



INNOVATIONSNETVÆRK
FOR MILJØTEKNOLOGI

Screening af additiver

Reduktion af ammoniakfordampning fra gulvoverflader i kvægstalde

Udarbejdet af:
Peter Kai, AgroTech A/S
12. november 2013



Styrelsen for Forskning
og Innovation

Ministeriet for Forskning, Innovation
og Videregående Uddannelser

INDHOLDSFORTEGNELSE

1	SAMMENDRAG	3
2	FORMÅL	4
3	DELTAGENDE VIRKSOMHEDER OG VIDENSINSTITUTIONER	4
4	BESKRIVELSE AF TEKNOLOGIEN	4
5	PROJEKTAKTIVITETER OG -RESULTATER	4
5.1	Potentielle additiver	5
5.2	Opbygning af testmetode	6
5.3	Fremstilling af testgylle.....	7
5.4	Ammoniåkmåling.....	7
5.5	Statistik.....	8
5.6	Resultater og diskussion	8
5.7	Konklusion og perspektivering.....	13
5.8	Litteratur	14

Forsidefoto: Peter Kai, AgroTech

1 SAMMENDRAG

En laboratoriemetode til undersøgelse af effekten af gylleadditiver på ammoniakfordampningen fra gyllekontaminerede gulvoverflader blev udviklet, og tre produkter blev screenet. Metoden bestod i udlægning af en frisk kogylle bestående af kofæces og syntetisk ko-urin, som blev blandet i forholdet 1:1 umiddelbart inden udlægning på et rengjort betongulv i et lag på ca. 4 mm. Den kunstige kogylle blev udlagt i fire felter á 0,31 m², hvoraf de tre blev tilført 97 ml/m² af en vandig opløsning af et additiv i tre forskellige koncentrationer ved hjælp af en håndbetjent vandforstøver. Det sidste felt fungerede som ubehandlet kontrol. Felterne blev umiddelbart derefter overdækket med såkaldte dynamisk headspace fluxkamre, idet luften under fluxkamrene blev løbende udskiftet med frisk udeluft. Luften i fluxkamrene blev udskiftet ca. 10 gange pr. time. Luftydelsen blev bestemt ved punktmålinger ved hjælp af et kugleflowmeter. Koncentrationen af ammoniak i indgangs- og afgangsluften fra hvert fluxkammer blev bestemt ca. én gang i timen ved hjælp af en INNOVA Field Gas-Monitor. Hvert additiv blev testet tre gange over ca. 24 timer.

Følgende tre produkter blev screenet ved laboratorietesten:

1. AGROTAIN[®] (urease-inhibitor) fra firmaet Dangødning A/S,
2. Calcium Chloride 34 % (syresalt) fra firmaet AL-2 A/S, samt
3. Active S-200 (ukendt indhold) fra firmaet FCSI ApS.

Alle tre undersøgte additiver reducerede ammoniakfordampningen signifikant opgjort fire timer efter behandling sammenlignet med en ubehandlet gylleoverflade. Den effektive dosis, der krævedes til at opnå signifikant reduktion og størrelsen af reduktionen, var produktspecifik. Testen var dimensioneret således, at produkterne ikke kan vurderes indbyrdes.

AGROTAIN[®] (Dangødning A/S) reducerede ammoniakfordampningen med 30 % ved 0,2 gange reference-dosis stigende til 45 % ved 5 gange reference-dosis. Øgningen i dosis havde således ringe effekt på ammoniaktabet indenfor de første 4 timer efter behandling.

Calcium Chloride 34 % (AL-2 A/S) reducerede ammoniakfordampningen efter fire timer med 32 % ved halv dosis stigende til 60 % ved dobbelt dosis.

Active S-200 (FCSI ApS) resulterede i en statistisk sikker om end en relativt lav reduktion på ca. 16 % ved dosis 1 og 2.

Overordnet set synes to af produkterne, hhv. AGROTAIN[®] og Calcium Chloride 34 %, at være interessante i forhold til udviklingen af egentlige produkter rettet mod overfladebehandling af gulve i kvægstalde og evt. andre husdyrstalde.

Active S-200 var mindre effektivt ved de anvendte doser og behandlingstid, hvilket indikerer, at det kræver højere dosis. Dette vurderes dog at være problematisk, da der i forvejen blev anvendt næsten 1 dl/m² pr. behandling ved den højeste dosis. Det kan dog ikke afvises, at produktet vil kunne anvendes direkte i gyllen i gyllekanalerne.

Det vurderes, at manuel overfladebehandling vil være for tidskrævende og dyrt, ligesom metoden højst sandsynligt ikke vil kunne godkendes af myndighederne. Der er derfor behov for at udvikle et automatisk spredeudstyr.

2 FORMÅL

Formålet med projektet var at screene tre gylleadditiver ved hjælp af en standardiseret og reproducerbar testprocedure med henblik på at finde de bedst egnede til at reducere ammoniakfordampningen fra gyllekontaminerede gulvoverflader.

Målgruppen for projektet har været firmaer, som producerer eller markedsfører additiver, som potentielt kan benyttes til at reducere ammoniakfordampningen i husdyrstalde; samt firmaer, som markedsfører teknisk udstyr for udbringning af additiver.

3 DELTAGENDE VIRKSOMHEDER OG VIDENSINSTITUTIONER

I projektet har der været tilknyttet følgende virksomheder og vidensinstitutioner med forskellige kompetencer:

Virksomheder:

- Dangødning A/S
- AL-2 A/S
- FCSI ApS

Vidensinstitutioner:

- AgroTech A/S
- Aarhus Universitet

4 BESKRIVELSE AF TEKNOLOGIEN

Det antages, at 50 pct. af ammoniakemissionen fra kvægstalde stammer fra overfladen af spaltegulvene i gangarealer, mens den anden halvdel stammer fra gyllen i gyllekanalerne (Aarnink et al., 2007). I kvægstalde med fast, drænende gulv må det formodes at størstedelen af ammoniakemissionen stammer fra gulvene. Det er derfor højest relevant at øge fokus på at begrænse ammoniaktabet fra gulvoverfladerne og ikke kun fra gyllen i gyllekanalerne.

I mange kvægstalde rengøres gangarealerne periodevis ved anvendelse af robotskrabere eller stationære skraberanlæg. Den mekaniske skrabning efterlader imidlertid et tyndt lag gylle på gulvenes overflade (se rapportens forsidefoto) og reducerer således ikke ammoniakfordampningen nævneværdigt. Ved at overfladebehandle gulvene med et passende additiv vil ammoniakfordampningen og dermed ammoniakemissionen fra stalden kunne nedbringes.

5 PROJEKTAKTIVITETER OG -RESULTATER

I projektet er der gennemført en række testaktiviteter med det formål at undersøge forskellige additivs potentiale til at reducere ammoniakfordampningen fra gulvoverflader. Dette skal danne grundlag for udvikling af en egentlig teknik til løbende overfladebehandling af staldes gulvoverflader, som er kontamineret med fæces og urin.

5.1 POTENTIELLE ADDITIVER

Den stigende fokus på miljøproblemer forårsaget af udledningen af ammoniak fra især husdyrproduktionen har medført en øget markedsføringsaktivitet indenfor området gylleadditiver og lignende produkter med påstået ammoniak- eller lugtreducerende effekt. Produkterne med ammoniakreducerende effekt indeholder typisk én eller flere additiver indenfor følgende grupper (McCrary & Hobbs, 2001):

- 1) Bakteriekulturer og enzymer,
- 2) Forsurende additiver (syrer, basefældende salte, og hurtigt omsætteligt kulstof),
- 3) Adsorbenter (fx zeolit) og
- 4) Urease-inhibitorer.

De deltagende virksomheder i nærværende projekt markedsfører produkter indenfor følgende kategorier: urease-inhibitorer og forsurende additiver. Urease-inhibitorer forsinker nedbrydningen af urinstof (urea) til ammonium, som står i et pH-afhængigt balanceforhold med ammoniak, der er flygtigt. Forsurende additiver sænker gyllens pH-værdi direkte eller indirekte, hvilket bevirker at gyllens indhold af ammoniak falder, idet ammoniakken omdannes til ammonium.

Screeningen af gylleadditiver blev gennemført på grundlag af et blokdesign med tre produkter i tre doser testet mod en ubehandlet kontrol. Hvert produkt og dosis blev gentaget tre gange (forsøgsdage). Hver blok omfattede kun ét produkt. Det betyder, at testen var designet til at give svar på spørgsmålet om et givet produkt i en given dosis begrænser ammoniakfordampningen sammenlignet med en ubehandlet gyllekontamineret gulvoverflade. Testen kunne derimod ikke give svar på spørgsmålet, om der var forskel mellem produkterne.

Følgende tre produkter blev screenet ved en laboratorietest:

4. AGROTAIN® (urease-inhibitor) fra firmaet Dangødnings A/S,
5. Calcium Chloride 34 % (syresalt) fra firmaet AL-2 A/S, samt
6. Active S-200 (ukendt indhold) fra firmaet FCSI ApS.

De deltagende firmaer valgte selv en reference-dosis (dosis 1) for deres produkt. Derudover blev der for hvert produkt undersøgt to doser; hhv. en lavere og en højere dosis relativt i forhold til reference-dosis.

For AGROTAIN® blev følgende doser blev undersøgt:

- dosis 0,2 = $0,091 \text{ ml/m}^2 = 1/5$ af referencedosis
- dosis 1 = $0,46 \text{ ml/m}^2 =$ referencedosis
- dosis 5 = $2,28 \text{ ml/m}^2 =$ fem gange referencedosis

For de øvrige produkter blev der ligeledes valgt en progressiv skala, hvor afstanden mellem de enkelte doser dog var mindre end AGROTAIN®.

For Calcium Chloride 34 % blev følgende doser undersøgt:

- dosis 0,5 = $24 \text{ ml/m}^2 = 1/2$ gange referencedosis
- dosis 1 = $48 \text{ ml/m}^2 =$ referencedosis
- dosis 2 = $97 \text{ ml/m}^2 = 2$ gange referencedosis¹

¹ Calcium Chloride 34 % dosis 2 blev anvendt ufortyndet.

For Active S-200 blev følgende doser undersøgt:

- dosis 0,5 = 24 ml/m² = 1/2 gange referencedosis
- dosis 1 = 48 ml/m² = referencedosis
- dosis 2 = 97 ml/m² = 2 gange referencedosis²

5.2 OPBYGNING AF TESTMETODE

Testen blev gennemført i et laboratorium på Koldkærgaard i Skejby, hvor et betongulv simulerede gulv i en kvægstald. Ved testen blev et gulvareal opdelt i fire felter á 0,31 m², som blev påført et tyndt lag frisklavet kogylle. Umiddelbart derefter blev gylleoverfladen på tre af felterne behandlet med en vandig opløsning af ét af produkterne i tre forskellige dosis ved hjælp af en almindelig vandforstøver (figur 1). Der blev konsekvent påført 97 ml opløsning pr. m² gulvoverflade. Det sidste felt fungerede som ubehandlet kontrol.



Figur 1. Vandforstøver påmonteret væskebeholder med volumenindikator.



Figur 2. Foto visende de fire fluxkamre med løbende luftudskiftning (grønne slanger) samt luftpumpe (blå).

Arealet blev afdækket med et fluxkammer med konstant luftskifte (figur 2) og fordampningen af ammoniak blev målt over en periode på ca. 24 timer, hvorefter felterne blev rengjort og næste test igangsat. Fluxkammerens indvendige mål var 0,74 x 0,42 x 0,29 m (l x b x h) svarende til et afdækket areal på 0,31 m². Fluxkammerne var udstyret luftindtag og luftafgang placeret i hver sin ende af fluxkammerne i toppen med henblik på kontinuerligt udskiftning af luften. Det nominelle luftflow var 15 l/min svarende til ca. 10 gange luftskifte pr. time i gennem hele testforløbet. Fluxkammerne fik tilført frisk udeluft. Inde i fluxkammerne i toppen var der monteret en 12 V ventilator (Ø 40 mm) som sikrede konstant opblanding af luften inde i fluxkammerne. Forud for gennemførelsen af screeningen blev luftflow'et i alle fire fluxkammer fastlagt ved hjælp af et kugleflowmeter. Forud for beregning af ammoniakemissionen, blev variationer i luftflow'et mellem fluxkammer normaliseret til middelluftflow'et af alle fluxkammer.

² Active S-200 dosis 2 blev anvendt ufortyndet.

5.3 FREMSTILLING AF TESTGYLLE

Testgyllen blev fremstillet ved sammenblanding af kofæces og syntetisk ko-urin. Frisk kofæces, der var udtaget direkte fra koen, blev afhentet i Foulum én gang ugentligt. Der blev udtaget en repræsentativ prøve på ca. 1 kg, som blev nedfrosset med henblik på evt. efterfølgende kemisk analyse for indholdsstoffer.

Den syntetiske ko-urin blev fremstillet efter en opskrift på syntetisk fåreurin udviklet af Shand et al. (2000) og bestod af to blandinger:

1. 21,4 g urea opløst i 500 ml destilleret vand.
2. 23,1 g kaliumbikarbonat (KHCO_3), 3,8 g kaliumklorid (KCl) og 1,9 g kaliumsulfat (K_2SO_4) opløst i 500 ml destilleret vand.

De to opløsninger blev opbevaret på køl og blev først blandet umiddelbart inden anvendelse. Blandingen gav en urin-N koncentration på 5,0 g per liter.

Umiddelbart før anvendelse på den enkelte forsøgsdag blev kofæces og syntetisk urin blandet i forholdet 1:1 og udlagt i en mængde på 1200 ml (ca. 4 mm) på et indrammet felt direkte ovenpå et rent betongulv.

5.4 AMMONIAKMÅLING

Ammoniakemissionen fra fluxkamrene blev fastlagt som produktet af målte ammoniakkoncentrationer og lufttykkelser, dvs.:

$$E_t = (K_{u,t} - K_{i,t}) \times V_t$$

Hvor E_t er emissionen af ammoniak (mg/s) til tiden t , $K_{u,t}$ er koncentrationen af ammoniak i afgangsluften fra fluxkammeret (mg/m^3) til tiden t , $K_{i,t}$ er koncentrationen af ammoniak i indgangsluften til fluxkammeret (mg/m^3) til tiden t og V er luftflowet gennem fluxkammeret (m^3/s) til tiden t .

Ammoniakkoncentrationen fra hvert fluxkammer blev fastlagt én gang i timen i hhv. lufttilførslen og luftafgangen. Ammoniakkoncentrationen blev målt ved hjælp af en infrared photoacoustic Field Gas-Monitor (INNOVA Model 1412) med tilhørende multiplekser (INNOVA Multipoint Sampler model 1309). Gasmonitoren var installeret i en målevogn, der i forsøgsperioden var parkeret umiddelbart udenfor laboratoriet. Prøveluften fra såvel fluxkamre som udeluft blev ledt til gasmonitoren i opvarmede isolerede 6 x 8 mm Teflon FEP-slanger. Field Gas-Monitoren var indstillet således:

Målecyklus: udeluft, fluxkammer 1, fluxkammer 2, fluxkammer 3

Antal målevents pr. måling³: 10

Prøveintegrationstid (SIT value)⁴: 20 sekunder (alle gasser)

Ammoniakmålinger med gasmonitoren blev verificeret ved hjælp af Kitagawa gasdetektorer.

Forud for gennemførelsen af screeningen blev der foretaget en test af forsøgsopstillingen for at sikre, at de fire felter producerede sammenlignelige resultater baseret på tilførsel af frisk ubehandlet kogylle. Derudover blev der gennemført en placebo-test med henblik på at undersøge, om påføring af rent vand i en mængde på 30 ml pr. $0,31 \text{ m}^2 = 97 \text{ ml}/\text{m}^2$ ved hjælp af vandforstøveren påvirkede ammoniakfordampningen sammenlignet med felter med ubehandlet frisklavet kogylle.

³ Der blev foretaget 10 successive målinger, hvoraf den sidste blev udvalgt som repræsentativ værdi for målingen. Derefter skiftede multiplekseren til næste kanal. Cyklustid: ca. 1 time.

⁴ SIT (Sample Integration Time) angiver måletiden på hver prøve.

5.5 STATISTIK

For hvert additiv blev der beregnet følgende modeller:

Da måletidspunkterne varierede for de forskellige behandlinger/doser og forsøgsdage blev der først estimeret følgende model (model 1) for alle data, hvor Tid < 5 timer:

$$\sqrt{\text{AkkumuleretNH}_3} = \beta_1 \text{Tid} + \beta_2 \text{Dosis} + \beta_3 \text{Replikat} + \beta_4 \text{Tid} \times \text{Dosis} + \beta_5 \text{Tid} \times \text{Replikat} + \beta_6 \text{Replikat} \times \text{Dosis} + \beta_7 \text{Tid} \times \text{Dosis} \times \text{Replikat} + e$$

hvor $e \sim N(0, \sigma^2)$. Dette resulterede i et meget højt fit, $R^2 = 0.99$. Denne model blev derefter brugt til at prædiktere en værdi for akkumuleret NH_3 -tab efter 4 fire timer for alle behandlinger (dosis) og gentagelser.

De således interpolerede værdier for akkumuleret NH_3 -tab blev derefter analyseret i følgende model (model2):

$$\text{Log}(\text{estimeret akkumuleret NH}_3 \text{ tab efter 4 timer}) = \beta_0 + \beta_1 \text{Dosis} + \beta_2 \text{Replikat} + e$$

hvor $e \sim N(0, \sigma^2)$. Ud fra denne model blev LSD-værdien estimeret, og det blev testet om $\beta_1 = 0$.

Der blev gennemført standard-modelkontrol.

Forklaringer

R^2 (coefficient of determination): angiver andelen af den forklarede variation ud af den totale variation; dvs. forklaringsværdien.

LSD (Least significant difference): den forskel mellem to behandlinger der lige præcis skal til for at to behandlinger er signifikant forskellige fra hinanden (dvs. p-værdien er eksakt 0,05).

RMSE (Root mean squared error): angiver prædiktionsnøjagtigheden svarende til en standard error (s.e.); modellens prædiktionsværdi eller prædiktionsperformance.

s.e. (standard error): angiver usikkerheden for et estimat i samme måleenhed som de målte værdier. Er 0 inkluderet i intervallet $\text{estimat} \pm 1,96 * \text{s.e.}$ er estimatet ikke signifikant forskellig fra 0 ved et signifikansniveau på 0,05 og under normalfordelingsantagelsen.

5.6 RESULTATER OG DISKUSSION

Selvom hver test blev gennemført over et forløb på ca. 20 timer, blev den statistiske analyse gennemført på grundlag af emissionsberegninger efter fire timer. Denne værdi blev valgt, fordi testen skulle simulere overfladebehandling af et gulv der var skrabet ved anvendelse af et linespil eller en robotskraber. Dette skal gøres minimum hver fjerde time i stalde med spaltegulv, hvis det indgår som led i en miljøgodkendelse. Efter en skrabning vil gulvet med tiden gradvist blive belagt med et nyt lag fæces og urin efterhånden som køerne afsætter det. Den skitserede overfladebehandling kan kun forventes at have effekt på overflader, der ikke efterfølgende er belagt med et nyt lag fæces eller urin.

5.6.1 EFFEKT AF RENT VAND

En indledende test af effekten af påføring af rent vand med vandforstøver på frisk blandet, ubehandlet kogylle blev gennemført. Testen viste, at ammoniakfordampningen i gennemsnit var højere fra de ubehandlede felter sammenlignet med felter der blev oversprøjtet med rent vand (Tabel 1). Forskellen var dog ikke statistisk sikker. En observeret effekt af et produkt i en given opløsning kan således tilskrives produktets aktive komponent(er) alene eller i vekselvirkning med vandet, som det/de var opløst i.

Tabel 1. Effekt af tilsætning af vand på det samlede NH₃-tab efter fire timer. Behandlinger med samme bogstav er ikke signifikant forskellige fra hinanden. (N=2 gentagelser).

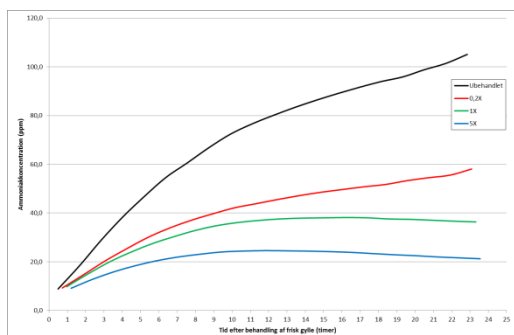
Dosis	Log(NH ₃ -tab (mg/h/m ²) efter fire timer)	Samlet NH ₃ -tab (mg/h/m ²) efter fire timer	Reduktion i forhold til ubehandlet (%)
0 (ikke tilsat)	4,98 ^a	146,0 ^a	-
1 (tilsat)	4,84 ^a	125,8 ^a	13,8
LSD	0,47		
P-værdi	0,3017		

5.6.2 AGROTAIN®

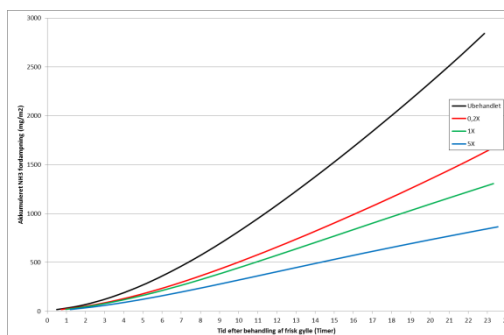
Tilførsel af produktet AGROTAIN®, hvis aktivstof er ureaseinhibitoren NBPT (N-(n-butyl) thiophosphoric triamide) påvirkede ammoniakfordampningen fra den gyllekontaminerede gulvoverflade ved alle tre doser (figur 3 og 4). Sammenlignet med ubehandlet gylle resulterede dosis 0,2, 1 og 5 i en reduktion i det akkumulerede ammoniaktab over fire timer på hhv. 30,3 %, 37,6 % og 45,1 %, hvilket må betegnes som udmærkede resultater. Effekten ved alle doser var statistisk sikker (

Tabel 2).

Effekten af at øge dosis må dog siges at være relativt beskeden. En femdobling af dosis fra 0,2 til 1 resulterede således kun i en marginal øgning af effekten på 7,3 %-point. En yderligere femdobling til dosis 5 resulterede i en tilsvarende marginal øgning i responsen på 7,5 %-point. Dette indikerer således, at den mest omkostningseffektive dosis skal findes ved lav dosering.



Figur 3. Eksempel på måling af ammoniakkoncentrationen i afgangsluften fra fluxkamrene som funktion af tid efter påføring af AGROTAIN® (forsøgsdag 1).



Figur 4. Eksempel på akkumulert ammoniaktab som funktion af tid efter påføring af AGROTAIN® (forsøgsdag 1).

Tabel 2. Effekt af tilsætning af AGROTAIN® på det samlede NH₃-tab (mg/m²) efter fire timer. Dosis med samme bogstav er ikke signifikant forskellige. (N = 3).

Dosis	Log(NH ₃ -tab (mg/h/m ²) efter fire timer)	Samlet NH ₃ -tab (mg/h/m ²) efter fire timer	Reduktion i forhold til ubehandlet (%)
Kontrol	5,06 ^a	158,7 ^a	-
0,2	4,71 ^b	110,6 ^b	30,3
1	4,60 ^{bc}	99,1 ^{bc}	37,6
5	4,47 ^c	87,1 ^c	45,1
LSD	0,23		
P-værdi	0,00123 **		

Gyllens pH-værdi målt ved afslutningen af hver måleperiode på knapt et døgn viste tilsyneladende ingen effekt af behandlingen med AGROTAIN® (Tabel 3).

Tabel 3. Gyllens pH-værdi målt ca. 24 timer efter igangsættelse af test med AGROTAIN®.

Forsøgsdag	Baggrund	Dosis 0,2	Dosis 1	Dosis 5
1	8,6	8,7	8,7	8,6
2	8,7	8,7	8,7	8,5
3	8,7	8,7	8,6	8,6
Gennemsnit	8,7	8,7	8,7	8,6

Ifølge leverandøren af AGROTAIN® kan ureaseinhibitoren NBPT forventes at have en effekt på op til ca. 14 dage afhængigt af blandt andet temperaturen, før den gradvist nedbrydes. Dette er ikke relevant for ammoniakfordampningen fra gulvoverflader, men det betyder, at produktet ligeledes kan forventes at have en vis effekt på omsætningen af urea i gyllen i gyllekanalen og dermed på fordampningen af ammoniak fra gylleoverfladen i gyllekanalen. Dette kræver dog yderligere undersøgelser at dokumentere en sådan effekt.

Med de anvendte doser kan der estimeres følgende forbrug af AGROTAIN®:

Tabel 4. Forventet årligt forbrug af AGROTAIN® pr. årsko og i en kvægbesætning med 250 årskøer (kalve og ungdyr ikke medregnet).

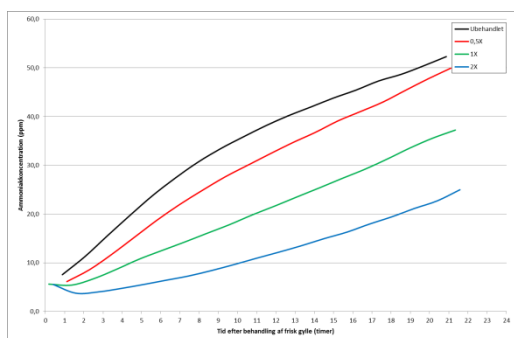
Dosis	Liter/årsko	Liter pr. år ved 250 årskøer
0,2	0,8	200
1	4	1.000
5	20	5.000

Forudsætninger: 4 m² gangareal pr. ko, 6 behandlinger pr. dag, 365 dage pr. år.

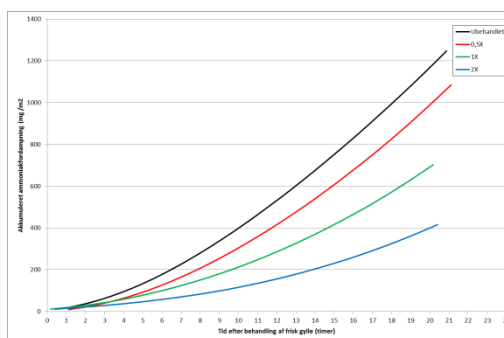
5.6.3 CALCIUM CHLORIDE 34 %

Produktet "Calcium Chloride 34 %" påvirkede ammoniakfordampningen ved alle doser (figur 5 og 6). Ved dosis 0,5, 1 og 2 blev ammoniaktabet efter fire timer reduceret med i gennemsnit hhv. 32,2 %, 44,4 % og 60,0 % (Tabel 5). For alle doser var effekten statistisk sikker forskellig fra ubehandlet gylle. Der var dog ikke statistisk sikker forskel på at fordoble dosis fra 0,5 til 1, eller fra dosis 1 til 2.

Forholdet mellem dosis og respons viste en aftagende tendens. En firedobling af dosis fra 0,5 til 2 resulterede således i en fordobling af effekten fra 32,2 % til 60,0 %. Observationerne indikerer således, at den meste omkostningseffektive dosis skal findes ved lavest mulig dosering. Dosis:respons-forholdet indikerer dog samtidig, at anvendelse af en højere dosis og deraf følgende større reduktion i ammoniaktabet under visse omstændigheder kan være relevant, fx hvis reduktionen ved en given dosis ikke er tilstrækkeligt til at nå en ønsket reduktion fastlagt i en miljøgodkendelse, hvorfor valget står mellem at øge effekten af behandlingen af gulvoverflader eller kombinere med andre teknologier.



Figur 5. Eksempel på sammenhæng mellem ammoniakkoncentrationen i afgangsluften fra fluxkamrene og tid efter påføring af Calcium Chloride 34 % (forsøgsdag 1).



Figur 6. Eksempel på akkumuleret ammoniaktab som funktion af tid efter påføring af Calcium Chloride 34 % (forsøgsdag 1).

Tabel 5. Effekt af tilsætning af Calcium Chloride 34 % på det samlede NH_3 -tab (mg/m^2) efter fire timer. Behandlinger med samme bogstav er ikke signifikant forskellige fra hinanden. (N=4).

Dosis	Log(NH_3 -tab ($\text{mg}/\text{h}/\text{m}^2$) efter fire timer)	Samlet NH_3 -tab ($\text{mg}/\text{h}/\text{m}^2$) efter fire timer	Reduktion i forhold til ubehandlet (%)
0	4,64 ^a	103,1 ^a	-
0,5	4,25 ^b	69,9 ^b	32,2
1	4,05 ^{bc}	57,4 ^{bc}	44,4
2	3,72 ^c	41,3 ^c	60,0
LSD	0,25		
P-værdi	0,0001310 ***		

Gyllens pH-værdi målt ved afslutningen af hver måleperiode på knapt et døgn viste en beskedent effekt af behandlingen med calciumklorid-opløsningen, idet der dog er en tendens til at pH-værdien faldt med stigende dosering (Tabel 6), hvilket kan være medvirkende til at forklare den observerede effekt på ammoniakfordampningen.

Tabel 6. Gyllens pH-værdi målt ca. 24 timer efter igangsættelse af test med Calcium Chloride 34 %.

Forsøgsdag	Baggrund	Dosis 0,5	Dosis 1	Dosis 2
1	8,6	8,6	8,4	8,2
2	8,6	8,5	8,3	8,2
3	8,9	8,6	8,8	8,3
4 ⁵	-	-	-	-
Gennemsnit	8,7	8,6	8,6	8,2

Med de anvendte doser kan der estimeres følgende forbrug af Calcium Chloride 34 %:

Tabel 7. Forventet årligt forbrug af Calcium Chloride 34 % pr. ko og i en kvægbesætning med 250 årskøer (kalve og ungdyr ikke medtaget).

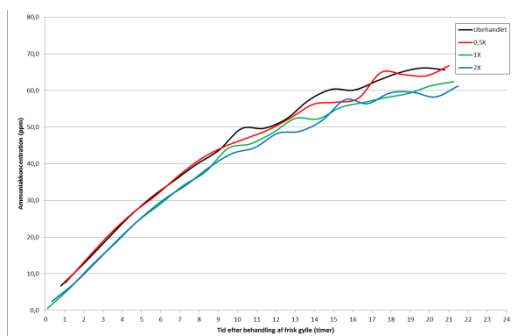
Dosis	Liter/årsko	m^3 pr. år ved 250 årskøer
0,5	212	53
1	424	106
2	848	212

Forudsætninger: 4 m^2 gangareal pr. ko, 6 behandlinger pr. dag, 365 dage pr. år.

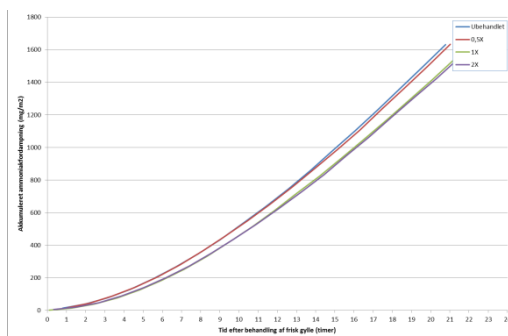
⁵ Gyllens pH-værdi blev ikke målt på forsøgsdag 4.

5.6.4 ACTIVE S-200

Tilsætningen af firmablandingen med ukendt indhold af aktivstof resulterede i en begrænset effekt på ammoniakfordampningen fra de behandlede gulvfelter. Figur 7 viser et eksempel på målte ammoniakkoncentrationer i afgangsluften fra fluxkamrene som funktion af tid efter start af forsøget med produktet Active S-200. Figur 8 viser resultatet af omregning af de løbende koncentrationsværdier til et kumulativt tab som funktion af tiden og dosis. Dosis 0,5 (halv dosis af referencedosis) gav anledning til en reduktion på gennemsnitlig 8,1 %. Forskellen var dog ikke statistisk sikker. Ved tilsætning af referencedosis (dosis 1) og dobbeltdosis (dosis 2) kunne der måles en statistisk sikker effekt på godt 16 % (Tabel 8).



Figur 7. Eksempel på sammenhæng mellem ammoniakkoncentrationen i afgangsluften fra fluxkamrene og tid efter påføring af Active S-200 (forsøgsdag 1).



Figur 8. Eksempel på akkumuleret ammoniaktab som funktion af tid efter påføring af Active S-200 (forsøgsdag 1).

Tabel 8. Effekt af tilsætning af Active S-200 på det samlede NH_3 -tab (mg/m^2) efter fire timer. Behandlinger med samme bogstav er ikke signifikant forskellige fra hinanden. (N=3).

Dosis	Log(NH_3 -tab ($\text{mg}/\text{h}/\text{m}^2$) efter fire timer)	Samlet NH_3 -tab ($\text{mg}/\text{h}/\text{m}^2$) efter fire timer	Reduktion i forhold til ubehandlet (%)
0	4,79 ^a	120,5 ^a	-
0,5	4,71 ^{ab}	110,7 ^{ab}	8,1
1	4,61 ^b	100,9 ^b	16,3
2	4,61 ^b	100,4 ^b	16,7
LSD	0,16		
P-værdi	0,031434 *		

Ved afslutningen af hver måleperiode på knapt et døgn viste pH-målinger på gyllen ingen effekt af behandlingen med firmablandingen Active S-200 (Tabel 9).

Tabel 9. Gyllens pH-værdi målt ca. 24 timer efter igangsættelse af test med firmablandingen Active S-200.

Forsøgsdag	Baggrund	Dosis 0,5	Dosis 1	Dosis 2
1	8,7	8,8	8,7	8,8
2	8,7	8,7	8,7	8,7
3 ⁶	-	-	-	-
Gennemsnit	8,7	8,7	8,7	8,7

⁶ Gyllens pH-værdi blev af tekniske årsager ikke målt på forsøgsdag 3.

Med de anvendte doser kan der estimeres følgende forbrug af Active S-200:

Tabel 10. Forventet årligt forbrug af Active S-200 pr. ko og i en kvægbesætning med 250 årskøer (kalve og ungdyr ikke medtaget).

Dosis	Liter/årsko	m ³ pr. år ved 250 årskøer
0,5	212	53
1	424	106
2	848	212

Forudsætninger: 4 m² gangareal pr. ko, 6 behandlinger pr. dag, 365 dage pr. år.

5.7 KONKLUSION OG PERSPEKTIVERING

Alle tre undersøgte additiver reducerede ammoniakfordampningen signifikant opgjort fire timer efter behandling sammenlignet med en ubehandlet gylleoverflade. Den effektive dosis, der krævedes til at opnå signifikant reduktion og størrelsen af reduktionen, var produktspecifik. Testen var designet således, at produkterne ikke kan vurderes indbyrdes.

AGROTAIN[®] reducerede ammoniaktabet med 30 % allerede ved 0,2 gange reference-dosis stigende til 45 % ved 5 gange reference-dosis. Øgningen i dosis havde således ringe effekt på ammoniaktabet indenfor de første 4 timer efter behandling.

”Calcium Chloride 34 %” reducerede ammoniaktabet efter fire timer med 32 % ved halv dosis stigende til 60 % ved dobbelt dosis. Ved den højeste dosis blev der dog udbragt en forholdsvis stor mængde produkt svarende til 97 ml/m² pr. behandling.

Produktet Active S-200 resulterede i en statistisk sikker om end en relativt lav reduktion på ca. 16 % ved dosis 1 og 2. Ved begge doser blev der udbragt en forholdsvis stor produktmængde pr. m².

Overordnet set synes to af produkterne, hhv. AGROTAIN[®] og Calcium Chloride 34 %, at være interessante i forhold til udviklingen af egentlige produkter rettet mod overfladebehandling af gulve i kvægstalde og evt. andre husdyrstalde.

Active S-200 var mindre effektivt ved de anvendte doser og behandlingstid, hvilket indikerer, at der kræves højere dosis og/eller indvirkningstid. Dette vurderes dog at være problematisk, da der i forvejen blev anvendt næsten 1 dl/m² pr. behandling ved den højeste dosis. Det kan dog ikke afvises, at produktet vil kunne anvendes direkte i gyllen i gyllekanalerne.

Testen blev gennemført ved anvendelse af en fast tildelt mængde på 30 ml/0,31 m² = 97 ml/m². Det kan ikke afvises, at der kan være vekselvirkning mellem den tildelte mængde og hhv. produkt og produkt-dosis. Tilførsel af en større mængde vand vil således kunne fortynde ammonium-indholdet i overfladen, hvilket reducerer ammoniakfordampningen.

Det vurderes, at manuel overfladebehandling vil være for tidskrævende og dyrt, ligesom metoden højest sandsynligt ikke vil kunne godkendes af myndighederne, da behandlingshyppig og omfang er vanskeligt at dokumentere. Der er derfor behov for at udvikle et automatisk appliceringsudstyr, som kan foretage behandlingen, fx samtidig med den mekaniske skrabning. Et automatisk appliceringsudstyr kan udstyres med et system, som kan logge relevante data som dokumentation af anvendelsen.

Det anbefales således på baggrund af den gennemførte screening at udvikle et samlet koncept omfattende spredeudstyr og tilhørende additiv.

5.8 LITTERATUR

Aarnink A.J.A. H.H. Ellen, J.F.M. Huijsmans, M.C.J. Smits & D.A.J. Starmans. 2007. Emission abatement in practical situations. In: Ammonia – the case of The Netherlands (Eds. D.A.J. Starmans & Klaas W. van der Hoek). Wageningen Academic Publishers, The Netherlands, pp. 70.

Kai, P., S. Petersen, Zhang & G.-Q. 2013. Screening af additiver med henblik på reduktion af ammoniakfordampning fra gulvoverflader i kvægstalde. Rapport, AgroTech A/S, pp. 20.

McCrary, D.F. & P.J. Hobbs, 2001. Additives to reduce ammonia and odor emissions from livestock wastes: A review. J. Environ. Qual. 30:345-355.

Shand, C. A., W. S. Smith & M. E. Young. 2000. Temporal changes in C, P, and N concentrations in soil solution following the application of synthetic sheep urine to a soil under grass. Plant and Soil 222(1-2):1-13.