolgens werd de

destructieoplossing gefiltreerd. Het filtraat werd opgevangen in een maatkolf van 100 ml, de filter werd gespoeld met 1 M HNO_3 . Het filtraat werd aangelengd tot 100 ml met 1M HNO_3 .

Vloeibare mest en vaste mest - Methode 2 (Destructie op gedroogd monster en destructieblok)

1 g gedroogd monster, gemalen in de mortier, werd in de destructiebuis (50 ml) gebracht. Stapsgewijs werd 4 ml HNO_3 en 12 ml HCl toegevoegd. Na ± 2 uur werd het in de destructieblok geplaatst. Volgend destructieprogramma werd toegepast:

- opwarmen in 20 minuten naar 45°C, 5 minuten bij 45°C;
- opwarmen in 10 minuten naar 65°C, 10 minuten bij 65°C;
- opwarmen naar 105°C, 120 minuten bij 105°C.

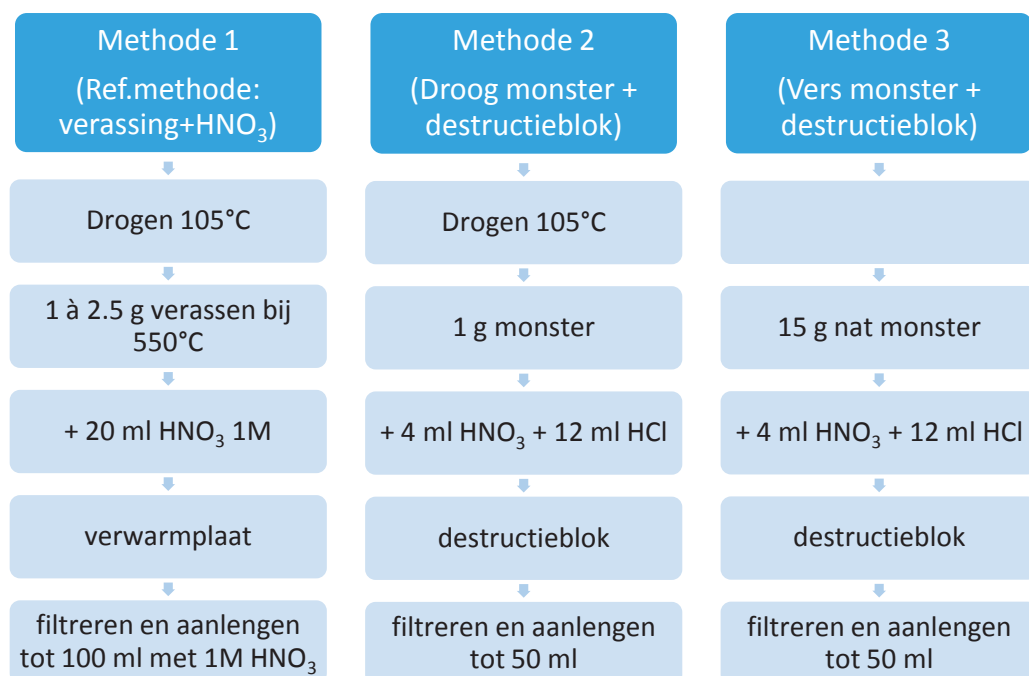
Na destructie werd het monster gefiltreerd en aangelengd met ultra puur water tot 50 ml.

Vloeibare mest – Methode 3 (Destructie op nat monster en destructieblok)

15 g nat gehomogeniseerd monster werd in de destructiebuis (50 ml) gebracht. Stapsgewijs werd 4 ml HNO_3 en 12 ml HCl toegevoegd. Na ± 2 uur werd het in de destructieblok geplaatst. Volgend destructieprogramma werd toegepast:

- opwarmen in 20 minuten naar 45°C, 5 minuten bij 45°C;
- opwarmen in 10 minuten naar 65°C, 10 minuten bij 65°C;
- opwarmen naar 105°C, 120 minuten bij 105°C.

Na destructie werd het monster gefiltreerd en aangelengd met ultra puur water tot 50 ml.



Figuur 8 Schematische weergave destructiemethoden

4.4. RESULTATEN

De 3 verschillende destructiemethoden werden in eerste instantie uitgetest op 1 vloeibare dierlijke mest (ringtestmonster). Van dit monster werden er 3 deelmonsters genomen die volgens de 3 methoden werden geanalyseerd, telkens in duplo. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 6. In deze tabel zijn de individuele resultaten voor fosfor (uitgedrukt in kg P_2O_5 /1000 kg vers materiaal) weergegeven. Per methode werd de gemiddelde waarde berekend en de procentuele

variatiecoëfficiënt. De bekomen resultaten tonen aan dat de meetspreiding tussen de verschillende resultaten beperkt is. Bij toepassing van de referentiemethode (methode 1: verassen + HNO_3 destructie) werd de hoogste spreiding bekomen met een % CV_R van 5.3%. De resultaten bekomen met de aqua regia destructie met een destructieblok, zowel op droog (methode 2) als op vers monster (methode 3), resulteren in een vergelijkbare meetwaarde voor fosfor met een % CV_R van $\pm 1.5\%$.

Het gemiddelde analyseresultaat van alle analyses (n=18) bedraagt 2.13 kg P_2O_5 /1000 kg vers met een % RSD van 3.5%.

Tabel 6 Duplo analyseresultaten van 3 destructiemethoden van 1 vloeibare dierlijke mest

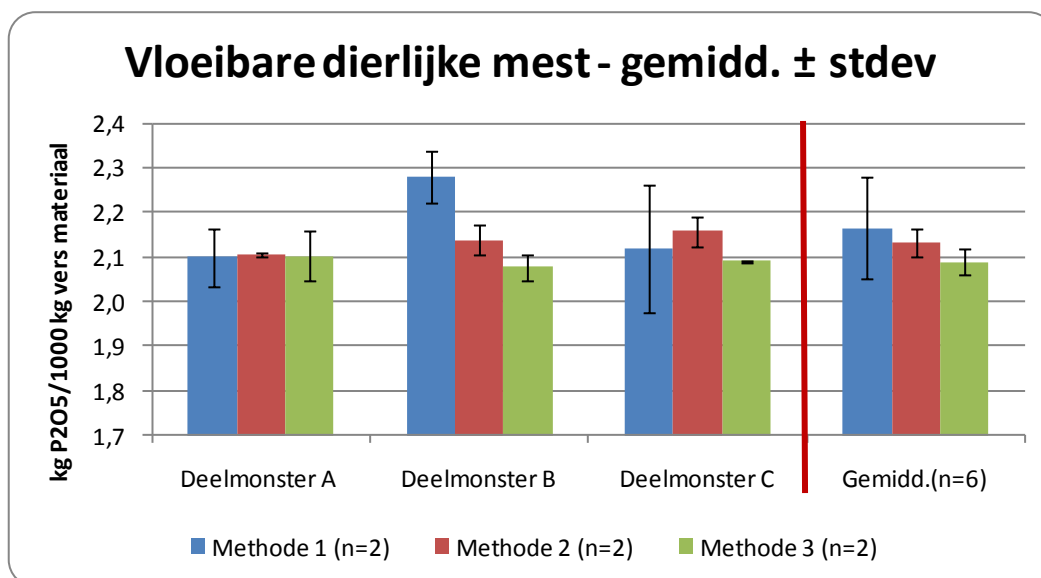
(kg P_2O_5 /1000 kg vers)	Deelmonster A	Deelmonster B	Deelmonster C	Gemidd	% CV_R
Methode 1	2,14/2,05	2,24/2,32	2,02/2,22	2,16	5,3
Methode 2	2,10/2,11	2,11/2,16	2,13/2,18	2,13	1,5
Methode 3	2,06/2,14	2,06/2,10	2,09/2,09	2,09	1,4

Methode 1: Ref.methode i.e. verassing + HNO_3 ;

Methode 2: Droog monster + aqua regia destructie in destructieblok;

Methode 3: Vers monster + aqua regia destructie in destructieblok

In Figuur 9 zijn voor de 3 deelmonsters de gemiddelde resultaten van de duplo analyses weergegeven met aanduiding van 1 x standaard deviatie. De rechtse resultaten geven de gemiddelde waarde van alle resultaten per methode weer, alsook de standaard deviatie. Bij deze resultaten werd vastgesteld dat de meetspreiding met de referentiemethode hoger ligt dan met de aqua regia destructiemethoden met de destructieblok (zowel bij analyse van droge als verse monsters).



Figuur 9 Meervoudige analyses van een vloeibare dierlijke mest

De 3 destructiemethoden werden vervolgens uitgevoerd op 7 vloeibare dierlijke mestmonsters. De bekomen resultaten (inclusief resultaat van deelmonster A van ringtestmonster (M1)) zijn weergegeven in Tabel 7. In deze tabel worden de gemiddelde waarden van de duplo metingen per monster en per methode gegeven. Per monster werd de gemiddelde waarde van de 3 vergelijkbare

resultaten berekend alsook de meetspreiding (CV_R) om also een beeld te krijgen van de meetspreiding bij toepassing van verschillende destructiemethoden.

De resultaten tonen aan dat de totaal fosforgehalten bij toepassing van verschillende destructiemethoden vergelijkbaar zijn. Bij berekening van de meetspreiding (% CV_R) per monster ligt deze voor alle monsters lager dan 5%, bijgevolg kan gesteld worden dat met de 3 destructiemethoden vergelijkbare resultaten worden verkregen.

Tabel 7 Vergelijkende analyseresultaten van vloeibare dierlijke mestmonsters

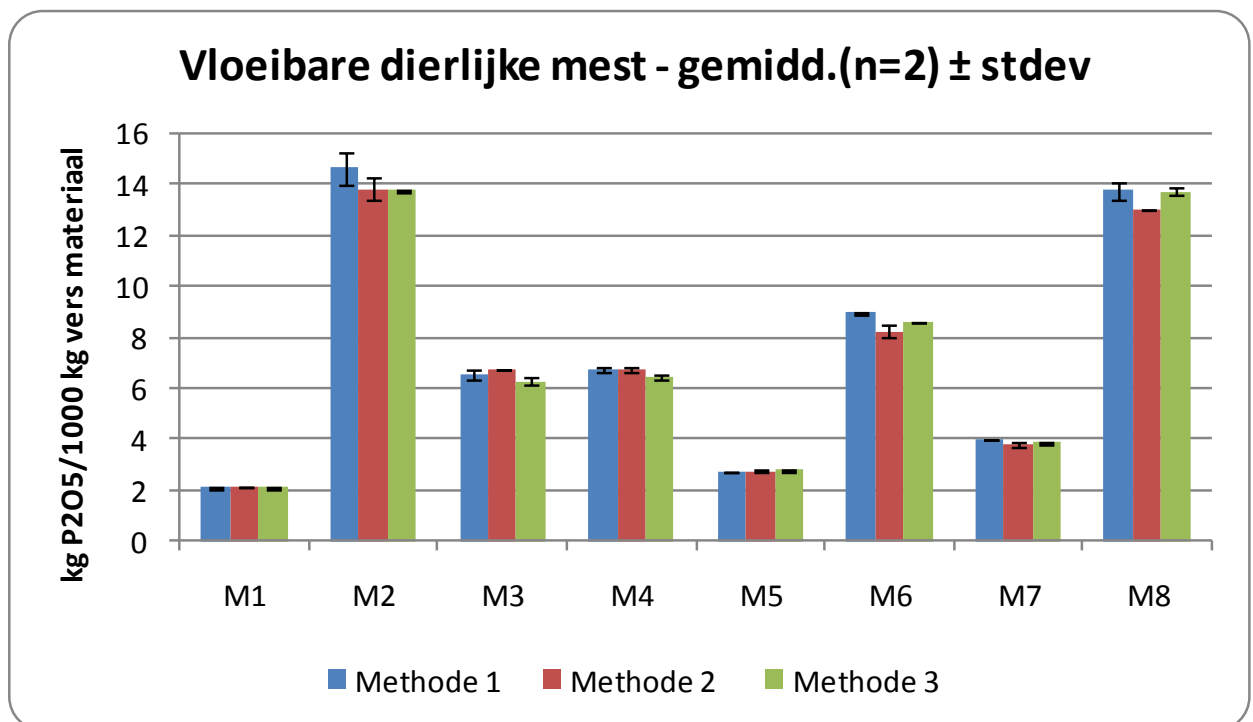
(kg P ₂ O ₅ /1000 kg vers)	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
Methode 1 (n=2)	2,10	14,6	6,49	6,71	2,70	8,96	3,98	13,8
Methode 2 (n=2)	2,11	13,8	6,69	6,71	2,75	8,25	3,77	13,1
Methode 3 (n=2)	2,10	13,8	6,29	6,46	2,78	8,56	3,84	13,7
Gemidd.	2,10	14,1	6,49	6,63	2,74	8,59	3,86	13,5
Stdev	0,00	0,49	0,20	0,15	0,04	0,36	0,10	0,40
% CV_R	0,17	3,45	3,10	2,21	1,38	4,16	2,70	2,94

Methode 1: Ref.methode i.e. verassing + HNO₃;

Methode 2: Droog monster + aqua regia destructie in destructieblok;

Methode 3: Vers monster + aqua regia destructie in destructieblok

In Figuur 10 zijn voor de 8 monsters de gemiddelde resultaten van de duplo analyses weergegeven met aanduiding van 1 x standaard deviatie. Bij deze resultaten werd vastgesteld dat zowel de gemiddelde waarde als de meetspreiding vergelijkbaar zijn tussen de verschillende methoden.



Figuur 10 Vergelijkende analyses van vloeibare dierlijke mestmonsters

Op basis van de bekomen resultaten van vloeibare dierlijke mestmonsters kan gesteld worden dat met de 3 toegepaste destructiemethoden vergelijkbare resultaten voor totaal fosfor worden

bekomen. Naast de referentiemethode (i.e. verassing van gedroogd monster en HNO_3 destructie) is het mogelijk om de mestmonsters te ontsluiten met aqua regia onder reflux in een destructieblok. Deze aqua regia destructies kunnen uitgevoerd worden zowel op de gedroogde als op de verse vloeibare mestmonsters. Bij deze destructies dient het zuur langzaam toegevoegd te worden om schuimvorming en hevige oxidatiereacties te vermijden.

Bij de 3 vaste dierlijke mestmonsters werden alle analyses op de gedroogde monsters uitgevoerd. Enerzijds werd in duplo de referentiemethode toegepast en anderzijds werd in duplo de aqua regia destructie onder reflux in de destructieblok toegepast, en dit telkens op 2 deelmonsters.

In Tabel 8 worden de gemiddelde waarden van de duplo metingen per monster en per methode gegeven. Per monster werd de gemiddelde waarde van de 3 resultaten berekend alsook de meetspreiding (CV_R) om also een beeld te krijgen van de meetspreiding bij toepassing van de 2 destructiemethoden.

De resultaten tonen aan dat de totaal fosforgehalten bij toepassing van verschillende destructiemethoden vergelijkbaar zijn. Bij berekening van de meetspreiding ($\% \text{CV}_R$) per monster ligt deze voor alle monsters lager dan 3%, bijgevolg kan gesteld worden dat met de 2 destructiemethoden vergelijkbare resultaten worden verkregen.

Tabel 8 Vergelijkende analyseresultaten van vaste dierlijke mestmonsters

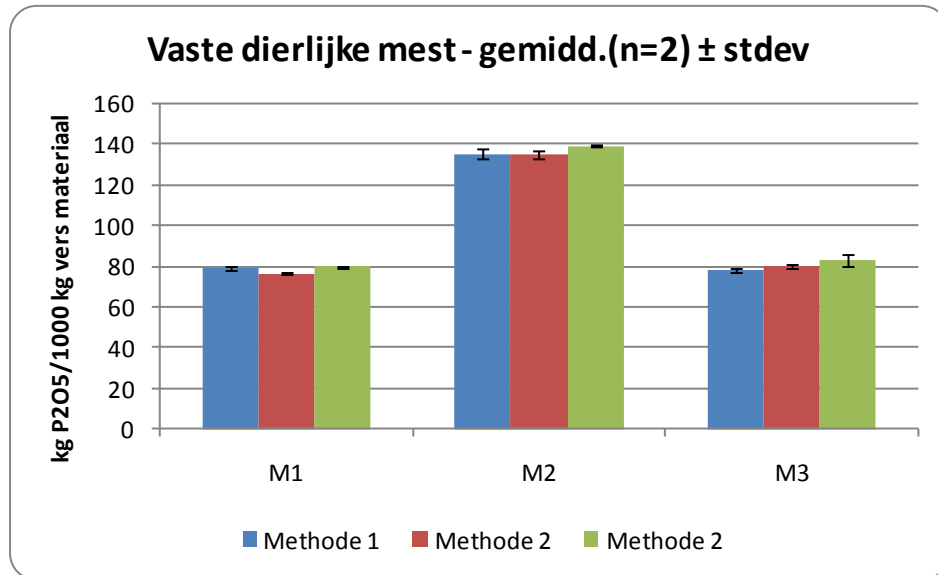
(kg P_2O_5 /1000 kg vers)	M1	M2	M3
Methode 1 (n=2)	79,1	135	78,3
Methode 2 (n=2)- deelmonster 1	76,5	135	80,5
Methode 2 (n=2) - deelmonster 2	79,7	139	83,0
Gemidd.	78,5	137	80,6
Stdev	1,68	2,31	2,34
$\% \text{CV}_R$	2,15	1,69	2,90

Methode 1: Ref.methode i.e. verassing + HNO_3 ;

Methode 2: Droog monster + aqua regia destructie in destructieblok;

Methode 3: Vers monster + aqua regia destructie in destructieblok

In Figuur 11 zijn voor de 3 vaste dierlijke mestmonsters de gemiddelde resultaten van de duplo analyses weergegeven met aanduiding van 1 x standaard deviatie. Bij deze resultaten werd vastgesteld dat zowel de gemiddelde waarde als de meetspreiding vergelijkbaar zijn tussen de verschillende methoden.



Figuur 11 Vergelijkende analyses van vaste dierlijke mestmonsters

4.5. BESLUIT

De vergelijkende resultaten voor totaal fosfor van vloeibare en vaste dierlijke mestmonsters bekomen met de verschillende destructiemethoden zijn goed in overeenstemming.

Op basis van deze resultaten kan geconcludeerd worden dat naast de referentiemethode (i.e. verassing van gedroogd monster en HNO_3 destructie) mestmonsters ook kunnen gedestruueerd worden met aqua regia onder reflux in een destructieblok voor de bepaling van fosfor.

Bij vloeibare dierlijke mestmonsters kan deze aqua regia destructie uitgevoerd worden zowel op het gedroogde als op de verse vloeibare mestmonsters.

Bij vaste dierlijke mestmonsters wordt de aqua regia destructie toegepast op het gedroogde materiaal.

Aandachtspunt bij alle destructies blijft dat representatieve testporties dienen genomen te worden na homogenisatie/mixen. Bij de aqua regia destructies dient het zuur langzaam toegevoegd te worden om schuimvorming en hevige oxidatiereacties te vermijden.

HOOFDSTUK 5. BESLUIT

5.1. EVALUATIE HOUDBAARHEID VAN DE N PARAMETERS IN MEST

Voor de analyse van mest zijn er geen Internationale en Europese normmethoden beschikbaar betreffende de houdbaarheid van de N parameters in mest. In de Nederlandse 'Uitvoeringsregeling Meststoffenwet' is beschreven dat het laboratorium voor de bepaling van totale N de monsters uiterlijk vijf werkdagen na ontvangst analyseert. Bij de herziening van BAM in juni 2010 werd in de procedure van monstervoorbehandeling van vaste en vloeibare dierlijke mest de bewaartermijnen voor de stikstofparameters (ammonium en totaal N) toegevoegd. De bewaartermijn voor $\text{NH}_4\text{-N}$ werd voorlopig vastgelegd op 24u na staalname, deze voor totaal N op 1 week.

In deze studie werd voor de evaluatie van de houdbaarheid van ammonium en totale N in mestmonsters, zowel vloeibare als vaste dierlijke mest, verschillende monsters geanalyseerd ivf de tijd. Bij de geanalyseerde vaste en vloeibare dierlijke mestmonsters werden voor het gehalte aan ammonium-N en totale N geen significante verschillen waargenomen in functie van de tijd. Analyses op 1 dag, 3 dagen en 7 dagen na staalname resulteerden in vergelijkbare resultaten.

Tussentijds werden de monsters in een gesloten recipiënt bewaard bij 4°C in de koelkast.

5.2. EVALUATIE NIEUWE TECHNIEKEN VOOR DE ONTSluitING VAN TOTAAL P IN MEST

Momenteel is in het BAM compendium voor de ontsluiting van totaal fosfor in vaste en vloeibare dierlijke mest enkel een verassingsmethode bij 550°C en digestie met HNO_3 beschreven. Bij introductie van nieuwe technieken wordt maximaal gekeken naar de implementatie van bestaande Internationale en Europese normmethoden, echter zijn deze niet beschikbaar voor de analyse van mestmonsters. Wat matrix en scope betreft kan hiervoor gebaseerd worden op de Europese normmethoden voor Bodemverbeterende middelen. Conform EN 13650⁵ kunnen mestmonsters ontsloten worden met een aqua regia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$) destructie onder refluxcondities. Deze laatste methode beschrijft de opstelling met de klassieke refluxkoeler en monsters dienen één voor één gedestruëerd te worden.

Een eenvoudig, snel, high throughput ontsluitingstoestel voor het uitvoeren van de aqua regia destructie onder reflux is de verwarmbare destructieblok. In de destructieblok kunnen geïmpregneerde destructiebuizen geplaatst worden die uitgerust zijn met een compacte condensor voor een efficiënt refluxproces. In deze studie werden verschillende mestmonsters gedestruëerd met aqua regia onder reflux bij een destructietemperatuur van 105°C (stapsgewijze opwarming). De gedestruëerde monsters werden vervolgens gefiltreerd.

De vergelijkende resultaten voor totaal fosfor van vloeibare en vaste dierlijke mestmonsters bekomen met de verschillende destructiemethoden zijn goed in overeenstemming. Op basis van deze resultaten kan geconcludeerd worden dat naast de referentiemethode (i.e. verassing van gedroogd monster en HNO_3 destructie) mestmonsters ook kunnen gedestruëerd worden met aqua regia onder reflux in een destructieblok voor de bepaling van fosfor.

⁵ EN 13650 Soil improvers and growing media - Extraction of aqua regia soluble elements.

Bij vloeibare dierlijke mestmonsters kan deze aqua regia destructie uitgevoerd worden zowel op het gedroogde als op de verse vloeibare mestmonsters.

Bij vaste dierlijke mestmonsters wordt de aqua regia destructie toegepast op het gedroogde materiaal.

LITERATUURLIJST

¹ Dougherty M., Vaughan D.H., Collins E.R. Jr and Evanylo G.K., *Nitrogen values of liquid dairy manure and dry broiler litter as affected by sample preservation*, Applied Engineering in Agriculture, vol. 25, 3, p 363-371, 2009.

² *Recommended Methods of Manure Analysis*, Editor: J. Peters, produced by Cooperative Extension Publishing, 2003, <http://learningstore.uwex.edu/Assets/pdfs/A3769.pdf>.