

Notat om SyreN-projekt

Emission af ammoniak, lugt og lattergas ved udbringning af gylle med slæbeslange, nedfældning og forsuring med SyreN- og Infarmsystemer

Af Tavs Nyord, Anders Peter Adamsen og Dezhao Liu, Institut for Biosystemteknologi, DJF, AU

Søren O. Petersen, Institut for Jordbrugsproduktion og Miljø, DJF, AU

Martin Nørregaard Hansen, AgroTech A/S.

Indhold

Sammenfatning	3
Ammoniak	3
Lugt	3
Drivhusgasser	4
Indledning	5
Materiale og metode	5
Ammoniak	5
Lugt	7
Tekniske problemer med SyreN systemet	8
Resultater og diskussion	9
Ammoniak	9
Lugt	11
Referencer	18

Sammenfatning

Nærværende notat er en foreløbig opsummering af resultaterne af forsøg gennemført i foråret og forsommeren 2010 på Forskningscenter Foulum. Notatet er udarbejdet med henblik på at gøre Miljøstyrelsen i stand til at vurdere, om Biocover og/eller Infarms forsuringsteknikker kan sidestilles med nedfældning af gylle på fodergræs i husdyrbekendtgørelsen, som træder i kraft i hele landet den 1. januar 2011. Da der er tale om foreløbige resultater skal det indskræpes, at konklusionerne bør behandles med forsigtighed, og at resultaterne som udgangspunkt er fortrolige.

Ammoniak

Ammoniakemissionen blev målt i 5 uafhængige forsøg ved hjælp af den såkaldte IHF-metode (Integrated Horizontal Flux). Følgende gylleudbringningsmetoder blev sammenlignet:

- 1) slæbeslangeudbringning af ubehandlet kvæg- og svinegylle
- 2) slæbeslangeudlægning af kvæg- og svinegylle forsuret under udbringning med 1,9 til 2,9 liter koncentreret 96 % svovlsyre per tons gylle afhængig af gylletype (Biocovers SyreN system)
- 3) slæbeslangeudlægning af kvæg- og svinegylle forsuret med Infarm staldforsuringsteknik.

I udvalgte forsøg blev nedfældning af ubehandlet kvæg- og svinegylle medtaget som en behandling. Forsøgene med svinegylle blev foretaget i vinterhvedemark, og forsøg med kvæggylle blev udført i en græsmark.

Resultaterne viste, at ubehandlet gylle medførte det største tab af ammoniak i alle forsøgene. Nedfældning af gyllen medførte et reduceret tab på 54% i gennemsnit for alle forsøg i forhold til slæbeslangeudbringning af ubehandlet gylle. Syretilsætning med SyreN-metoden reducerede tabet med gennemsnitligt 42%, og Infarms forsuringsteknik reducerede tabet med 59% i forhold til slæbeslangeudbringning af ubehandlet gylle. Det må formodes, at hvis der tilsættes mere syre end tilfældet har været i dette projekt til SyreN behandlet gylle, da vil pH, og dermed ammoniakemissionen, blive sænket.

Lugt

I forbindelse med udbringning af kvæggylle til græs blev der henholdsvis den 2. og den 15. juni 2010 gennemført undersøgelser af lugtkoncentrationen i luft opsamlet over forskellige udbringningsteknologier. Følgende systemer blev sammenlignet:

- 1) slæbeslangeudlægning af ubehandlet kvæggylle
- 2) nedfældning af ubehandlet kvæggylle
- 3) slæbeslangeudlægning af kvæggylle forsuret med 2,3 og 2,9 liter koncentreret 96 % svovlsyre per tons gylle henholdsvis den 2. og 15. juni, og
- 4) slæbeslangeudlægning af kvæggylle tilsat 0,5 liter 42% jern(III)sulfat (177 g Fe^{+3} pr. liter) per tons gylle.

Umiddelbart efter udbringning blev der placeret kamre over parcellerne for at sikre en opkoncentrering af så høje lugtkoncentrationer indeni kamrene, at disse koncentrationer kunne bestemmes ved olfaktometri (lugtpanelmålinger). Efter 7 minutters opkoncentrering blev prøver til lugt udtaget i poser over de næste 1-2 minutter. De olfaktometriske målinger viste, at der umiddelbart efter udbringningen tilsyneladende ikke var forskel på lugtkoncentrationen i luft opsamlet over slæbeslangeudbragt ubehandlet kvæggylle og slæbeslangeudbragt kvæggylle tilsat henholdsvis 2,3 og 2,9 liter koncentreret svovlsyre med SyreN

systemet, mens lugtkoncentrationen tilsyneladende var lavere i luften, når den blev opsamlet over nedfældet gylle og over kvæggylle tilsat 0,5 liter jernsulfat per tons gylle, der blev udbragt. Her skal det bemærkes, at de olfaktometriske målinger repræsenterer et "øjebliksbillede", og intet siger om dynamikken i lugtafgivelsen. For at få et indtryk af dette blev der den 15. juni foretaget en række supplerende undersøgelser. Dels blev der målt svovlforbindelser af de samme prøver som blev sendt til lugtpanelet, og dels blev der analyseret online for udvalgte lugtstoffer med Proton-Transfer-Reaction MasseSpektrometer (PTR-MS), som er et nyt og særdeles følsomt måleinstrument.

Tilsætning af jernsulfat med en tilstrækkelig reaktionstid til udfældning af jernsulfid før tilsætning af syre vil teoretisk kunne medføre en reduktion af svovlbrintekoncentrationen. Dette vil dog afhænge af den aktuelle tilsætning af jernsulfat til gyllen. Det vil sige, hvor stor en del af jern-ionerne reagerer med sulfid, samt hvor kraftig den efterfølgende forsurening er. Forsuring – modsat jernsulfatilsætning – vil nemlig øge andelen af frit svovlbrinte som efterfølgende kan afdampe.

Analyser af de kemiske forbindelser i luften over den udbragte gylle viste, at langt hovedparten af svovlforbindelserne er svovlbrinte (H_2S). Resultaterne viste, at en sænkning af gyllens pH øgede luftens svovlbrintekoncentration, hvilket kunne indikere en øget lugtafgivelse ved tilsætning af syre. Undersøgelsen viser dog, at svovlbrintekoncentrationen og lugtkoncentrationen reduceredes ved tilsætning af jernsulfat alene. Hvorvidt denne reduktion vil kunne modsvare koncentrationsstigningen som følge af en pH-sænkning med syretilsætning er uvist, da uheldige omstændigheder ved de to lugtforsøg gjorde, at lugtforsøget ikke omfattede kombinationen af forsurening under udbringning og tilsætning af jernsulfat. Kun forsurening under udbringning alene samt jernsulfatilsætning alene blev undersøgt. Derfor kan det ikke med sikkerhed fastslås, hvorledes kombineret tilsætning af syre og jernsulfat vil påvirke lugtemissionen, da der er tale om to modsatrettede reaktioner.

Det vurderes, at afgivelse af lugt fra udbragt gylle kan tilskrives svovlbrinte i kort tid (15-30 min) efter udbringning, men efter et stykke tid er svovlbrinten afdampet, og mindre flygtige stoffer som p-cresol og skatol vil derefter være nogle af de primære kilder til lugtgener. Derfor forventes det ikke, at tilsætning af jernsulfat vil have en langvarig effekt på lugtemissionen.

Samlet set vurderes det, at lugtgenerne fra SyreN-udbragt gylle (både tilsætning af jernsulfat og syre) i hele emissionsperioden vil være på niveau med slæbeslangeudbragt ubehandlet gylle. Det vil dog kræve yderligere forsøg for at kunne afklare dette forhold mere sikkert.

Drivhusgasser

I to markforsøg (ét med svinogylle udbragt på vinterhvede og ét med kvæggylle udbragt på slætgræs) blev der målt emission af drivhusgasser gentagne gange over ca. en måned efter udbringning af gylle. Det blev fundet, at emissionen af lattergas (N_2O) var væsentlig påvirket af tildeling af gylle. Af de foreløbige dataanalyser tyder det imidlertid ikke på, at der var nogen forøget emission af drivhusgasser som følge af at forsure gyllen.

Indledning

Nærværende notat er en foreløbig opsummering af resultaterne fra forsøg gennemført i foråret og forsommeren 2010 på Forskningscenter Foulum. Notatet er udarbejdet med henblik på at give Miljøstyrelsen et grundlag for at vurdere om en eller flere miljøteknologier skal sidestilles med nedfældning i husdyrbekendtgørelsen. Efter den 1. januar 2011 gælder det, at al gylle udbragt til fodergræsmarker og "sort jord" (marker der på udbringningstidspunktet ikke er tilsået) skal nedfældes.

Firmaerne Infarm A/S og Biocover A/S har begge udviklet teknikker til forsuring af gylle blandt andet med henblik på at reducere ammoniaktabet ved udbringning af gylle. De to firmaer har været initiativtagere til Innovationslovsprojektet "Reduktion af ammoniakfordampning ved tilsætning af syre under udbringning (SYREN)", hvorunder de omtalte forsøg er gennemført.

Da der er tale om foreløbige resultater, bør konklusionerne bruges med forsigtighed. Da resultaterne for drivhusgasudledningen ikke er færdigbearbejdet, vil disse forsøg ikke blive yderligere omtalt.

Materiale og metode

Ammoniak- og lugtforsøgene er blevet gennemført efter forskrifterne i VERA protokollen "Test Protocol for Measurement of Gaseous Emissions from Land Applied Manure" (Miljøstyrelsen, 2010). På forhånd var referencebehandlingen defineret som slæbeslangeudbringning af ubehandlet gylle, da det er den mest anvendte udbringningsteknik. De testede teknikker var:

- 1) staldforsuring ved Infarm-metoden, og
- 2) forsuring under udbringning ved SyreN systemet.

I nogle af forsøgene blev nedfældning tillige medtaget, idet nedfældning er en anerkendt metode til at reducere ammoniak- og lugtemissioner.

For yderligere information om forsuringsteknikkerne henvises der til firmaerne Biocover A/S og Infarm A/S. Nedfældningen foregik med en enkeltskærs-græsnedfælder, og i alle tilfælde blev nedfældningsdybden tilpasset således, at nedfældningsrillen akkurat var af en størrelse, så gyllens volumen kunne indeholdes i rillen. Rillen blev efterladt åben, som normalt er tilfældet ved nedfældning i græs.

Svinegyllen brugt i drivhusgasforsøget og ammoniakforsøg nr. 1 og 2 var produceret på Videncenter for Svineproduktions forsøgsgård, Grønhøj. Gyllen, der blev staldforsuret, blev produceret samme sted og stammede fra samme besætning, som gik i stier med identisk indretning, og hvor der blev fodret med samme type foder som gyllen, der blev brugt til referencebehandlingen, nedfældning og til syretilsætning under udbringning. På grund af tekniske problemer med SyreN-teknikken, måtte SyreN-forsuret gylle udelades fra ammoniakforsøg 1. Da der ikke var mere tilbage af den tidligere anvendte gylle fra Grønhøj efter ammoniakforsøg 2, blev svinegylle fra Foulumgård (Forskningscenter Foulums forsøgsgård) brugt i ammoniakforsøg 3. Kvæggyllen brugt til referencebehandlingen, nedfældning og SyreN-forsuring stammede fra Foulumgård, mens den staldforsurede gylle blev produceret hos mælkeproducent Henrik Vestergaard, Hogager, 7500 Holstebro.

Ammoniak

Ammoniakemissionsmålingerne blev gennemført i foråret 2010 i 5 uafhængige forsøg. Tre af forsøgene blev udført med svinegylle udbragt i en vinterhvedemark. De to øvrige forsøg er gennemført med kvæggylle

udbragt i en græsmark, hvor gyllen blev udbragt umiddelbart efter henholdsvis andet og tredje slæt. Alle forsøg er udført på tidspunkter, hvor gylleudbringning til de pågældende afgrøder "almindeligvis" finder sted. Afgrøderne er etableret og passet på samme vis som "almindelige" landbrugsafgrøder. Tabel 1 viser hvornår, og med hvilke behandlinger de forskellige forsøg blev gennemført samt tildeling af gylle, kvælstof (N) og syre.

Tabel 1 Oversigt over ammoniakforsøg gennemført foråret 2010 ved Forskningscenter Foulum i forbindelse med SyreN projektet. Gylleprøverne blev udtaget under udbringning af gyllen, inden den blev placeret på jorden.

Forsøg Nr.	Start dato	Gylletype	Afgrøde	Behandling	Gylle tildelt Tons/ha	Tildelt kvælstof Kg NH ₄ -N/ha	Syre tilsat l/tons gylle	pH i gylle
1	22. april	Svin, Grønhøj	V.hvede	Reference	31,3	114,1	-	6,8
				Reference	31,3	117,3	-	6,8
				Staldforsuring*	37,4	96,5	3,3**	5,9
				Staldforsuring*	37,4	98,4	3,3**	5,8
2	4. maj	Svin, Grønhøj	V.hvede	Reference	31,3	126,5	-	7,2
				Nedfældning*	28,9	117,5	-	7,1
				Staldforsuring*	37,4	97,1	3,3**	5,9
				Syretilsætning***	31,3	127,2	2,0	6,1
				Syretilsætning***	31,3	125,6	1,9	6,1
3	18. maj	Svin, Foulum	V.hvede	Reference	31,3	87,0	-	7,9
				Reference	31,3	92,4	-	7,9
				Syretilsætning***	31,3	89,5	2,2	6,7
				Syretilsætning***	31,3	85,6	2,9	6,6
4	2. juni	Kvæg, Foulum og Holstebro	Slætgræs	Reference	31,3	83,3	-	7,4
				Nedfældning*	34,4	86,6	-	7,3
				Staldforsuring*	37,4	83,3	3,3	6,1
				Staldforsuring*	37,4	90,3	3,3	6,1
				Syretilsætning***	31,3	82,6	2,3	6,4
5	15. juni	Kvæg, Foulum og Holstebro	Slætgræs	Reference	31,3	69	-	7,8
				Nedfældning*	34,4	76,3	-	7,7
				Staldforsuring*	37,4	53,5	3,3	6,3
				Syretilsætning***	31,3	72,6	2,9	6,4
				Syretilsætning***	31,3	66,3	2,9	6,5

*Syretilsætning i stalden ved Infarm metoden **Det har ikke været muligt at få oplyst det præcise syreforbrug, men "normalvis" bruges der ca. 3,3 liter syre til forsuring af et ton svinegylle ***Syretilsætning i forbindelse med udbringning med SyreN metoden.

Der blev ikke tilsat jernsulfat til gylle i kombination med syretilsætning under udbringning, da det formodedes, at tilsætning af jernsulfat kun ville reagere med svovlbrinte/sulfid-systemet og dermed ikke påvirke ammoniakfordampningen. I ammoniakforsøget blev det udelukkende evalueret, hvorledes en umiddelbar sænkning af gyllens pH eventuelt vil reducere ammoniakemissionen. Da iblanding af jernsulfat medførte nogle praktiske problemer ved forsøgene, blev dette ikke gjort i ammoniakforsøgene.

Ammoniakmålingerne er foretaget i kvadratiske 36*36 m parceller placeret med minimum 100 m indbyrdes afstand. I midten af parcellen placeres en mast med en passiv ammoniakopsamler (Leuning et al., 1985). De passive ammoniakopsamlere udskiftes 6 gange i måleperioden med de korteste intervaller lige efter udbringning. Parcellerne med de forskellige behandlinger blev anlagt med så lille tidsmæssig forskydning som muligt, og ved alle forsøgene gik der mindre end 4 timer, fra at gyllen blev udbragt i den første og den sidste parcel. Vejrdata blev opsamlet under alle forsøg, men er endnu ikke endeligt opgjort. Dog tyder de foreløbige analyser på, at vejret ikke har påvirket de relative forskelle i ammoniaktab mellem behandlingerne systematisk. Ammoniakemissionen blev bestemt som beskrevet i Wilson et al. (1983).

Gyllen, der blev udbragt i parcellerne, blev analyseret for pH, tørstof, total N, NH₄-N. Derudover blev pH i gyllen på jorden målt umiddelbart efter, 4 timer efter, og 1 og 6 døgn efter gyllens udbringning. Da gyllen

efter et par timer var trængt ned i jorden, foregik pH målingerne på den måde, at der blev lavet skrab af de øverste lag (maksimalt 5 mm tykkelse) af tørstoffet som gyllen efterlod på jordoverfladen, og dette skrab blev opløst i vand og pH bestemt.

Lugt

Lugtundersøgelserne blev kun gennemført i forbindelse med udbringning af kvæggylle til græs. Der blev gennemført sammenlignende lugtmålinger for systemerne:

- 1) slæbeslangeudlægning (reference)
- 2) nedfældning
- 3) syretilsætning under udbringning
- 4) jernsulfat-tilsætning under udbringning

Der blev således ikke målt lugtemission fra staldforsuret gylle med Infarm-metoden.

Tabel 2 Oversigt over lugtforsøg gennemført foråret 2010 ved Forskningscenter Foulum i forbindelse med SyreN-projektet. Gylleprøverne blev udtaget ved udbringning af gyllen, inden den blev placeret på jorden.

Forsøg Nr.	Start dato	Gylletype	Afgrøde	Behandling	Gylle tildelt Tons/ha	Syre tilsat l/tons gylle	pH i gylle	Jernsulfat l/tons gylle
1	2. juni	Kvæg, Foulum og Holstebro	Slætgræs	Reference	31,3	0	7,4	-
				Nedfældning	34,4	0	7,3	-
				Syretilsætning	31,3	2,3	6,4	-
2	15. juni	Kvæg, Foulum og Holstebro	Slætgræs	Reference	31,3	0	7,8	-
				Nedfældning	34,4	0	7,7	-
				Syretilsætning	31,3	2,9	6,4	-
				Jernsulfattilsætning*	31,3	0	7,8	0,5

* Denne behandling blev gentaget to gange den 15. juni.

Alle undersøgelser blev gennemført på samme græsmark som ammoniakmålingerne efter udbringning af kvæggylle, men forsøgsparcellerne var placeret i en afstand således, at forurening mellem forsøgene ikke kunne ske. Tilsvarende blev der benyttet de samme gylletyper, doseringer og udbringningsteknikker som for ammoniakbestemmelserne. Dog blev der i 2 parceller målt lugt fra gylle efter tilsætning af jernsulfat til gyllen. Det var planen, at gyllen, hvor der var tilsat jernsulfat, også skulle have været forsuret under udbringning, men på grund af uheldige omstændigheder mislykkedes dette, og syren blev ikke tilsat. For nærmere forklaring, se afsnittet "Tekniske problemer med SyreN systemet".

Gyllen blev udbragt i bruttoforsøgsparceller (12 x 30 m). Lugtafgivelsen i forbindelse med gyllens udbringning blev bestemt ved at placere tre kamre over den udbragte gylle umiddelbart efter udbringning, se figur 1. Fordampningen af lugtstoffer blev efterfølgende opkoncentreret i kammeret i 7 minutter, hvorefter der de følgende 1-2 minutter blev udtaget prøver til bestemmelse af svovlforbindelser og lugtkoncentration. Luften blev opsamlet i poser af Nalophan (PET) ved at danne et undertryk udenom poserne i en lufttæt beholder, se figur 1. Lugtkoncentrationen blev bestemt ved dynamisk olfaktometri med et lugtpanel efter CEN 13.725 (CEN, 2003). Før aflevering til lugtlaboratoriet blev koncentrationerne af svovlforbindelser i prøverne bestemt med en gaskromatograf med en kemiluminescens-detektor.



Figur 1 Udstyr til bestemmelse af lugtkoncentration over den udbragte gylle. Til venstre ses tre statiske lugtkamre som placeres over den udlagte gylle for at opkoncentrere lugtstofferne i luften over den udbragte gylle. Til højre ses vakuumbeholdere til udtagning af 30 liter luftprøver til olfaktometrisk bestemmelse af lugtkoncentrationer. Foto: Agrotech.

Samtidig med udtagningen af luftprøverne den 15. juni blev der gennemført online-målinger af koncentrationen af relevante lugtstoffer i kammerluften med Proton-Transfer-Reaction MasseSpektrometri (PTR-MS) som er ny og meget følsom metode til at måle bl.a. lugtstoffer (Feilberg et al. 2010). Umiddelbart efter udlægningen af gylle blev kamrene placeret over de behandlede overflader og opkoncentreringen målt i kamrene i op til 30 minutter. Desuden blev der udtaget prøver på absorptionsrør fra to af de tre kamre for efterfølgende analyse ved termisk desorption og gaskromatografi koblet med massespektrometri (GC-MS) (Adamsen et al., 2006).

Med mindre andet nævnes blev alle analyser udtaget i tre uafhængige gentagelser, og alle indsamlinger foregik efter samme tidsinterval efter udbringningen for de forskellige behandlinger.

Tekniske problemer med SyreN systemet

DJF, Forskningscenter Foulum modtog SyreN systemet fra Biocover A/S i marts måned 2010. Systemet blev monteret på en traktor og gyllevogn fra DJF. Ved første afprøvning viste der sig mange tekniske problemer såsom utætte koblinger og fittings i syresystemet, ustabil drift af syrepumpe og syrepumpe, der manglede sugekraft. Disse tekniske problemer blev udbedret i samarbejde mellem Biocover A/S og DJF til første forsøg den 21. april, hvor SyreN systemet fungerede efter hensigten og blev brugt til at anlægge drivhusgasforsøget med svinegylle i vinterhvede. Dagen efter viste det sig imidlertid, at systemet ikke virkede stabilt, og der ikke var blevet tilsat syre til gyllen i ammoniakforsøget. Derfor blev systemet bygget om for at minimere risikoen for manglende syretilsætning. Derudover blev der indført flere "kontrolforanstaltninger" for at kontrollere, at syren rent faktisk blev tilsat i parcellerne, hvilket ikke er muligt at konstatere visuelt på SyreN-systemet:

- 1) syrepumpens omdrejningstal per minut blev kontrolleret, inden gyllevognen kørte ind i ammoniakparcellerne
- 2) volumen af gylle og syre i vognen blev vejet før og efter hver eneste ammoniakparcel
- 3) pH blev monitoreret i marken umiddelbart efter gylletildeling (således at en eventuel fejldosering kunne opdages, og en ny parcel ville kunne etableres og bruges i stedet for, så det store logistiske arbejde, som en sådan forsøgsdag omfatter, ikke ville være spildt)
- 4) laboratorieanalyse af pH efter forsøget

- 5) laboratorieanalyse af svovlindholdet i gylle (skete dog kun, hvor der på baggrund af de andre kontrolforanstaltninger var en indikation af, at syre ikke var tilsat).

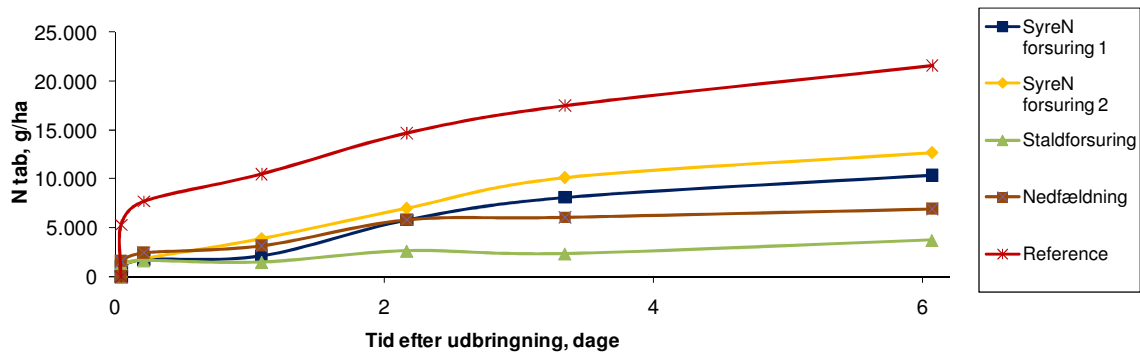
Dette omfattende arbejde resulterede i sikkerhed for, at der blev tilsat syre under udbringning i alle de ammoniakparceller, hvor det var planlagt.

I lugtforsøgene oplevedes andre tekniske problemer med SyreN systemet. I forsøget den 2. juni skete der en så kraftig opskumning af gyllen ved tilsætningen af jernsulfat, at gyllepumpen på gyllevognen sugede luft ind, og derved blev doseringen af gylle upræcis. Af denne årsag blev parcellen med kombination af tilsætning af jernsulfat og tilsætning af syre under udbringning sløjftet, og i stedet blev denne behandling medtaget to gange i forsøget den 15. juni. I dette lugtforsøg blev kontrolforanstaltningerne reduceret til kun at omfatte 1, 2, 4 og 5, da det af tidsmæssige årsager ikke var muligt at måle pH umiddelbart efter udbringning. Årsagen til dette tidspres var, at ammoniak og lugtforsøgene blev udført samtidig for at opnå så stor sammenhæng mellem resultaterne af disse forsøg som muligt, hvilket især vil sige, at forsøgene blev udlagt under samme vejrsmæssige forhold. Det viste sig, at der uheldigvis ikke blev tilsat syre i de to lugtparceller under udbringning i kombinationen med tilsætning af jernsulfat og syre. Dette skyldes sandsynligvis "tilbageløb" af syre fra syreslangerne på gyllevognen (de rør og slanger, der transporterer syre fra fronttanken til den statiske mikser på gyllevognen) til syredunken. Dette må være sket under transport af gyllevognen fra ammoniakforsøget til kontrolvejning af gylle og syre. Da syreslangerne på gyllevognen sandsynligvis har været næsten tomme for syre ved lugtforsøgets start skulle disse først fyldes med syre, før syren blev pumpet ind i den statiske mikser, hvor den blandes med gylle. Derved blev syretilsætningen sandsynligvis forsinket i forhold til gylleudbringningen. Da lugtparcellerne var relativt korte, nåede syren tilsyneladende ikke at blive tilsat gyllen. Så på trods af, at syrepumpens omdrejningstal blev kontrolleret, og syredunken vejtes, og et forbrug af syre blev konstateret, var der ikke tilsat syre til gyllen. Dette blev først konstateret ved kontrolforanstaltning 4 og 5.

Resultater og diskussion

Ammoniak

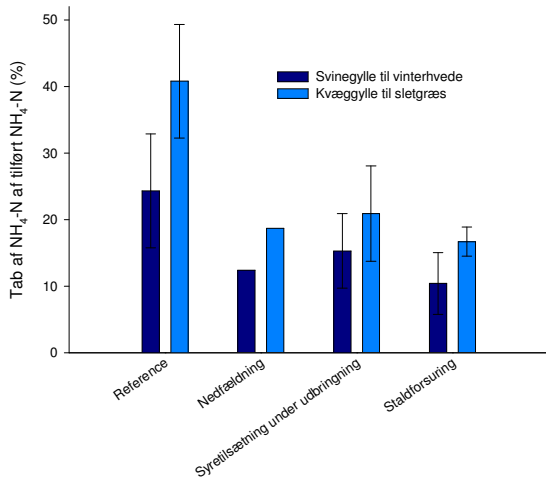
Figur 2 viser fordampningsforløbet fra de 4 behandlinger i vinterhvede den 4. maj. Syretilsætning under udbringning blev i dette forsøg gentaget og optræder derfor to gange. Denne figur er vist som et eksempel på, hvordan fordampningen forløb i forsøgene. Det var mere eller mindre samme fordampningsforløb i de øvrige forsøg. På trods af det var der stor forskel på hvor stor en andel af den tilførte $\text{NH}_4\text{-N}$, der fordampede i de forskellige forsøg.



Figur 2 Akkumuleret ammoniaktab fra svinegylle udbragt på vinterhvede d. 4. maj 2010. Fordampningskurverne er ikke korrigeret for udbragt mængde $\text{NH}_4\text{-N}$.

Som det fremgår af figur 2, så fremkommer den største forskel i emissionsrate (hældning af kurverne) mellem behandlingerne i de første 5 timer efter udbringning. Herefter følger fordampningskurverne for referencen og syretilsætning under udbringning samme mønster, hvilket også indikeres af pH målingerne, som viste, at der efter 1 døgn ikke kunne observeres forskel i pH mellem de to behandlinger.

Fordampningen fra staldforsuring følger et markant andet mønster, hvor fordampningen af ammoniak forgår meget langsomt i hele måleperioden. Dette skyldes sandsynligvis, at pH i gyllen forbliver lavere i længere tid efter udbringning, hvilket formentlig skyldes, at der er tilsat en større mængde syre per tons gylle end tilfældet, hvor der forsures under udbringning, se tabel 1.

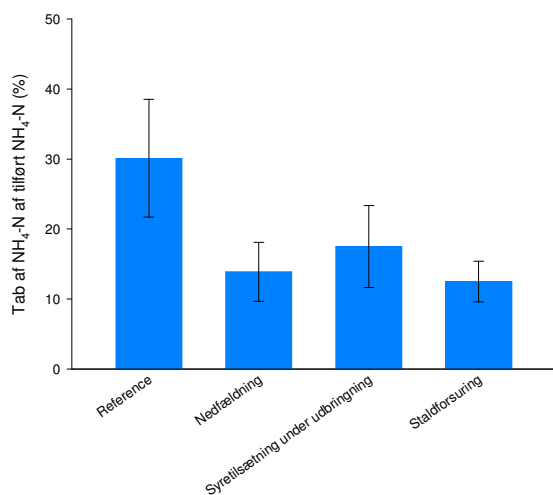


Figur 3 Gennemsnitlig akkumuleret tab af ammoniak af tilført $\text{NH}_4\text{-N}$ for kvæg og svinegylle. Intervaller vist med streger på stolperne, angiver standardafvigelsen for gennemsnittet, dog kun for de behandlinger der er gentaget minimum 3 gange.

Figur 3 viser det totale tab af ammoniak i % af tilført mængde $\text{NH}_4\text{-N}$ for svinegylle og kvæggylle. Som forventet var fordampningen generelt højest ved udbringning af kvæggylle på slætgræs. Dette skyldes sandsynligvist, at pH generelt var lidt højere i kvæggyllen end i de svinegyller, der blev brugt i disse forsøg.

Derudover blev de to forsøg med kvæggylle gennemført på dage med solskin i perioder uden nævneværdig nedbør i måleperioden modsat forsøgene med svinegylle.

Som det fremgår af figur 4, medførte slangeudlægning af ubehandlet gylle det største tab af ammoniak, hvilket var tilfældet i alle forsøgene. Nedfældning af gyllen medførte et reduceret tab på 54% i gennemsnit for alle forsøg i forhold til referencen. Dette skyldes den reduktion af gyllens kontaktflade med atmosfærisk luft, som nedfældning i riller medfører. Syretilsætning under udbringning reducerede tabet med gennemsnitligt 42% i forhold til referencemetoden som følge af pH faldet i gyllen i de første timer efter udbringning. Staldforsuring reducerede tabet med 59% i forhold til referencen. Forskellen i ammoniakfordampning mellem forsuring under udbringning og staldforsuring skyldes sandsynligvist, at der er brugt mere syre ved staldforsuring per tons gylle, se tabel 1, end ved forsuring under udbringning, hvilket også indikeres af, at pH blev målt til at være lavere i længere tid ved staldforsuring (Nyord 2010, ikke publiceret data).

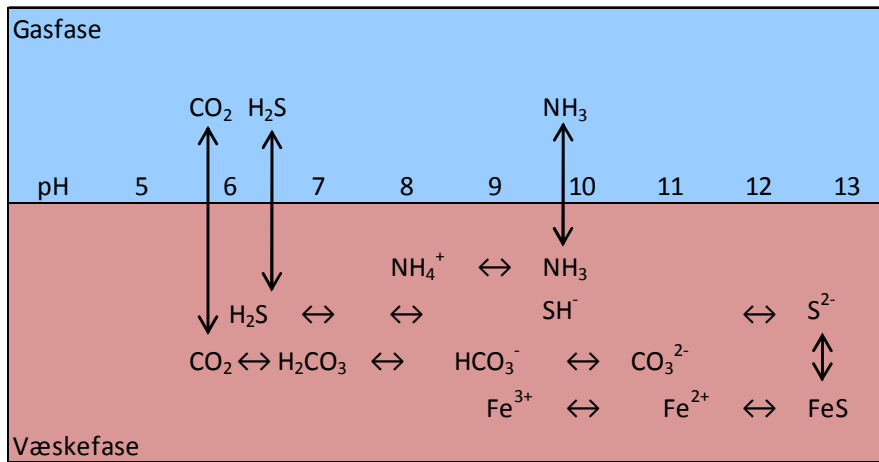


Figur 4 Gennemsnitlig akkumuleret tab af ammoniak af tilført $\text{NH}_4\text{-N}$ for alle 5 forsøg. Intervaller vist med streger på stolperne angiver standardafvigelsen ($n \geq 3$).

Lugt

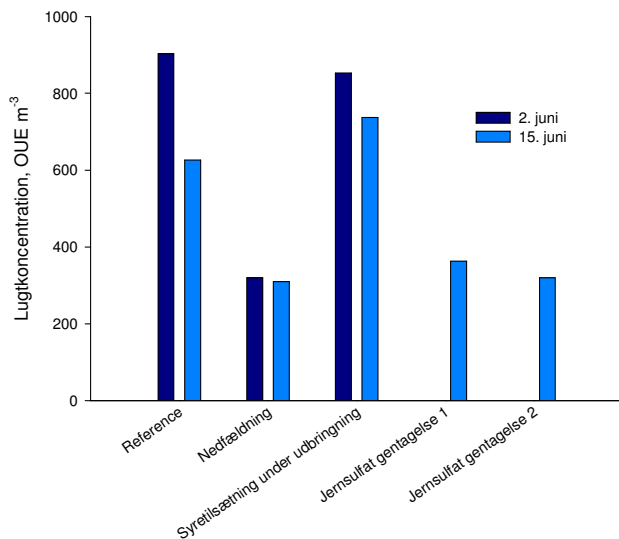
Forsuring af gylle skubber ligevægtene af ammonium/ammoniak, svovlbrinte/hydrogensulfid og bikarbonatsystemerne til venstre (se figur 5). Det vil teoretisk medføre en øget afgasning af svovlbrinte og kuldioxid (CO_2), hvorimod det vil omdanne ammoniak til ammonium, som er meget vandopløseligt og derfor ikke vil afdampe til gasfasen. Tilsætning af jern(III), Fe^{3+} før syretilsætning vil reducere jern(III), Fe^{3+} til jern(II), Fe^{2+} , i det iltfattige miljø i gyllen og kan danne en tungtopløselig forbindelse med sulfid (S^{2-}), som derved kan udfældes som jernsulfid (se figur 5). Det er vigtigt at bemærke, at der er tale om to modsatrettede processer. Et pH-fald på én pH-enhed vil teoretisk – alt andet lige – forskubbe ligevægten af svovlbrinte/sulfid-systemet til venstre og 10-doble koncentrationen af frit svovlbrinte. Omvendt vil

udfældning af jernsulfid fjerner svovlbrinte/sulfid fra systemet, og derved reducere mængden af frit svovlbrinte.



Figur 5 Skematisk oversigt over de kemiske ligevægte for ammoniak-, svovlbrinte (H_2S) og bikarbonat-systemerne. For tilsætning af syre og deraf følgende pH-fald forrykkes ligevægten mod venstre, og der vil ske en øget afdampning af CO_2 og svovlbrinte (H_2S), hvorimod ammoniak vil blive protoniseret til ammonium (NH_4^+) med en høj opløselighed i vandfasen.

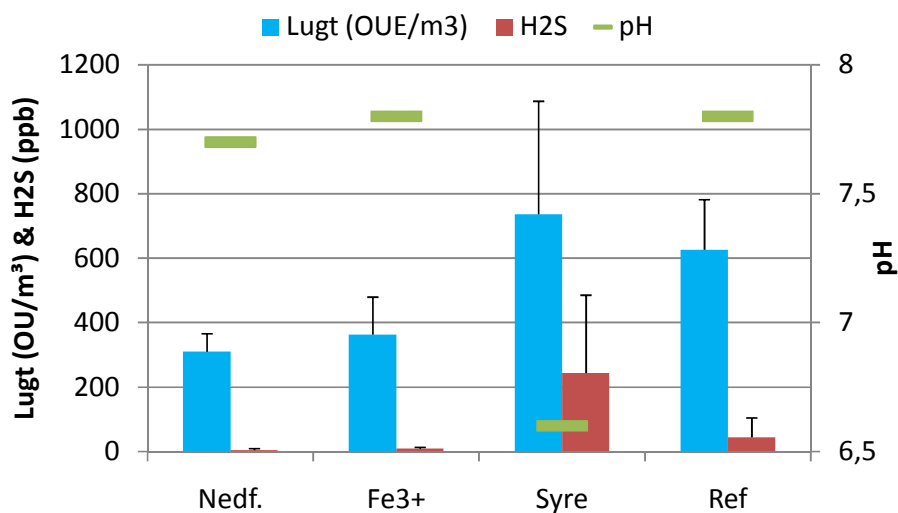
Figur 6 viser lugtkoncentrationer i kamrene bestemt ved olfaktometri. Reference og syretilsætning under udbringning resulterede i de højeste lugtkoncentrationer. Nedfældning samt tilsætning af jernsulfat til slæbeslangeudbragt gylle har tilsyneladende samme virkning på reduktionen af lugtkoncentration. Det skal dog her bemærkes, at lugtkoncentrationen er et "øjebliksbillede" af, hvordan lugten er i lugtkamret 7-8 min efter udbringning, og der dermed ikke tages hensyn til, hvordan dynamikken i lugtafgivelsen forløber over tid. Der skal også gøres opmærksom på, at lugtstofferne opkoncentreres i kamrene. De målte niveauer af lugtkoncentration kan derfor ikke tages som udtryk for den reelle lugtemission efter udbringning.



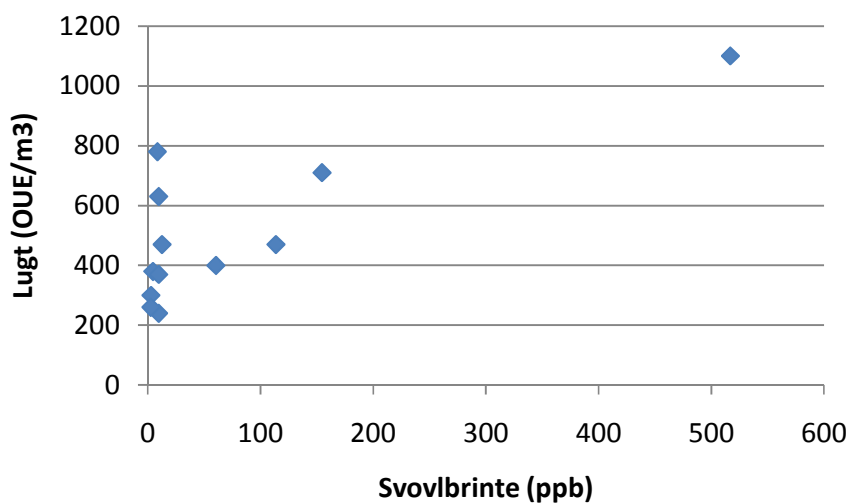
Figur 6 Gennemsnitlig lugtkoncentration ($n=3$) i lugtenheder (OUE/m^3) af luftprøver opsamlet over kvæggylle umiddelbart efter udbringningen til græs. Gyllen blev udbragt ved nedfældning og slæbeslanger henholdsvis den 2. juni og den 15. juni. Gyllen udbragt med slæbeslanger var henholdsvis ubehandlet kvæggylle (reference), kvæggylle tilsat svovlsyre under udbringning, og kvæggylle tilsat jernsulfat umiddelbart før udbringning.

I det efterfølgende er der vist en række resultater for opkoncentrering af lugt og kemiske forbindelser i kamre. For måling af svovlforbindelser er der målt på tre prøver fra hver behandling, se figur 7. Hvorimod målingerne med PTR-MS er baseret på én måleserie per behandling. Af figur 7 fremgår det at der er en betydelig variation inden for hver behandling. I vurderingen af de efterfølgende data, bør dette inddrages i tolkningen.

Forsuring af gylle med et fald på 1,2 pH-enheder udvikler mere svovlbrinte end uden forsuring eller jernsulfat, om end resultaterne ikke er signifikante (figur 7). Svovlbrinte bidrager til lugten (figur 7 og 8), men svovlbrintekonzentrationerne kan ikke alene forklare de målte lugtkonzentrationer. Høje svovlbrintekonzentrationer medfører som regel højere lugtkonzentration, men ved en række prøver med svovlbrintekonzentrationer under 15 ppb sås der stadig betydelige lugtkonzentrationer (figur 8). Tidligere forsøg har vist, at der er en grov sammenhæng, således at én ppb svovlbrinte svarer til ca. én lugtenhed. Resultaterne viser derfor, at svovlbrinte i dette tilfælde ikke alene kan forklare de målte lugtkonzentrationer umiddelbart efter udbringningen af gylle.



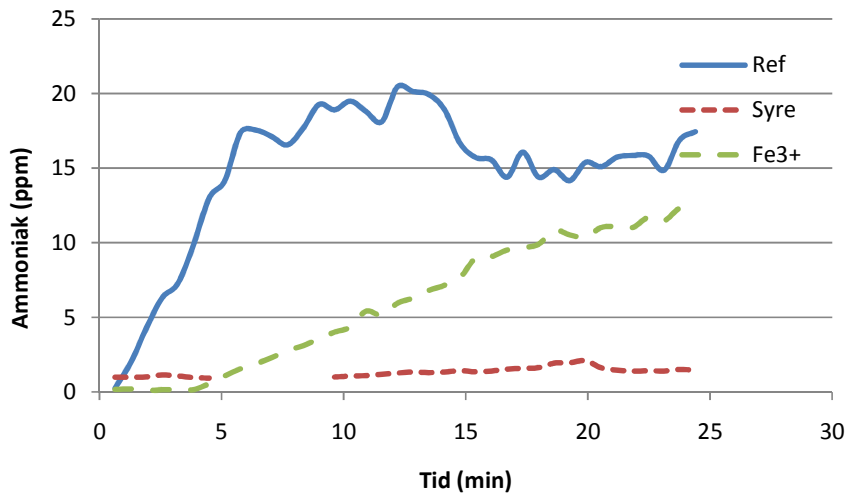
Figur 7 Svovlbrinte- og lugtkoncentrationer målt i poser udtaget den 15. juni 2100 med forsøg med kvæggylle samt pH målt i gylle umiddelbart efter udbringning.



Figur 8 Sammenhængen imellem svovlbrinte- og lugtkoncentration i poser udtaget den 15. juni 2010 med forsøg med kvæggylle.

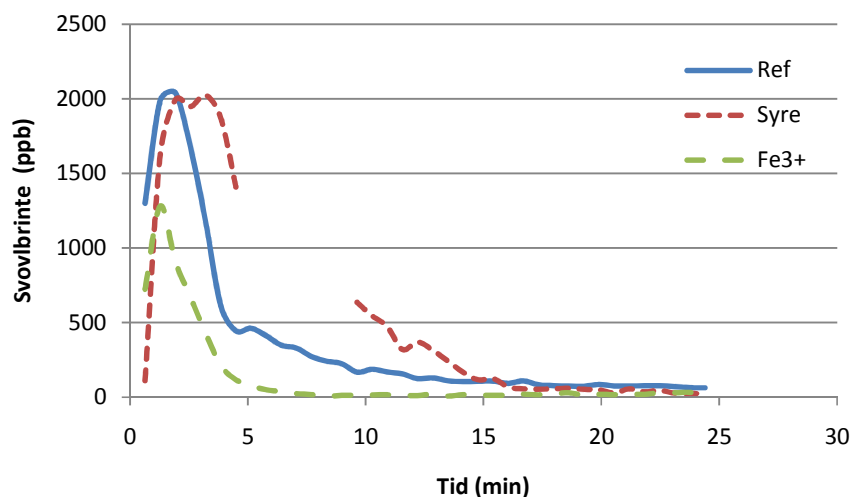
Ved starten af dette projekt var antagelsen, at pH og binding af sulfid med jern ville være de to eneste parametre, der vil blive varieret udover gylletype, udbringningsmetode og afgrødevalg. Men ved tilsætning af jernsulfat skete der også en opskumning som medførte en del praktiske problemer i projektet. Ved en opkoncentrering i kamre bør der ske en stigning i koncentrationer, indtil der indtræder en ligevægt, således at fordampning fra væskefase modsvarer tilbage-optagelse i væskefasen. Dette kan ses i ses i figur 9 for ammoniak hvor der ved ubehandlet gylle udlagt med slæbeslange (ref) ses en stigning, hvorefter der nås et nogenlunde stabilt niveau efter ca. 5 min. Efter ca. 15 minutter ses et mindre fald i koncentrationer som kan skyldes, at gylle siver ned i jorden, og at pH i gylle ændres ved kontakt med jorden. Tilsætning af syre

medfører et stabilt lavt niveau, hvorimod der ved tilsætning af jernsulfat ses en konstant opkoncentrering i kammeret efter ca. 4 minutter. At der de første ca. 4 minutter ses en lavere koncentration ved tilsætning af jernsulfat tilskrives forekomst af skum, hvorved transport af ammoniak bliver begrænset af diffusion igennem skumlaget. Det skal bemærkes, at der ikke systematisk blev foretaget optegnelse af skumdannelse i forsøgene. Denne opskumning gør det endnu vanskeligere at tolke lugtresultaterne, da der ud over pH og tilsætning af jernsulfat eller ej indtraf en yderligere parameter, der påvirkede lugtemissionen. Dette skal tages in mente, når en konklusion omkring lugtemissionen fra SyreN-forsuret gylle drages.

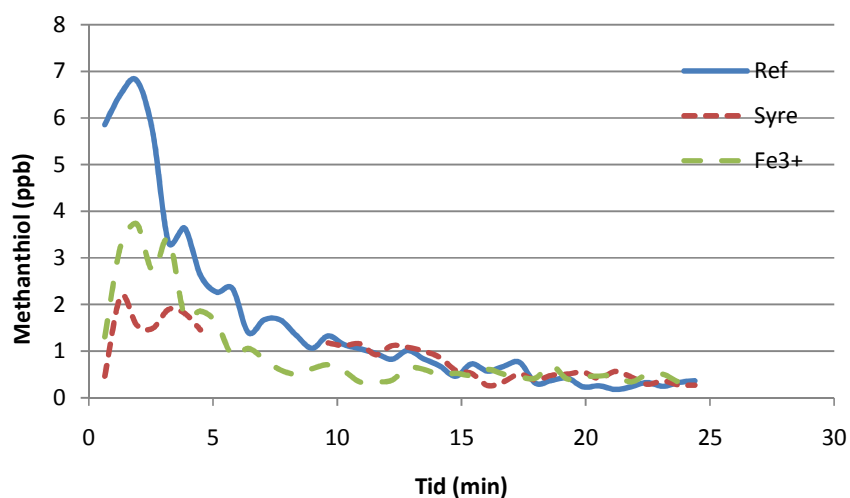


Figur 9 Opkoncentrering af ammoniak i kamre placeret over kvæggylle behandlet med syre, jernsulfat (Fe^{3+}) samt ubehandlet (ref). Alle gylletyper er udlagt med slæbeslange. De manglede data fra tilsætning af jernsulfat i tidsrummet 5-9 minutter skyldes fejl på slangen til målepunktet.

Ved opkoncentrering af lugtstoffer i kamre sås en hurtig opkoncentrering af svovlbrinte de første par minutter, hvorefter koncentrationen faldt (se figur 10). Under ideelle forhold kan der som tidligere anført forventes en mere eller mindre lineær opkoncentrering, indtil en ligevægt indstilles. Faldet i svovlbrintekonzentrationen efter få minutter antyder, at der er betydelige tab af svovlbrinte og methanthiol (figur 11) i kamrene, idet der her ville forventes en ligevægtssituation. Samtidig indikerer det også, at svovlbrinteemissionen aftager hurtigt efter udbringning af gylle, og derved bliver emissionen mindre end fraførslen/konverteringen. Svovlbrinte og methanthiol er begge kraftige lugtstoffer, meget reaktive og reagerer hurtigt med en lang række materialer af metal og andre stoffer. Stofferne har relative lave kogepunkter og er dermed relativt flygtige.



Figur 10. Opkoncentrering af svovlbrinte i kamre placeret over kvæggylle behandlet med syre, jernsulfat (Fe^{3+}) samt ubehandlet (ref). Alle gylletyper er udlagt med slæbeslange.

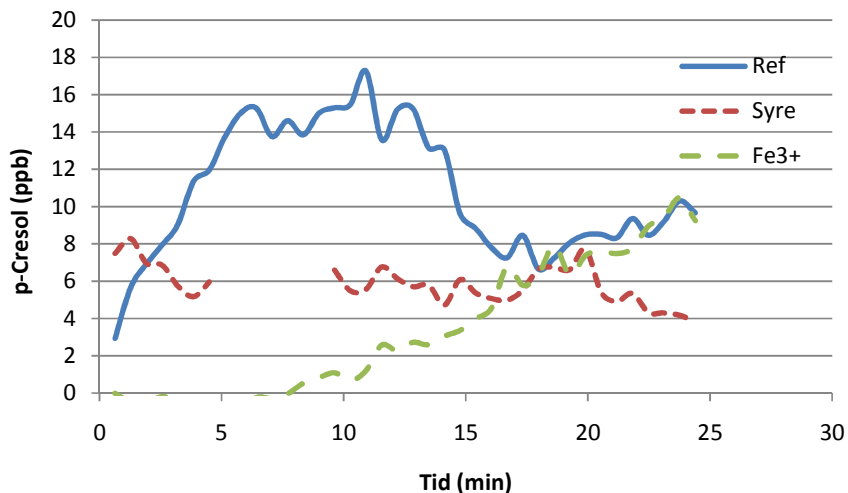


Figur 11. Opkoncentrering af methanthiol i kamre placeret over kvæggylle behandlet med syre, jernsulfat (Fe^{3+}) og ubehandlet (ref). Alle gylletyper er udlagt med slæbeslange.

Lugtstoffer med højere kogepunkter – og dermed mindre flygtige – er illustreret med p-cresol (se figur 12). Ved slæbeslangeudbringning af ubehandlede gylle (ref.) sås en forholdsvis hurtig opkoncentrering af p-cresol efterfulgt af et stabilt niveau, og senere efter ca. 15 minutter et mindre fald. Dette forløb svarer til forløbet for ammoniak (figur 9). For gylle tilsat syre sås et stabilt niveau gennem de første 25 minutter, hvorimod der sås en konstant stigning for gylle tilsat jernsulfat. Efter 20 minutter var koncentrationer af de 3 behandlinger ens i kammeret. Lugtstoffer som p-cresol, smørsyre og skatol er mindre flygtige end svovlbrinte og methanthiol og vil derfor fordampe langsommere og over væsentlig længere tid.

Opkoncentrering af lugtstoffer i kamre viser ikke nødvendigvis, hvad der sker under naturlige forhold, men generelt vil flygtige stoffer hurtigt fordampe, mens mindre flygtige stoffer fordampes over et længere

tidsrum, indtil koncentrationen i væskefasen er lav. Andre forsøg med ubehandlet gylle og forsuret gylle udlagt på jord i små flowkamre viser samme mønstre (Feilberg et al. 2010. Upubliceret data). Alt i alt fortæller resultaterne fra figur 9-12, at der umiddelbart efter udbringning vil afdampe især svovlbrinte, men også methanthiol, som så over tid erstattes af andre lugtstoffer, der er mindre flygtige.



Figur 12. Opkoncentrering af p-cresol i kamre placeret over kvæggylle behandlet med syre, jernsulfat (Fe^{3+}) samt ubehandlet (ref). Alle gylletyper er udlagt med slæbeslange.

Resultaterne af olfaktometrimålingerne viser, at der ved opkoncentrering i kamre og udtagning af luftprøver efter 7 minutters opkoncentrering sås en mindre lugtkoncentration ved nedfældning og ved tilsætning af jernsulfat end ved slangeudlægning af ubehandlet gylle (f.eks. figur 7). Desværre findes der ikke lugtmålinger med en kombineret behandling med svovlsyre og jernsulfat. Såfremt der havde været tilsat syre nok til at reducere pH til et niveau som ved tilsætning af syre alene (pH 6,6), ville det sikkert medføre en højere koncentration af svovlbrinte og dermed svovlbrinteafdampning, også selvom jernsulfat havde udfældet en del af svovlbrinten som jernsulfid. Det kan derfor ikke konkluderes, at tilsætning af jernsulfat og syre vil medføre et fald i lugtemission.

Samlet set vurderes det, at afgivelse af lugt fra udbragt gylle især kan tilskrives svovlbrinte i kort tid (15-30 min) efter udbringning, men efter et stykke tid er svovlbrinten afdampet, og mindre flygtige stoffer som p-cresol og skatol vil derefter være nogle af de primære kilder til lugtgener. Derfor forventes det ikke, at tilsætning af jernsulfat vil have en langvarig effekt på lugtemissionen.

Endvidere vurderes det, at lugtgenerne fra SyreN-udbragt gylle (kombineret tilsætning af jernsulfat og syre) i hele emissionsperioden vil være på niveau med slæbeslangeudbragt ubehandlet gylle. Det vil dog kræve yderligere forsøg for at kunne afklare dette forhold mere sikkert.

Referencer

- Adamsen, A.P.S, A. Schäfer & A. Feilberg 2006. Identification and quantification of odour from livestock production by TD-GC/MS. I Proceedings of the workshop on Agricultural Air Quality, s. 587-592. International Conference on Agricultural Air Quality. Potomac, MD. Juni 5-8, 2006
- CEN. Air Quality—Determination of Odour Concentration by Dynamic Olfactometry EN 13725. 2003. Brussels, Belgium, Comite' Europe'en de Normalisation.
- Feilberg, A., D.Z. Lu, A.P.S. Adamsen, M.J. Hansen & K.E.N. Jonassen. 2010. Odorant Emissions from Intensive Pig Production Measured by Online Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry. Environmental Science & Technology 44:5894-5900.
- Leuning, R., J.R. Freney, O.T. Denmead & J.R. Simpson. 1985. A sampler for measuring atmospheric ammonia flux. Atmospheric Environment 19:1117-1124.
- Wilson, J.D. , V.R. Cathpole, O.T. Denmead & G.W. Thurtell. 1983. Verification of a simple micrometeorological method for estimating the rate of gaseous mass transfer from the ground to the atmosphere. Agricultural Meteorology 29:183-189.