

Screening af additiver til reduktion af ammoniakfordampning fra gulve i kvægstalde

Yijuan Xu og Mai Britt Friis Nielsen

SEGES Innovation P/S, Den rullende Afprøvning

STØTTET AF

Mælkeafgiftsfonden

Hovedkonklusion

I laboratorieforsøget viste et produkt med ureasehæmmende effekt sig at være det mest effektive additiv til at reducere ammoniakfordampning. Produktet reducerede ammoniakfordampningen med over 40 % efter 72 minutter ved en dosering på 1 liter opløst produkt pr. 10 m² gulv, og effekten forblev vedvarende i den testede periode på 4,5 time. Vandbehandling ved høj dosering (5 L pr. 10 m²) resulterede i en reduktion på 25-30 %. Metanemissionen blev ikke påvirket af de testede additiver.

Sammendrag

Projektet undersøgte effekten af forskellige additiver til reduktion af ammoniakfordampning fra gulve i kvægstalde gennem laboratorieforsøg. Som led i de indledende undersøgelser med henblik på at identificere additiver, der kan reducere ammoniakemissionen fra kvæggulve i stalde, blev additivernes ammoniakreducerende effekt undersøgt i laboratorieskala.

Vi testede en række stoffer, herunder vand, kalciumklorider, tannin kombineret med natriumfluorid, samt tre kommercielle produkter (A-C), med svovlsyre som positiv kontrol. Blandt disse viste Produkt C, en ureasehæmmer, sig at være det mest effektive additiv, da det reducerede ammoniakfordampningen med over 40 % efter 72 minutter ($P=0,02$) og med over 50 % i løbet af 4,5 time ved en dosering på 1 liter pr. 10 m² gulv. Sammenlignet med de øvrige testede additiver, som havde en aftagende effekt over tid, viste Produkt C den mest stabile og langvarige reduktion af ammoniakfordampning. Vandbehandling, især ved høj dosering (5 L pr. 10 m²), reducerede ammoniakfordampningen med 25-30 % og har potentiale som en lovende teknologi. Effekten er dog faldende over tid, hvilket kræver, at gulvet genbehandles regelmæssigt med få timers mellemrum. Denne metode påvirker ikke kørerne og kan anvendes i økologisk landbrug. Dog medfører det øgede vandforbrug en udfordring, da det resulterer i en større mængde gylle. Metanemissionen blev ikke påvirket af de testede additiver. Samlet set er Produkt C det mest lovende additiv og vil blive testet i staldforsøg i de kommende år.

Baggrund

Landbrugssektoren er den største udleder af ammoniak (NH_3) og metan (CH_4) til atmosfæren i Europa og stod i 2020 for 94 % af NH_3 -udledningen og 54 % af CH_4 -udledningen i EU-27. Desværre faldt ammoniakudledningen kun med 8 % fra 2005 til 2020, hvilket var den laveste procentvise reduktion blandt alle luftforurenende stoffer [1].

Der stilles i dag krav om, at ansøgninger om etablering eller udvidelse af husdyrbrug med en ammoniakemission på over 750 kg NH_3 -N pr. år skal indeholde nødvendige foranstaltninger til at forebygge og reducere ammoniakforurening. Dette skal ske ved brug af den bedste tilgængelige teknologi (BAT). Kvægproducenter har i øjeblikket kun to muligheder: enten at anvende drænet fast gulv med hyppig skrabning (23 % reduktion) eller at implementere svovlsyreforsuring som et ammoniakreducerende tiltag i stalden (33 % reduktion) [2].

Ammoniakfordampning sker primært fra overfladen, hvilket betyder, at jo større overfladeareal, desto mere ammoniak vil fordampe. Derfor er ammoniakemissionen i stalde med spaltegulv højere end i stalde med drænet fast gulv, da der i spaltegulve både er overflade fra gulvet og fra gyllen nedenunder, mens det kun er fra gulvet i stalde med drænet fast gulv. For drænet fast gulv må det derfor formodes, at størstedelen af ammoniakemissionen stammer fra selve gulvene.

I et tidligere dansk studie fra 2013 [3] blev flere additiver til behandling af kvæggulve undersøgt. Vi ønsker at undersøge området igen for at se, om der er kommet nye studier og ny viden, samt om der er blevet udviklet flere nye additiver. Siden 2013 er måleudstyr blevet mere avanceret, og klimaudfordringer er blevet endnu mere centrale. Danmark skal reducere 7,75 mio. tons CO_2 -equivalent i 2030 for at leve op til Landbrugsaftalens reduktionskrav. Derfor er der et øget behov for et produkt, der ikke kun reducerer ammoniakemissioner, men også metanudledning, som det eksempelvis er blevet observeret ved brug af svovlsyre [4] samt en kombination af tannin og natriumfluorid [5] i opbevaret gylle.

Formålet med denne test var at identificere det mest lovende additiv til behandling af gulvarealet i kvægstalde, med fokus på både effektivitet i reduktion af ammoniakniveau og praktisk implementerbarhed. For at få et overblik over de eksisterende additiver, blev der udført et litteraturstudie (se appendiks 1), hvorefter de mest lovende additiver blev udvalgt til denne screeningstest. Derudover blev metanemissioner også målt, jf. ovenstående begrundelse.

Materialer og metoder

Additiver

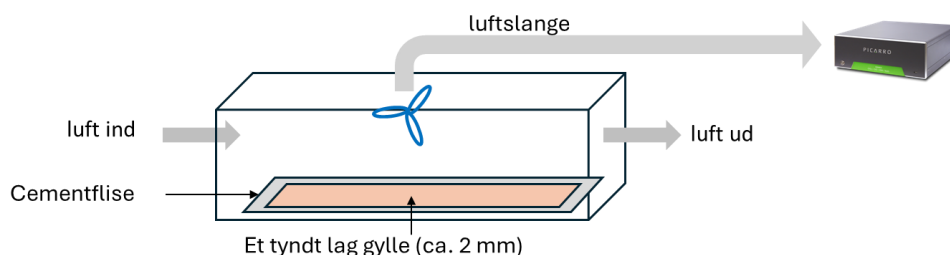
De testede additiver og de anvendte doser er angivet i tabel 1. Additiverne blev udvalgt på baggrund af et litteraturstudie, jf. appendiks 1. Kalciumklorider (CaCl_2), tannin kombineret med natriumfluoride, vand (to doser) og ureasehæmmer blev valgt på grund af deres potentiale til at reducere ammoniakemission. Selvom svovlsyre, jern(III)chlorid (FeCl_3) og alun har dokumenteret effekt på både ammoniak- og metanemission, blev de udelukket som mulige kandidater til staldbrug, da de alle har lav pH og kan medføre konsekvenser for klov sundheden. Svovlsyre blev dog inkluderet i laboratorietesten som en positiv kontrol for at etablere et benchmark for effektiviteten. Agrotain, som indeholder ureasehæmmeren NBPT, blev fravalgt på grund af sikkerhedsrisici, herunder risiko for hudirritation, alvorlig øjenskade, irritation af luftvejene samt potentiel skade på frugtbarheden eller det ufødte barn. Derudover blev der inkluderet tre firmaprodukter.

Tabel 1. Udvalgte additiver samt dosering til reduktion af ammoniak fra gulve i kvægstalde.

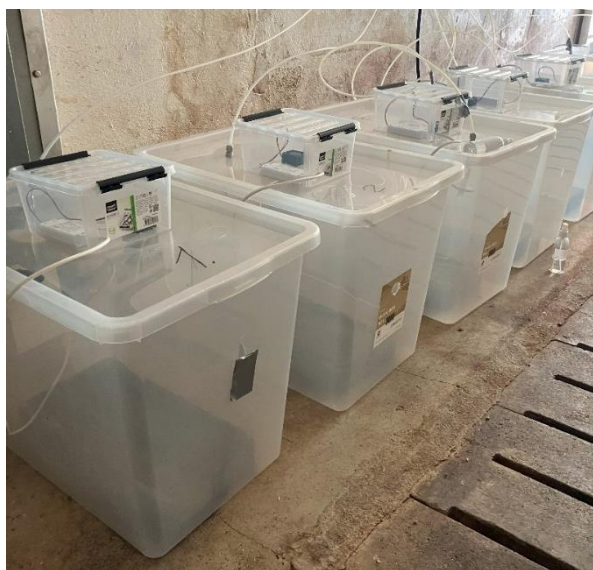
Additiv navn	Koncentration i vand	Dosis (ml /m ² gulv)
Vand 1x	100 %	100
Vand 5x	100 %	500
Kalciumklorider (CaCl ₂)	34 % (v/v)	100
Tannin (Silvateam chestnut) + Natriumfluorid (TA-NF)	Tannin 170 g/L NaF 0,84 g/L	100
Svovlsyre	1M (98 g/L)	100
Produkt A	40 g/L	100
Produkt B	0,4 g/L	100
Produkt C	0,58 g/L	100

Forsøgsopsætning

Der blev benyttet en plastikkasse med aftageligt låg til forsøget (figur 1 og 2). Der blev boret huller i begge sider af kassen til luftindtag og udtag for at sikre kontinuerlig udskiftning af luften. Luftstrømmen var ca. 15 L/min, hvilket svarer til, at kassens volumen skiftes 10 gange pr. time. Luftudtag skete desuden ved, at luften sivede ud af låget og kasseåbningen grundet overovertrykket. En 12 V ventilator (Ø 40 mm) blev installeret i låget af kassen for at sikre konstant opblanding af luften inde i kassen. En cementflise blev placeret i bunden af kassen for at simulere overfladen på et gulv i en kvægstald. Designet var inspireret af tidligere undersøgelser af additiver [3]. Koncentrationerne af ammoniak og metan blev målt med Cavity Ring Down Spectrometry (Picarro). Picarro målte hver kanal i 6 minutter.



Figur 1. Skitse af forsøgsopsætningen.



Figur 2. Forsøgskasse. Der blev anvendt i alt 10 kasser samtidigt, heraf to som kontrol og otte med forskellige behandlinger.

Gylle

Frisk fæces og urin blev opsamlet separat i spande fra en malkekvægstald og opdelt i 1 liters plastikbeholdere, hvorefter de blev frosset ned til -20 °C samme dag som opsamlingen. Dagen før additivforsøget blev 2 liter fæces og 1 liter urin taget ud af fryseren til optøning, hvilket var tilstrækkeligt til at dække fliserne i de 10 kasser.

Additivbehandling

På forsøgsdagen blev baggrundsniveauet af ammoniak i hver kasse kontrolleret med Picarro. Efter kontrolmålingerne blev der til hver kasse afvejet ca. 100 g fæces, som blev blandet med 60 ml urin, svarende til 2 kg/m². Blandingen blev blandet i en pose og derefter hældt ud på flisen, hvor den blev fordelt jævnt med en pensel. Herefter blev additivopløsningen sprøjtet på med en forstøver. Når behandlingen var afsluttet, blev kassen lukket, og måling af gasser med Picarro blev påbegyndt.

Mens den første Picarro-måling blev udført for den forberedte kasse, blev den næste kasse forberedt, så den første måling for hver kasse kunne starte inden for maksimalt 5 minutter efter gyllepåføring og additivbehandling.

Efter gyllepåføring og additivbehandling i alle 10 kasser, fortsatte Picarro-målingerne uden afbrydelse indtil næste dag. Picarro målte hver kanal i 6 minutter, hvilket betyder, at der blev foretaget én måling pr. kasse hvert 66. minut, da der er 11 kanaler (10 kasser og 1 kanal for udeluft).

Forsøget blev udført fem gange uafhængigt af hinanden på fem forskellige dage, hver gang med 10 kasser.

Statistikberegning

For hver kasse blev den kumulerede ammoniak ($kumNH_3$) beregnet som summen af målingerne 1 til i.

Der var to kasser med gylle uden behandling i hver runde, og middel af disse blev for hver runde brugt som reference NH_3_Fi . Procentreduktionen for behandling A beregnes ved:

$$reduktion\% Ai = \frac{(kumNH_3_Fi - kumNH_i) * 100}{kumNH_3_Fi}$$

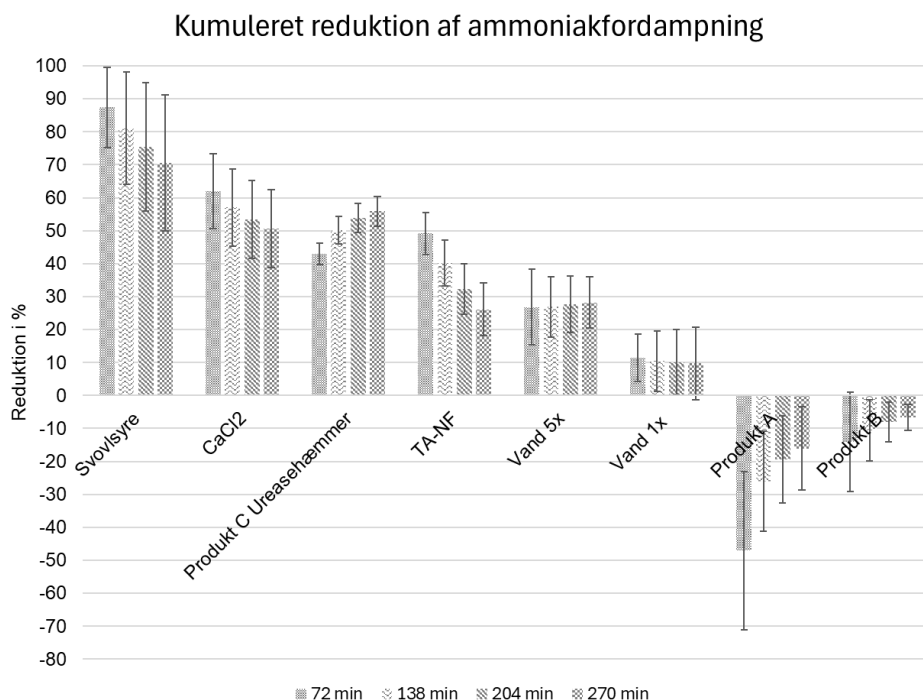
For yderligere detaljer om beregningerne henvises til appendiks 3.

For hver additivbehandling analyseres reduktionsudviklingen over tid ved hjælp af en generaliseret lineær model på observationsnummer med gentagne målinger på målerunde*kasse. Svovlsyre, som positiv kontrol, blev analyseret på samme måde som de øvrige behandlinger.

Resultater og diskussion

Reduktion af ammoniakfordampning

Reduktion af ammoniakfordampning (figur 3) blev beregnet udelukkende baseret på data fra de første fem målinger. Denne tilgang blev valgt, da gylleoverfladen gradvist tørrede ind over tid og dannede en skorpe som følge af luftskifte, hvilket påvirker fordampningsniveauet. Analysen blev derfor begrænset til de første fem målinger for hver behandling, svarende til ca. 4,5 time efter behandling. Ammoniakfordampning fra gylle (kontrol) i de fem forsøg er vist i figur a1 i appendiks 2.



Figur 3. Kumulativ reduktion af ammoniakfordampning over tid for de forskellige behandlinger. Referencen er ubehandlet gylle. Produkt A og Produkt B har en højere ammoniakfordampning end den ubehandlede gylle. Der er signifikant effekt af alle behandlinger, bortset fra vand 1x og Produkt B (tabel a3, a4 i appendiks 2). Tidsangivelsen repræsenterer den tid, der er gået efter additivbehandling.

Blandt de testede additiver havde svovlsyre den største effekt på reduktion af ammoniakfordampning, efterfulgt af CaCl_2 og Produkt C. Til sammenligning medførte Produkt A og Produkt B en højere ammoniakfordampning end den ubehandlede gylleoverflade.

Svovlsyre (1M) blev valgt som positiv kontrol i forsøget, da det er veldokumenteret, at svovlsyre sænker gyllens pH og dermed reducerer ammoniakfordampningen [6]. Figur 3 viser en reduktion på næsten 90 % over 1 time som faldende til 70 % over 4,5 time. På grund af dens ætsende egenskab er svovlsyre dog ikke egnet til direkte anvendelse på gulve, hvor køerne færdes.

CaCl_2 har tidligere vist sig at reducere ammoniakfordampning med 60 % over 4 timer i et dansk studie [3]. I dette forsøg opnåede CaCl_2 en reduktion på lidt over 50 % i samme tidsinterval. Effekten aftog dog over tid, hvilket indikerer, at gentagne behandlinger er nødvendige for at opretholde lav fordampning.

En kvægbedrift med køer af stor race vil skulle bruge over 600 kg CaCl_2 årligt pr. ko, hvis gulvet behandles hver 4. time med en dosis på 1 L CaCl_2 (34 %) pr. 10 m² gulv. Med de europæiske markedspriser på over 1.600 kr./ton [7], vil dette koste ca. 1.000 kr. pr. ko om året. Derudover vil det føre til meget høje koncentrationer af klorid i gyllen (ca. 20 kg/ton), hvilket kan gøre den uegnet til anvendelse som gødning. Det skal også bemærkes, at koncentreret CaCl_2 endvidere er let ætsende og dermed ikke egnet til direkte anvendelse på gulve, hvor køerne færdes.

Produkt C (ureasehæmmer) reducerede den kumulative ammoniakfordampning med over 40 % i løbet af 1 time og over 50 % i løbet af 4,5 time. Dette står i kontrast til næsten alle andre testede additiver, som viste en faldende effekt over tid. Ifølge produktdeklarationen skal gulvet kun behandles én gang dagligt. Det var dog ikke muligt med forsøgsopsætningen at vurdere, om dette er tilstrækkeligt i praksis. Ifølge sikkerhedsdatabladet og den økotoxikologiske risikovurdering for Produkt C, udgør eksponering af både kvæg og landmænd ikke nogen sikkerhedsrisiko. Prisen for produktet er ifølge fabrikanten oplyst at være mellem 150 og 225 kr. pr. ko pr. år.

Tannin kombineret med natriumfluorid viste en effekt, men reduktionen i ammoniakfordampning faldt fra knap 50 % til ca. 25 % i løbet af 4,5 time (figur 3). Et tidligere studie med svinegylle fandt, at ammoniakemissionen blev reduceret med mere end 95 %, metan med op til ca. 99 %, og lugtaktiviteten med mere end 50 % i løbet af 12 dages inkubation i beholder under laboratorieforsøg [5]. Resultaterne kan dog ikke sammenlignes direkte med de resultater, der fremgår af det tidligere studie, da vi i vores test anvendte kvæggylle i stedet for svinegylle, samt en kortere testperiode på kun 4,5 time og en større overflade (flise). På nuværende tidspunkt vurderes tannin at være for dyrt til gentagen gulvbehandling (>>1.000 kr./ko/år).

Gulvet blev behandlet med vand i to doser. Resultaterne viser tydeligt, at mere vand giver en større reduktion (figur 3). Doseringen på 1 L/10 m² resulterede i en reduktionseffekt på ca. 10 % (ikke signifikant), mens doseringen på 5 L/10 m² gav en reduktionseffekt på 25-30 %, som forblev næsten konstant over 4,5 timer.

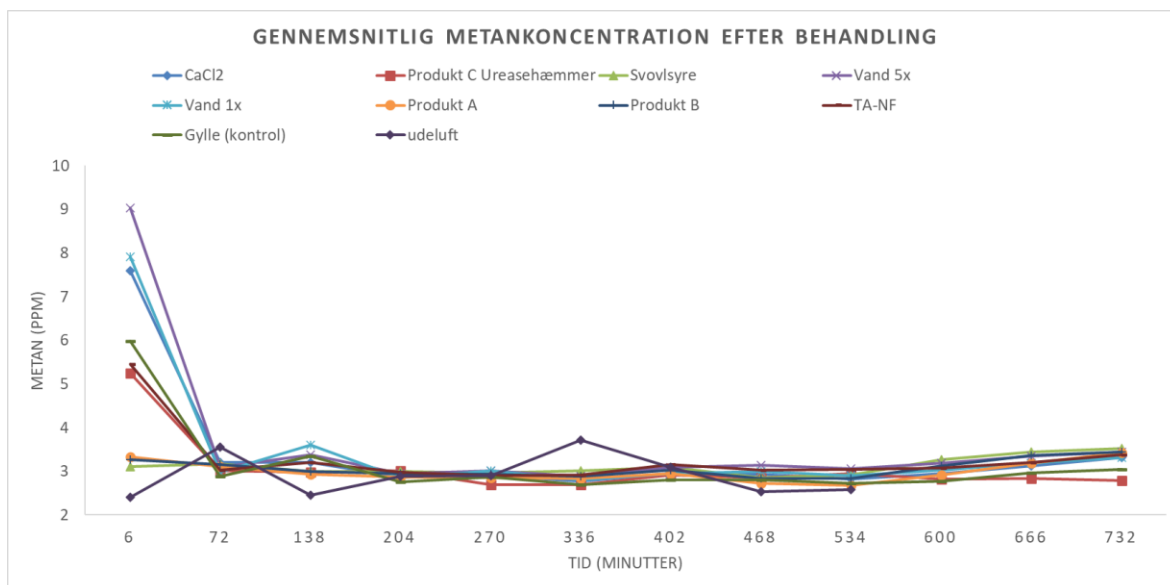
Det skal bemærkes, at alle additivbehandlinger inkluderede en vandmængde svarende til 1 L/10 m². Da denne vandmængde alene kun reducerede ammoniakfordampningen med 10 %, skyldes de større reduktioner ved additivbehandlinger primært selve additiverne.

Brug af vand som en ammoniakreducerende løsning er lovende, da vand ikke har nogen negativ effekt på køerne og kan anvendes i økologisk landbrug. En udfordring ved denne metode er dog den ekstra mængde gylle, det resulterer i. For en stor race med et gulvareal på ca. 4,5 m² pr. ko vil seks daglige behandlinger svare til en forøgelse på 13,6 L vand pr. dag pr. ko. Dette medfører ca. 5 tons ekstra gylle pr. ko årligt, hvilket svarer til en stigning på 25 % i den samlede mængde gylle, da en ko producerer omkring 20 tons gylle om året [8].

Produkt A og B viste ingen reduktion af ammoniakfordampning. Begge produkter er mineralblandinger, hvor især produkt A har en basisk karakter, hvilket muligvis forklarer den markante ammoniakfordampning i den første time efter behandling.

Effekten på metanemission

Metanemission blev målt sideløbende med ammoniak. Figur 4 viser den gennemsnitlige metankoncentration i hver forsøgskasse over 12 timer efter behandling (den naturlige metankoncentration i luften er ikke fratrukket). Da metanfordampning ikke påvirkes af, om overfladen tørrer ud, præsenteres data for hele 12-timers perioden.



Figur 4. Gennemsnitlig metankoncentration målt efter additiv behandling.

I starten observeres en høj metankoncentration, som skyldes frigivelsen af metangas fanget i gyllen [9]. Koncentrationen falder hurtigt til ca. 3 ppm og forbliver relativt stabil i de efterfølgende 12 timer. De tre behandlinger, der viser lavere emission i de første 72 minutter, er Produkt A, Produkt B og svovlsyre. Årsagen til den lavere emission kendes dog ikke. Der var ingen signifikant effekt af de forskellige tiltag på metankoncentrationen ($P=0,16$).

Metanproduktionen fra gylle forekommer under anaerobe betingelser som et resultat af metanogenmikroorganismers aktivitet. Denne proces påvirkes af en række faktorer, herunder temperatur, pH og den kemiske sammensætning af gyllen. Under kontrollerede laboratorieforhold observeres metanogenaktivitet typisk ikke i frisk gylle inden for den første uges overvågning [5]. Derfor er det forventeligt, at der i denne forsøgsopsætning ikke blev påvist signifikante forskelle, da forsøget hverken blev udført under anaerobe betingelser eller strakte sig over en længere overvågningsperiode end de første 12 timer. Dette understøttes af, at selv svovlsyrebehandlingen ikke havde en signifikant effekt på metankoncentrationen.

For at reducere metanemissionen fra gylle bør fokus rettes mod at undersøge påvirkningen af opbevaret gylle under gulvet, da det er her, de anaerobe forhold, der fremmer metanproduktion, primært opstår, snarere end på selve gulvoverfladen.

Konklusion

Baseret på de gennemførte tests er Produkt C den mest effektive løsning til at reducere ammoniakfordampning, da det resulterede i en reduktion på over 40 % efter 72 minutter ($P=0,02$), og effekten forblev vedvarende i op til 4,5 time ($P < 0.0001$). Dette adskiller sig markant fra de andre testede additiver, som enten havde faldende effekt over tid eller ikke gav nogen signifikant reduktion.

Vandbehandling, især ved den højere dosering på 5 L pr. 10 m², viste sig at have en betydelig effekt på reduktionen af ammoniakfordampning (25-30 %). Dette gør vandbehandling til en interessant mulighed, da det ikke har nogen negativ effekt på kørerne og kan anvendes i økologisk landbrug. En udfordring ved vandbehandling er dog det ekstra vandforbrug og den ekstra mængde gylle, der genereres, hvilket kan medføre problemer med håndtering og opbevaring af gyllen.

Metanemissionen blev ikke påvirket af de testede additiver, og der blev ikke påvist nogen signifikant effekt på metankoncentrationen inden for de første 12 timer. Det er dog vigtigt at bemærke, at denne test ikke giver indsigt i additivernes potentielle effekt på metanemissioner fra opbevaret gylle over længere tidsperioder.

Samlet set var Produkt C det mest lovende additiv til gulvbehandling, mens vandbehandling i højere doser bør undersøges nærmere som en alternativ teknologi med potentiale.

Referencer

- [1] Report no. 15/2021, "Air quality in Europe 2021 Sources and emissions of air pollutants in Europe." Accessed: Nov. 27, 2024. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2021/sources-and-emissions-of-air>
- [2] P. Kai, L. B. Guldberg, and B. H. Jacobsen, "Kvaegstalde: Resumé og analyser-Notat udarbejdet som grundlag for revidering af Husdyrgodkendelses-bekendtgørelsens BAT-krav Rådgivningsnotat fra DCA-National Center for Fødevarer og Jordbrug", Accessed: Jan. 03, 2025. [Online]. Available: <https://dca.au.dk/raadgivning/>.
- [3] P. Kai, "" Screening af additiver Reduktion af ammoniakfordampning fra gulvoverflader i kvaegstalde," 2013.
- [4] S. O. Petersen, O. Højberg, M. Poulsen, C. Schwab, and J. Eriksen, "Methanogenic community changes, and emissions of methane and other gases, during storage of acidified and untreated pig slurry," *J Appl Microbiol*, vol. 117, no. 1, pp. 160–172, Jul. 2014, doi: 10.1111/JAM.12498.
- [5] F. R. Dalby *et al.*, "Synergistic Tannic Acid-Fluoride Inhibition of Ammonia Emissions and Simultaneous Reduction of Methane and Odor Emissions from Livestock Waste," *Environ Sci Technol*, vol. 54, no. 12, pp. 7639–7650, Jun. 2020, doi: 10.1021/acs.est.0c01231.
- [6] P. Kai and B. H. Jacobsen, "Svovlsyreforsuring af gylle i kvaegstalde- Teknologibeskrivelse udarbejdet som grundlag for revidering af Husdyrgodkendelsesbekendtgørelsens BAT-krav Rådgivningsnotat fra DCA-Nationalt Center for Fødevarer og Jordbrug", Accessed: Jan. 03, 2025. [Online]. Available: <https://dca.au.dk/raadgivning/>.
- [7] "Calcium Chloride Prices, Monitor, Analysis and Forecast." Accessed: Feb. 11, 2025. [Online]. Available: <https://www.imarcgroup.com/calcium-chloride-pricing-report>
- [8] "Arla opgraderer den grønne flåde." Accessed: Jan. 15, 2025. [Online]. Available: <https://effektivtlandbrug.landbrugnet.dk/artikler/virksomhedsstof/77601/arla-opgraderer-den-groenne-flaade.aspx>
- [9] F. Holtkamp, J. Clemens, and M. Trimborn, "Calcium cyanamide reduces methane and other trace gases during long-term storage of dairy cattle and fattening pig slurry," *Waste Management*, vol. 161, pp. 61–71, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.wasman.2023.02.018.
- [10] C. Lee, A. N. Hristov, T. Cassidy, and K. Heyler, "Nitrogen Isotope Fractionation and Origin of Ammonia Nitrogen Volatilized from Cattle Manure in Simulated Storage," *Atmosphere (Basel)*, vol. 2, pp. 256–270, 2011, doi: 10.3390/atmos2030256.
- [11] I. Kavanagh, W. Burchill, M. G. Healy, O. Fenton, D. J. Krol, and G. J. Lanigan, "Mitigation of ammonia and greenhouse gas emissions from stored cattle slurry using acidifiers and chemical amendments," *J Clean Prod*, vol. 237, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.117822.
- [12] J. P. McIlroy, K. L. McGeough, R. J. Laughlin, and R. Carolan, "Abatement of ammonia emissions from dairy cow house concrete floor surfaces through additive application," *Biosyst Eng*, vol. 188, pp. 320–330, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.biosystemseng.2019.10.016.

- [13] T. Misselbrook, J. Hunt, F. Perazzolo, and G. Provolò, "Greenhouse Gas and Ammonia Emissions from Slurry Storage: Impacts of Temperature and Potential Mitigation through Covering (Pig Slurry) or Acidification (Cattle Slurry)," *J Environ Qual*, vol. 45, no. 5, pp. 1520–1530, Sep. 2016, doi: 10.2134/jeq2015.12.0618.
- [14] I. Kavanagh, O. Fenton, M. G. Healy, W. Burchill, G. J. Lanigan, and D. J. Krol, "Mitigating ammonia and greenhouse gas emissions from stored cattle slurry using agricultural waste, commercially available products and a chemical acidifier," *J Clean Prod*, vol. 294, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126251.
- [15] Y. Shi, D. B. Parker, N. A. Cole, B. W. Auvermann, and J. E. Mehlhorn, "Surface amendments to minimize ammonia emissions from beef cattle feedlots," *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*, vol. 44, no. 3, pp. 677–682, 2001, doi: 10.13031/2013.6105.
- [16] M. J. Spiehs and B. Woodbury, "Effect of Using Aluminum Sulfate (Alum) as a Surface Amendment in Beef Cattle Feedlots on Ammonia and Sulfide Emissions," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 14, no. 4, Feb. 2022, doi: 10.3390/su14041984.
- [17] A. B. Bobrowski *et al.*, "Reduction of ammonia emissions by applying a urease inhibitor in naturally ventilated dairy barns," *Biosyst Eng*, vol. 204, pp. 104–114, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.biosystemseng.2021.01.011.
- [18] C. R. Braam, M. C. J. Smits, H. Gunnink, and D. Swierstra, "Ammonia Emission from a Double-Sloped Solid Floor in a Cubicle House for Dairy Cows," *Journal of Agricultural Engineering Research*, vol. 68, no. 4, pp. 375–386, 1997.
- [19] H. W. Ambrose, F. R. Dalby, A. Feilberg, and M. V. W. Kofoed, "Additives and methods for the mitigation of methane emission from stored liquid manure," May 01, 2023, *Academic Press*. doi: 10.1016/j.biosystemseng.2023.03.015.
- [20] "SAFETY DATA SHEET 1. Identification AGROTAIN® ADVANCED 1.0 Product identifier", Accessed: Feb. 12, 2025. [Online]. Available: <https://doccenter.kochagronomicservices.com/doccenter/942f05bc-1e8e-47fd-9ce8-f83d002055e8>
- [21] "Registration Dossier - ECHA." Accessed: Feb. 12, 2025. [Online]. Available: <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/16245/1/1>

Deltagere

Tekniker: Hans Peter Thomsen, Søs Vistoft Bach

Øvrig information

Afprøvning nr. 1953

NAV nr.: 101111

//JAHP//

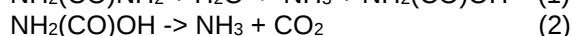
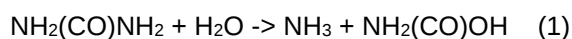
Appendiks 1

Litteraturstudie: Ammoniakreducerende additiver

Ammoniakfordampningen øges generelt med stigende koncentrationer af $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ i gyllen, samt øget turbulens over gylleoverfladen, højere gylletemperatur og højere pH.

Urea spiller en afgørende rolle i ammoniakfordampning fra kvæggylle. Når urea, som findes i store mængder i urin, kommer i kontakt med afføring, hydrolyserer det hurtigt til ammoniak (NH_3) og kuldioxid under påvirkning af enzymet urease. Urease produceres af mange bakterier, der lever i jord og afføring. Undersøgelser har vist, at ureaseaktiviteten kan reducere ureamængden i frisk gylle med op til 80 % inden for 24 timer[10].

Urease katalyserer ureahydrolyse i to trin.



Når ammoniak dannes, eksisterer den i både NH_4^+ og NH_3 -form i en ligevægtstilstand i væsken, der styres af både pH og temperatur. NH_4^+ -N er ikke-flygtigt, mens NH_3 -N er.

Ammoniak reducerende additiver kan kun påvirke ureaseaktivitet, dvs. koncentration af $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ i gødningen, og surhedsgrad, mens vindhastighed, turbulens over gylleoverfladen samt gylletemperatur ikke kan påvirkes af additiver.

Tabel a1. Additiver til reduktion af ammoniakemission fra gylle. Additiverne er listet under deres virkningsmekanismer i grå.

Additiver	Eksperimentelle betingelser	Tilsat mængde	Ammoniak reduktionseffekt*	Referencer
<i>pH reduktion</i>				
Svovlsyre	Lab skala, 84 dage ved 8,6 °C. Gylle fra gylletank.	H_2SO_4 95 -97 % til pH 5,5	83 % (95 % reduktion på metan)	[11]
Svovlsyre	Dynamic flow-through chambers lab	100 ml af 1M svovlsyre pr. m^2 gulv	40,6 % (6 timer), 38,4 % (12 timer), 36,7 % (24 timer)	[12]
Svovlsyre	Gylletank på 1,1 m^3 62-72 dage	H_2SO_4 95 -97 % til pH 5,5	56-99 % afhængig af temperaturen (61 % reduktion for metan)	[13]
Eddikesyre	Lab skala, 84 dage ved 8,6 °C. Gylle fra gylletank	95 % - 98 % eddikesyre til pH 5,5	57 % (94 % reduktion på metan)	[11]
FeCl_3	Lab skala. 84 dage ved 8,6 °C. Gylle fra gylletank	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ til pH 5,5	97 % (98 % reduktion på metan)	[11]
FeCl_3	Lab skala, 116 dage, gylle fra gylletank 7 % DM	1,1 % (w/w)	68 % (65 % metan)	[14]
Alun	Lab, 84 dage ved 8,6 °C. Gylle fra gylletank	98 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ til pH 5,5	89 % (96 % reduktion på metan)	[11]

Alun	Lab 21 dage i forseget plastbeholder. Gylle: jord, fæces, urin blanding	18-36 g/1900 g	91-98 %	[15]
Alun	28-dages lab forsøg	5 % alum	>90 % de første 2 dage	[16]
Alun	32-dages field test	5 % alum	85 % dag 1, ca. 70 % dag 2.	[16]
Alum Al ₂ O ₃ (Chemifloc Ltd.)	Dynamic flow-through chambers lab	100 ml 4,8 % Al ₂ O ₃ /m ² gulvoverflade, så gylle pH ca. 6	75,7 % (6 timer), 71,4 % (12 timer), 64,4 % (24 timer)	[12]
CaCl ₂	Lab 21 dage i forseget plastbeholder. Gylle: jord, fæces, urin blanding	18-36 g/1900 g	71-78 %	[15]
CaCl ₂	Dynamic flow-through chambers lab	100 ml 34 % CaCl ₂ /m ² overflade, pH 6, flaskeforstøver	69,1 % (6 timer), 66 % (12 timer), 61,4 % (24 timer)	[12]
CaCl ₂	Laboratorieforsøg med kofæces og syntetisk ko-urin på betongulv under dynamisk headspace fluxkamre	34 % af CaCl ₂ , testede mængde: 24 ml/m ² , og 48 ml/m ² , 97 ml/m ² gulv	Efter 4 timer, 32 % (24 ml/m ²), 44,4 % (48ml/m ²), 60 % (97 ml/m ²)	[3]
<i>Ureasehæmmer</i>				
NBPT N-(n-butyl)thiophosphoric triamide	Lab 21 dage i forseget plastbeholder. Gylle: jord, fæces, urin blanding	0,004 -0,008 g/1900 g	64-66 %	[15]
NBPT (Agrotain)	Laboratoriemetode. Betongulv under dynamisk headspace fluxkamre	0,2 gange referencedosis (0,091 ml/m ²). 1 gange ref. dosis	30 % (0,2 gange dosis), 37,6 % (1 gange dosis)	[3]
Tannin + Natrium fluoride	Lab skala – headspace setup (svinegylle)	Hver 24t, 1.11–4.5 mL 0.1 M TA stamopløsning og 0.45 mL 0.1 M NaF stamopløsning for hver 100 ml gylle	95 % (99 % reduktion for metan)	[5]
Urease inhibitor K (Stickstoffwerke Piesteritz GmbH)	Vera protocol 2018, 2 besætninger (on/off) over et år. Naturlig ventileret stalde med drænet fast gulv.	En gang dagligt, manuel sprøjte. 50 ml opløsning pr. m ²	40 % (sommer) – 68 % (vinter)	[17]

Ukendte mekanismer				
Actisan	Dynamic flow-through chambers lab	100 g/m ²	58,9 % (6 timer), 58,9 % (12 timer), 54 % (24 timer)	[12]
Vand	Lab, fluxkamre	97 ml/m ²	13,8 %, ikke signifikant	[3]
Vand	Pilot (10 køer i hver sektion) drænet fast gulv, 12 x skrabning og vandbehandling daglig.	Ca. 6 liter/dag/ko.	65 % i forhold til spaltegulv.	[18]

Tabel a2. Fordele og ulemper ved de forskellige additiver. Bemærk: Priserne for additiverne er ikke undersøgt. Derudover kræver alle additiver udvikling af et automatisk sprøjtesystem for praktisk implementering.

Additiv	Fordele	Ulemper
Svovlsyre	Effektiv reduktion af ammoniak og metan.	- Stærk syre. - Risiko for klovsundhed. - Øget emission af sulfider i form af H₂S og andre reducerede sulfidforbindelser [16]
Alun	Effektiv reduktion af ammoniak og metan.	- Lav pH. - Risiko for klovsundhed. - Risiko for øget N₂O emission [19]
FeCl ₃	Effektiv reduktion af ammoniak og metan.	- Forårsager hudirritation - Risiko for klovsundhed. - Risiko for øget N₂O emission [19]
CaCl ₂	Effektiv reduktion af ammoniak.	- Ingen dokumenteret effekt på metan. - Høj Cl ion i gylle. Dårlig for planter, f.eks. indeholder gyllen mere end 1 kg klor/ton, frarådes det at bruge det til gødskning af stivelseskartofler.
Tannin + flouride	Effektiv reduktion af ammoniak og metan.	Pris og tilgængelighed i større mængde.
Vand	- Billig. - Ingen sundhedsrisiko.	- Variierende effekt. - Øget vandforbrug. - Øget mængden af gylle, der skal opbevares og spredes.
Urease inhibitor K (Stickstoffwerke Piesteritz GmbH)	Effektiv reduktion af ammoniak.	Pris.
NBPT (Agrotain)	Tilgængelighed.	Faremærke på Agrotain opløsning inkluderer: - Forårsager hudirritation. - Forårsager alvorlig øjenskade. - Kan forårsage irritation af luftvejene. - Kan skade frugtbarheden eller det ufødte barn [20] & [21]
Actisan	Effektiv reduktion af ammoniak.	Pris [12]. > 12 kr./kg

Baseret på Tabel a2 blev additiverne CaCl_2 , tannin + fluoride, vand og ureaseinhibitorer inkluderet i laboratorieforsøget for at evaluere deres potentiale til at reducere ammoniakemission. Svovlsyre, FeCl_3 og alun blev udelukket som mulige kandidater til staldbrug, da de alle har lav pH og kan medføre risici for klovsundhed. Svovlsyre blev dog inkluderet i laboratorietesten som en positiv kontrol for at etablere et benchmark for effektiviteten. NBPT (Agrotain) blev fravalgt på grund af sikkerhedsrisici. Actisan blev fravalgt på grund af pris.

Appendiks 2

Data fra forsøget.

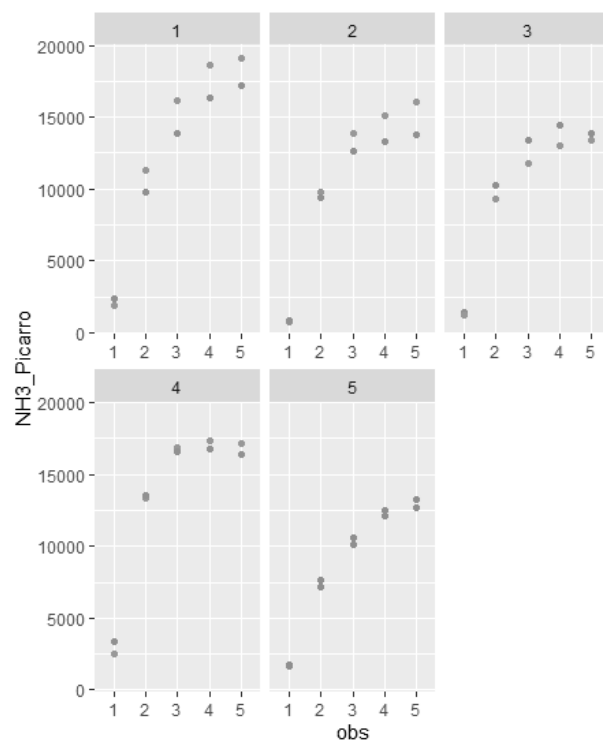
Tabel a3. Resultater fra lineær modelanalyse for reduktionsudviklingen af ammoniakfordampning over tid.

Tabellen viser intercept, hældning, P-værdi og residual for de testede behandlinger. Intercept repræsenterer den initiale kumulerede ammoniakemissionsreduktion 72 minutter efter behandling, mens hældningen angiver ændringen i ammoniakemission fra 72 minutter. En negativ hældning indikerer et fald i reduktion over tid. P-værdierne for både intercept og hældning viser, hvor statistisk signifikante disse parametre er. Residualerne angiver spredningen af data omkring den estimerede model.

Behandling	Intercept	P-værdi	Hældning	P-værdi	Residual
Svovlsyre	104,6	0,009	-9,4	<0,0001	11,9
CaCl ₂	70,7	0,0004	-5,7	<0,0001	8,7
Produkt C	42,0	0,02	4,3	<0,0001	4,5
TA_NF	70,4	<0,0001	-12,5	<0,0001	14,4
Vand 5x	22,3	0,003	1,5	0,04	8,7
Vand 1x	11,4	0,13	-0,5	0,52	11,9
Produkt A	-18,5	0,008	3,3	0,05	30,8
Produkt B	-16,0	0,06	1,8	0,16	21,0

Tabel a4. Kumuleret reduktion i forhold til gylle (mean/std).

Behandling	Antal gentagelser	72 min.	138 min.	204 min.	270 min.
Svovlsyre	3	87,4 / 12,1	81,1 / 17,1	75,5 / 19,5	70,6 / 20,7
CaCl ₂	4	62,0 / 11,4	57,0 / 11,6	53,4 / 11,8	50,6 / 11,8
Produkt C	4	43,0 / 3,2	50,2 / 4,2	53,8 / 4,4	55,9 / 4,5
TA_NF	7	49,2 / 6,4	40,2 / 6,9	32,3 / 7,7	26,1 / 8,0
Vand 5x	4	26,8 / 11,5	26,9 / 9,2	27,6 / 8,6	28,2 / 7,7
Vand 1x	4	11,4 / 7,2	10,4 / 9,2	10,1 / 9,8	9,7 / 10,9
Produkt A	3	-47,1 / 24,0	-26,1 / 15,2	-19,4 / 13,2	-16,1 / 12,6
Produkt B	3	-14,1 / 15,0	-10,5 / 9,3	-8,1 / 6,0	-6,6 / 4,0



Figur a1: Ammoniakfordampning fra gylle (kontrol) i de 5 forsøg. Hvert forsøg bestod af to forsøgskasser med gylle uden behandling. X-akse: Målepunkter (1: 6 min, 2: 72 min, 3: 138 min, 4: 204 min, 5: 270 min). Y-akse: Ammoniakkoncentration (ppb).

Appendiks 3

Beregning af emissioner

Ammoniakemissioner beregnes ud fra koncentrationer og ventilationsydelser i forsøgskassen ved følgende formel:

$$Emission(g/time) = \frac{M * C * Q * P}{R * T * 1000}$$

Hvor:

M: Molvægtens af N-NH₃ (14,01 g/mol)

C: Koncentration, ppm

Q: Ventilationsydelsen, m³/time

P: Tryk, 1 atm

R: Gaskonstanten, 0,0821 L atm mol⁻¹ K⁻¹

T: Temperatur i Kelvin

Den kumulerede $kumNH3_i$ er beregnet som sum af registreringerne 1 til i.

$$kumNH3_i = Sum(EmissionNH3_1: EmissionNH3_i)$$

Reduktion er beregnet som følger, hvor F repræsenterer kontrol og A repræsenterer behandling:

$$reduktion\% Ai = \frac{(kumNH3_{Fi} - kumNH3_{Ai}) * 100}{kumNH3_{Fi}}$$

Det vil sige

$$reduktion\% Ai = \frac{(Sum(EmissionNH3_{F_1}: EmissionNH3_{F_i}) - Sum(EmissionNH3_{A_1}: EmissionNH3_{A_i})) * 100}{Sum(EmissionNH3_{F_1}: EmissionNH3_{F_i})}$$

Vi antager, at parametrene M, Q, P, R, T er ens for både forsøgskasser med behandling og kontrolkasser uden behandling. Derfor antages det, at koncentrationen (C) er den eneste variabel, der påvirker forskellene i emission mellem behandling og kontrol.

$$reduktion\% Ai = \frac{\left(Sum\left(\frac{M * C_{F_1} * Q * P}{R * T * 1000} : \frac{M * C_{F_i} * Q * P}{R * T * 1000}\right) - Sum\left(\frac{M * C_{A_1} * Q * P}{R * T * 1000} : \frac{M * C_{A_i} * Q * P}{R * T * 1000}\right) \right) * 100}{Sum\left(\frac{M * C_{F_1} * Q * P}{R * T * 1000} : \frac{M * C_{F_i} * Q * P}{R * T * 1000}\right)}$$

Ligningen forkortes til

$$reduktion\% Ai = \frac{(Sum(C_{F_1}: C_{F_i}) - Sum(C_{A_1}: C_{A_i})) * 100}{Sum(C_{F_1}: C_{F_i})}$$