

Ammoniak- en broeikasgasemissies van gescheiden mestfracties in een incubatie-experiment



Joachim Deru
Debby van Rotterdam
Jihane el Mahdi
Jacco de Stigter
Jasper Beek

© Januari 2023 Louis Bolk Instituut

Ammoniak- en broeikasgasemissies van gescheiden mestfracties in een incubatie-experiment

Joachim Deru¹, Debby van Rotterdam², Jihane el Mahdi³, Jacco de Stigter¹, Jasper Beek⁴

¹Louis Bolk Instituut ²Nutriënten Management Instituut ³Wageningen University & Research

⁴KTC Zegveld

Publicatienummer 2023-01 LbD

50 pagina's

www.louisbolk.nl

info@louisbolk.nl

T 0343523860

Kosterijland 3-5

3981 AJ Bunnik

@LouisBolk

Louis Bolk Instituut: Onderzoek en advies ter bevordering van duurzame landbouw, voeding en gezondheid

Voorwoord

Het nieuwe Gemeenschappelijke Landbouwbeleid (GLB) bevat de doelstelling om onder andere in rundveestallen de ammoniakemissie stevig terug te brengen. Momenteel is bovendien in Nederland de stikstofdiscussie in volle gang. Dit heeft grote impact op de melkveehouderij, maar kan ook kansen bieden. Een kans is de verdere waardering van de melkveehouderij voor niet alleen melkproductie, maar onder andere ook voor het in stand houden van grasland en zorgdragen voor bodemkwaliteit, waterkwaliteit en weidvogels. Grasland levert belangrijke ecosysteemdiensten als behoud van biodiversiteit, klimaatregulatie, waterregulatie, milieu. Graslandmanagement, waaronder bemesting, is daarbij sturend.

In de GLB-pilot "Gescheiden met Waarde" wordt de waarde van de dikke mestfractie voor de levering van ecosysteemdiensten onderzocht. In dit rapport worden de resultaten van een proef beschreven dat KTC Zegveld, in samenwerking met het Louis Bolk Instituut (LBI), het Nutriënten Management Instituut (NMI) en de Wageningen University & Research (WUR) heeft uitgevoerd. In een 5-weekse incubatieproef is onderzocht wat de ammoniak- en broeikasgasemissies zijn uit de gescheiden mestfracties uit een stalsysteem met een scheidingsvloer en hoe deze emissies verminderd kunnen worden. In dit stalsysteem worden de vaste mest en de urinefractie gescheiden opgevangen.

Met geld vanuit het Europees Landbouwfonds voor Plattelandsontwikkeling ondersteunt het Ministerie van Landbouw, Natuur en Voedselkwaliteit (LNV) 'begin-of-pipe' oplossingen waarbij de emissies van ammoniak en broeikasgassen aan het begin van de cyclus worden aangepakt.

Dank aan Jeroen van der Kooij die de mest leverde voor de proef, aan Sjaak Hoogendoorn die meetapparatuur beschikbaar stelde, aan Annemieke Hol met wie de proefopzet en meetopstelling in detail besproken is, en aan Gijs van Dijk en Wim Bussink die meedachten bij specifieke behandelingen.

De auteurs,
Januari 2023



Ministerie van Landbouw,
Natuur en Voedselkwaliteit



*Europees Landbouwfonds
voor Plattelandsontwikkeling:
Europa investeert in zijn
platteland.*

Inhoud

| | |
|--|-----------|
| Voorwoord | 3 |
| Inhoud | 4 |
| Samenvatting | 5 |
| 1 Inleiding | 7 |
| 2 Ammoniak- en broeikasgasemissie uit mest: literatuuroverzicht | 9 |
| 2.1 Emissies van een melkveebedrijf | 9 |
| 2.2 Ammoniak uit mest | 9 |
| 2.3 Broeikasgassen uit mest | 9 |
| 2.4 Scheiden van feces en urine | 10 |
| 2.5 Effecten van toevoegingen en verwerking | 10 |
| 3 Materiaal en methoden | 12 |
| 3.1 Behandelingen | 12 |
| 3.2 Oorsprong en samenstelling van de dikke en dunne fracties | 13 |
| 3.3 Proefopzet en samenstelling van de behandelde mest | 14 |
| 3.4 Gasmetingen | 16 |
| 3.5 Overige metingen | 17 |
| 3.6 Berekeningen | 17 |
| 4 Resultaten | 19 |
| 4.1 Onbehandelde dikke en dunne fracties ten opzichte van drijfmest | 19 |
| 4.2 Aanzuren van de dikke fractie | 21 |
| 4.3 Aanzuren van de dunne fractie | 24 |
| 4.4 Toevoegen van zeezout, MgCl ₂ en klei aan dikke fractie | 27 |
| 4.5 Stro en afsluiten/bokashi | 29 |
| 5 Discussie en conclusies | 32 |
| 5.1 Effecten van scheiden van meststromen op emissies | 32 |
| 5.2 Aanzuren | 32 |
| 5.3 Toevoegen van mineralen | 33 |
| 5.4 Toevoegen van stro/bokashi en mate van afsluiting | 34 |
| 5.5 Effect van mixen | 34 |
| 5.6 Reduceren emissies versus inpassing in bedrijfsvoering | 35 |
| 5.7 Conclusies | 36 |
| Referenties | 38 |
| Bijlagen | 41 |

Samenvatting

Aanleiding

Mest scheiden lijkt perspectiefvol om de benutting van de nutriënten in de mestfracties optimaal te benutten voor het gewas. De dunne urinefractie bevat vooral snelwerkend ammoniakale stikstof en de dikke fractie die rijk is aan organische stof bevat vooral fosfaat en organisch gebonden stikstof. Het apart aanwenden van deze fracties biedt perspectief door timing en gift af te stemmen op de behoefte van het gewas en gevoeligheid voor verliezen gedurende het seizoen. Het biedt mogelijk ook perspectief voor andere doelen zoals het bevorderen van bodemleven ten behoeve van weidevogels. De afgelopen jaren zijn scheidingsvloeren ontwikkeld en bij melkveehouders geïmplementeerd die (vrijwel) aan de bron de feces van de urine scheiden. Daarbij is het de vraag welke effecten deze scheiding heeft op emissies van ammoniak (NH_3) en de broeikasgassen koolstofdioxide (CO_2), lachgas (N_2O) en methaan (CH_4), en of daarbij behandelingen bij opslag van de mest een toegevoegde waarde hebben.

Doel en opzet van het onderzoek

Doel van het onderzoek was het vergelijken van ammoniak- en broeikasgasemissies van verschillende mestfracties van een scheidingsvloer, om enerzijds het effect van scheiden zelf ten opzichte van drijfmest te bepalen, en anderzijds het effect van toevoegmiddelen te beoordelen. Er is een incubatieproef opgezet met mestfracties van een Zeraflexvloer uit één melkveebedrijf en 12 behandelingen elk in 3 herhalingen. Naast de onbehandelde dikke (feces) en dunne (urine) fracties en drijfmest (samengesteld uit 60% dikke fractie en 40% dunne fractie) werden behandelingen ingezet rondom aanzuren (aanzuren dikke fractie met zwavelzuur of met melasse; aanzuren dunne fractie met zwavelzuur), mineralen toevoegen aan de dikke fractie (verbrakken met zeezout; MgCl_2 of klei toevoegen) en stro toevoegen (met en zonder aandrukken en afdekken; met en zonder Bokashi-toevoegmiddelen). Gedurende de 5 weken van de incubatie (21 juni – 26 juli 2022) vonden per kolom 14 meetsessies plaats om gelijktijdig NH_3 , CO_2 , N_2O en CH_4 te meten. Elke sessie duurde ca. 3 uur en bestond uit 11 tot 12 afzonderlijke metingen per kolom. Daarnaast werd de mest vóór en ná incubatie geanalyseerd. De pH bovenin werd in sommige behandelingen ook gedurende de incubatie gemeten.

Resultaten

- De onbehandelde dikke fractie emitteerde minder dan drijfmest zowel qua NH_3 (factor 0,3) als qua broeikasgassen (CO_2 -equivalenten; factor 0,4). De onbehandelde dunne fractie emitteerde veel meer NH_3 (factor 6), maar minder broeikasgassen (factor 0,2) dan drijfmest.
- Aanzuren van de dikke fractie met zwavelzuur had slechts kortstondig een beperkend effect op de ammoniakemissie. Over het experiment als geheel had aanzuren met zwavelzuur een beperkt *verhogend* effect op de ammoniakemissie, en biologisch aanzuren met melasse had geen netto effect. Dit wordt verklaard doordat na aanzuren de mest aan

fysieke samenhang verloor en er ontmenging plaatsvond. De bovenlaag (emitterend oppervlak) had na verloop van tijd een hogere pH dan de onbehandelde dikke fractie. Mengen van de aangezuurde dikke fractie na vijf weken had een verlagend effect op de pH en op de ammoniakemissie, waarschijnlijk omdat de ontmengde dunne fractie wel een lagere pH had.

- Aanzuren van de dunne fractie met zwavelzuur reduceerde de ammoniakemissie met een factor 6 ten opzichte van niet-aangezuurde dunne fractie, tot het niveau van drijfmest, en had geen effect op de totale broeikasgasemissies.
- Het toevoegen van klei, zeezout of magnesiumchloride had beperkt effect op de emissies. Klei leek wel de samenhang van de mest te verbeteren en deze behandeling had opvallend weinig mestgeur.
- Uit de proef blijkt dat stro toevoegen (aeroob of anaeroob en zonder of met bokashi-toevoegmiddelen) de ammoniakemissie van de dikke fractie verlaagde maar de broeikasgasemissie verhoogde; alle emissies bleven wel lager dan uit drijfmest. Het toevoegen van bokashi-middelen had in deze proef geen extra effect op de ammoniakemissie, maar reduceerde de broeikasgasemissie in vergelijking met enkel stro.
- De gecombineerde emissies van onbehandelde dikke en dunne fracties in de verhouding 60% - 40% (wat overeenkomt met de hoeveelheden bij een stalsysteem met een scheidingsvloer) waren voor ammoniak 2,7 keer de hoeveelheid uit 100% drijfmest en voor broeikasgassen 0,3 keer die uit drijfmest.
- Wanneer de mest met stro wordt vermengd en de dunne fractie wordt aangezuurd, daalt de gecombineerde ammoniakemissie tot 0,5 keer de hoeveelheid uit drijfmest en is de broeikasgasemissie 0,6 keer die uit drijfmest.

Conclusies en betekenis voor de praktijk

Voor de praktijk betekenen deze resultaten dat het scheiden van de feces en urine met een scheidingsvloer in de basis een emissiearme dikke fractie oplevert. Na opmenging met stro of verdere mechanische mestscheiding is deze stapelbaar, strooibaar en inzetbaar als organischestof-rijke meststof. Het toevoegen van de verschillende middelen leverde in deze proef geen verdere emissiereductie van de dikke fractie op. Vanuit het oogpunt van ammoniakemissie zijn voor de dunne fractie verdere maatregelen noodzakelijk dan enkel scheiden. Een goede scheiding aan de bron maakt het apart behandelen van de dunne fractie mogelijk om gericht de NH_3 -emissie te verlagen. Aanzuren ($\text{pH} < 5,5$) is hiervoor zeer effectief. Verder onderzoek is nodig naar veilige en praktische wijzen van aanzuren, en naar andere maatregelen bij opslag en aanwending.

De beschikbaarheid over twee qua samenstelling verschillende meststromen op een melkveebedrijf brengt technische uitdagingen met zich mee, maar is ook een kans voor het beter benutten van mineralen en tegelijkertijd werken aan maatschappelijk relevante ecosysteemdiensten.

1 Inleiding

Ammoniakemissie is zorgelijk vanwege de eutrofiërende werking op natuur (Erisman et al., 2021). De ammoniakemissie in Nederland is voor 85% afkomstig uit de landbouw, waarvan de helft uit stallen en mestopslag komt, en de andere helft uit mest uitrijden en kunstmestgebruik. Dierlijke mest is daarmee de belangrijkste bron van ammoniakemissie, waarbij rundvee meer dan de helft van de ammoniakemissie uitstoot. Door met name mestinjectie is de ammoniakemissie sinds 1990 met ruim 60% afgenomen, maar de afname is sinds 2010 gestagneerd (Erisman et al., 2021).

Stalsystemen voor rundvee met scheiding van de vaste (feces) en vloeibare (urine of gier) fracties aan de vloer worden ontwikkeld vanwege hun verwachte lagere ammoniakemissie uit zowel de stal als bij opslag en uitrijden van de mest in vergelijking met een traditionele roostervloer met drijfmest (Deru et al., 2018; Galama, 2021a). Bij melkveehouders en erfbetreders leeft het beeld dat wanneer feces en urine niet bij elkaar komen er geen NH_3 gevormd wordt. Waarschijnlijk is dit ingegeven door het feit dat nagenoeg alle stikstof in verse feces organisch gebonden is, in verse urine in ureum-vorm is en dus in beide gevallen niet in ammonium (NH_4^+) of ammoniak (NH_3) -vorm. Ureum wordt in NH_4^+ omgezet door het enzym urease dat gevormd wordt door bacteriën die in mest aanwezig zijn. Echter, in de praktijk wordt ureum altijd snel omgezet in NH_4^+ waardoor de ureumfractie wel degelijk een belangrijke bron van NH_3 is; zie hiervoor Hoofdstuk 2. Dat neemt niet weg dat het scheiden van meststromen voordelen kan bieden op het gebied van ammoniakemissie, maar ook voor biodiversiteit (door de vaste mest) en voor de mineralenbenutting (door de beschikbaarheid van twee mestbronnen met verschillende eigenschappen).

Er zijn verschillende technieken in ontwikkeling om in vrijloopstallen mest en urine te scheiden. De Kwatrijnstal in Brabant had als doel zowel emissiereductie als biodiversiteit en dierenwelzijn te combineren (Deru et al., 2018). Recentelijk zijn proeven gedaan met verschillende manieren om de mest en de urine te scheiden. Een koetoilet kan tot ongeveer een derde van de urine van de koe opvangen (Galama, 2022). Een rubberen vloer met afvoergoten en gaten zou de urine apart moeten opvangen van de dikke fractie, maar bleek niet effectief in het reduceren van emissies (Galama, 2021b). Een doorlaatbare tegelvloer (Zeraflex) vangt circa 90% van de urine op als dunne fractie en biedt daarmee meer perspectief (Galama, 2021a). Er lopen op dit moment verschillende projecten in Nederland om de technische resultaten van zulke vloeren, hun inpassing in het bedrijfssysteem en effecten op emissies verder te duiden.

Een andere, vooral voor de boerenpraktijk en voor het (agrarisch) natuurbeheer belangrijke reden om te kiezen voor mestscheiding is de vraag naar vaste mest. Bemesten van grasland met vaste mest wordt gezien als een goede maatregel om de bodemkwaliteit te bevorderen. Vaste mest kan het bodemleven (waaronder regenwormen) stimuleren door de hogere input van organische stof in de bodem (Deru et al., 2023, 2016) en daarmee het voedselaanbod voor weidevogels die in het voorjaar zich voor een groot deel met regenwormen en bodem-levende larven voeden (Onrust and Piersma, 2017; Vickery et al., 2001). Vaste rundveemest kan verkregen worden in pot- en grupstallen, door de mechanische scheiding van

drijfmest ("mestscheiding") en door het gebruik van scheidingsvloeren. Deze laatste zorgen voor een scheiding van de vaste en vloeibare fracties, die apart opgeslagen worden. Een voordeel van stallen met mestscheiding is dat er minder stro nodig is dan bij potstallen; de vloeibare urinefractie wordt immers apart opgevangen en hoeft niet door stro geabsorbeerd te worden. Bovendien ontstaan twee kwalitatief verschillende meststromen die binnen of buiten het bedrijf strategisch ingezet kunnen worden voor een hoge mineralenbenutting.

Dit rapport is onderdeel van een project waarin onder andere onderzocht wordt hoe de dikke fractie (uit stalsystemen met scheiding aan de vloer) is op te waarderen en toe te passen om emissies te verminderen. Omdat vaste mest niet emissiearm kan worden aangewend zoals mestinjectie bij drijfmest, is het van belang dat de mest zelf emissiearm is.

Doelstelling

Er is al veel onderzoek gedaan naar emissie-reducerende maatregelen bij drijfmest. Hoofdstuk 2 beschrijft de belangrijkste mechanismen en factoren die de ammoniak- en broeikasgasemissie bepalen. Dit project is gestart om van gescheiden meststromen onderzoek te doen naar de waarde van de verschillende mestfracties voor de melkveehouderijpraktijk in het veenweidegebied. Het doel van dit deelonderzoek is het vergelijken van ammoniak- en broeikasgasemissies van verschillende mestfracties van een scheidingsvloer, om enerzijds het effect van scheiden zelf ten opzichte van drijfmest te bepalen, en anderzijds om het effect van verschillende toevoegmiddelen te beoordelen. Dit is gedaan met een incubatieproef in kolommen. Naast deze proef wordt een tweejarige veldproef uitgevoerd waarin de effecten van de dikke fractie op bodemkwaliteit en grasproductie (ecosysteemdiensten) wordt onderzocht.

2 Ammoniak- en broeikasgasemissie uit mest: literatuuroverzicht

2.1 Emissies van een melkveebedrijf

Een melkveebedrijf emitteert ammoniak (NH_3) en broeikasgassen (koolstofdioxide (CO_2), lachgas (N_2O) en methaan (CH_4)) uit verschillende onderdelen van het bedrijf. Deze 'bronnen' zijn voornamelijk de stal, de mestopslag en landoppervlak dat bemest is (Bussink and Oenema, 1998; Chadwick et al., 2011; Erisman, 2000; Owen and Silver, 2015; Wattiaux et al., 2019). Hoeveel daadwerkelijk uit welke bron en als geheel emitteert kan sterk verschillen tussen bedrijven. Deze emissie is afhankelijk van het rantsoen, de stal- en mesttype, de wijze van mestopslag en bemesting en de mate van beweiding; deze factoren verschillen sterk per bedrijf. Bovendien spelen ook de bodemgesteldheid, klimaat en weer een rol. In deze paragraaf wordt ingezoomd op emissies uit mest bij verwerking en opslag, met de focus op de dikke (feces) en dunne (urine) fracties van gescheiden mest.

2.2 Ammoniak uit mest

De hoeveelheid NH_3 die per tijdseenheid uit de mestopslag emitteert is, naast externe factoren als temperatuur, windsnelheid en afdekking, afhankelijk van de chemische samenstelling en de fysische eigenschappen van de mest.

Van de chemische eigenschappen zijn de NH_4^+ -concentratie (ook TAN genoemd: totale ammoniakale N) en de pH de belangrijkste. NH_4^+ is de opgeloste vorm van ammoniakgas (NH_3) en beide zijn in een chemisch evenwicht dat sterk door de pH wordt gestuurd. Bij een lagere pH blijft meer NH_4^+ in oplossing in de mest en ontstaat minder ammoniakgas dat emitteert. Van de fysische eigenschappen zijn de consistentie en mate van korstvorming van belang. Deze beïnvloeden de diffusie van NH_4^+ en NH_3 in de mest en dus de snelheid waarmee moleculen het emitterend oppervlak bereiken.

Door het scheiden van de feces en de urine ontstaan twee meststromen die sterk verschillen in chemische en fysische eigenschappen en wijze van opslag. Hierdoor verschillen zowel de emissies als de mogelijkheden in verwerking, opslag en aanwending om de emissies te beperken.

2.3 Broeikasgassen uit mest

Zoals bij NH_3 is de emissie van broeikasgassen op een melkveebedrijf afhankelijk van meerdere factoren waaronder rantsoen, beweiding, stal, mestopslag en bodemgesteldheid. Van de totale (directe) broeikasgasemissie van een melkveebedrijf komt ongeveer één derde uit de mestopslag (Wattiaux et al., 2019). Broeikasgassen worden in mest geproduceerd door microbiële processen, voornamelijk door afbraak van organische stof en (de)nitrificatie (Chadwick et al., 2011; Monteny et al., 2006; Montes et al., 2013; Owen and Silver, 2015). Hierbij is de aanwezigheid van zuurstof sterk bepalend. CO_2 is een eindproduct van afbraak van organische stof onder zuurstofrijke

omstandigheden, terwijl afbraak onder zuurstofarme omstandigheden juist tot de vorming van CH_4 leidt. N_2O is een tussenproduct van de denitrificatie: het ontstaat wanneer NH_4^+ in mest onder zuurstofrijke omstandigheden eerst omgezet is in nitraat en nitriet (nitrificatie), waarna deze onder zuurstofarme omstandigheden omgezet worden in stikstofoxiden (waaronder N_2O) en stikstofgas (N_2). In vaste mest kunnen op kleine schaal zowel zuurstofrijke als zuurstofarme gebiedjes vlak bij elkaar zijn, waardoor dit proces van N_2O vorming gemakkelijk kan plaatsvinden. Hierbij is de mate van menging met stro en korstvorming bepalend (Aguerre et al., 2012). Behalve door de hoeveelheid zuurstof worden deze microbiële processen voornamelijk gestuurd door de temperatuur, pH en de beschikbaarheid van energie in de vorm van organische stof.

2.4 Scheiden van feces en urine

Stikstof is in de feces voornamelijk in organische vorm vastgelegd en niet direct beschikbaar voor emissie of uitspoeling (Bussink and Oenema, 1998). Het mineralisatieproces van deze organische stikstof tot NH_4^+ is een relatief traag microbiëel proces (Monteny and Erisman, 1998; Whitehead and Raistrick, 1993), dat mede afhankelijk is van temperatuur, zuurstofbeschikbaarheid en hoeveelheid en kwaliteit organische stof. Door de beperkte vorming van NH_4^+ , maar ook door de lage diffusiesnelheid in vaste mest, blijkt dat ammoniakemissie uit feces lager is dan uit drijfmest die dunner is en een hoger aandeel minerale stikstof bevat (Holly et al., 2017; Vaddella et al., 2010).

In pure, verse urine is stikstof voornamelijk aanwezig in de vorm van ureum (Bussink and Oenema, 1998). Ureum wordt in de opslag binnen uren tot enkel dagen na het urineren omgezet in NH_4^+ door het enzym urease, waarbij de pH licht stijgt (Dai and Karring, 2014; Muck, 1982). Urease wordt gevormd door bacteriën die al bij het urineren in de urine terechtkomen, en daarna via aanraking met mest in de stal. Dit proces is in de praktijk niet te voorkomen, wel verloopt het trager bij lage temperaturen en wanneer de urine zonder contact met mest wordt opgevangen (Muck, 1982; Vaddella et al., 2010; Whitehead and Raistrick, 1993). Door de hoge NH_4^+ -concentratie, de gemakkelijke diffusie in een vloeistof en de lichte pH-stijging is de urinefractie in de opslag potentieel een belangrijke bron van NH_3 , in tegenstelling tot de feces (Holly et al., 2017; Vaddella et al., 2010).

2.5 Effecten van toevoegingen en verwerking

De dikke fractie van een scheidingsvloer is te vast om als drijfmest te kunnen hanteren (mixen, injecteren) en te dun om te kunnen stapelen en composteren. In de praktijk wordt daarom van deze stroom meestal met stro of maaisel het droge stofgehalte verhoogd, waarna de mest open of juist luchtdicht opgeslagen wordt.

Proeven met het composteren van mest door toevoegen van stro en veelvuldig mengen laten zien dat dit de ammoniakemissie verhoogt door mineralisatie van de organisch gebonden stikstof door microbiële activiteit (Amon et al., 2001; Fillingham et al., 2017). In sommige gevallen, bijvoorbeeld bij hoge toevoegingen van organische stof en een C:N ratio > 35 worden N verliezen

juist verlaagd (De Boer and Wiersma, 2021). Het luchtdicht afsluiten van de mest zorgt voor een vertraging van de microbiële omzettingen (ammoniumvorming) en kan daardoor de ammoniakemissie verlagen. In publicaties wordt aangegeven dat composteren de broeikasgasemissie kan verlagen maar ook kan verhogen (Amon et al., 2001; Chadwick et al., 2011; Fillingham et al., 2017; Monteny et al., 2006; Montes et al., 2013). Dit heeft te maken met het complexe samenspel van de verschillende factoren die de vorming van CH₄ en N₂O bepalen.

Aanzuren van drijfmest is een veel onderzochte en effectieve manier om ammoniakemissie van drijfmest te reduceren bij zowel opslag als toediening op het land (Bussink et al., 2014, 2012; Bussink and Oenema, 1998; Frost et al., 1990; Kupper et al., 2020). Aanzuren remt zowel de vorming van NH₄⁺ uit organisch gebonden N (microbiële mineralisatie), als de emissie van ammoniak. Een overmaat aan H⁺-ionen (bij een lager pH) verschuift het chemisch evenwicht tussen NH₄⁺ (in oplossing) en NH₃ (een gas) meer naar NH₄⁺, dat niet kan emitteren. Aanzuren van mest kan direct, door het toevoegen van een sterk zuur zoals zwavelzuur, of indirect (biologisch aanzuren), door het toevoegen van bijvoorbeeld melasse (Bussink et al., 2014, 2012). De melasse wordt in de mest door melkzuurbacteriën omgezet in melkzuur, waardoor de mest zuurder wordt. Aanzuren heeft ook een remmend effect op de broeikasgasemissies, omdat het de microbiële processen remt waaruit CO₂, CH₄ en N₂O ontstaan. Ook het toevoegen van kalk of gips wordt genoemd om de CH₄-emissie te remmen (Chadwick et al., 2011; Monteny et al., 2006).

Er zijn andere mogelijke manieren om mest te behandelen voor lagere emissies, zoals toevoegen van magnesiumchloride (MgCl₂) met als doel struviet te vormen (Lee et al., 2009), of toevoegen van klei om NH₄⁺ te binden (Finzi et al., 2019; Pratt et al., 2016). De vorming van struviet is een proces dat complex is en zowel magnesium als fosfaat nodig heeft, afhankelijk is van de pH van de mest (Hjorth et al., 2010), maar ook een bepaalde mate van afbraak van organische gebonden stikstof voor de vorming van NH₄⁺. Bij klei lijkt een hoge dosering nodig (1 deel klei op 1 deel mest) om ammoniakemissie substantieel te reduceren. Verbrakking van mest (door toevoegen van zeezout) zou mogelijk de afbraakprocessen in de mest vertragen en daarmee de emissie van CO₂ en CH₄ verminderen. De in zeezout aanwezige sulfaat (SO₄) zou methaanproductie nog verder kunnen reduceren (persoonlijke communicatie Gijs van Dijk) (Petersen et al., 2012).

De beschikbare literatuur is voornamelijk gericht op de emissies bij opslag en effecten van toevoegingen op drijfmest. Daarom is het van belang om voor gescheiden meststromen ook te bepalen welke mogelijkheden er zijn voor emissiereductie. De in dit rapport beschreven proef is gericht op enerzijds het meten van het effect van het scheiden van de feces en urine, ten opzichte van gemengde drijfmest, en anderzijds op het effect van verschillende toevoegingen. De behandelingen zijn gebaseerd op literatuur, aanbevelingen uit de praktijk en gesprekken met collega-onderzoekers.

3 Materiaal en methoden

Een incubatieproef is opgezet om de emissie van NH_3 , CO_2 , CH_4 en N_2O uit de mestfracties feces en urine en met en zonder verschillende toevoegmiddelen tijdens opslag te meten. Tijdens 5 weken is in open kolommen mest opgeslagen en periodiek zijn gasmetingen in de 'headspace' uitgevoerd, waarbij de kolommen tijdens de metingen tijdelijk gesloten werden. De gebruikte materiaal en methoden worden hieronder verder in detail beschreven.

3.1 Behandelingen

De incubatieproef bestond uit 12 behandelingen in 3 herhalingen (totaal 36 incubatievaten). Een overzicht van de 12 behandelingen is te zien in tabel 1, en achtergrond en details zijn in de tekst daaronder beschreven. De eerste drie (onbehandelde) behandelingen dienden als referentie, bij behandeling 4 tot 6 werd verzuring toegepast, bij behandeling 7 tot 9 werden alternatieve remmende en NH_4^+ -bindende stoffen toegevoegd en tenslotte nummer 10 tot 12 waren behandelingen met stro zoals ze ook in de praktijk toegepast worden.

3.1.1 Controlebehandelingen

De volgende drie behandelingen dienden als referentie:

1. Onbehandelde dikke fractie (feces)
2. Onbehandelde dunne fractie (urine / gier).
3. "Drijfmest" samengesteld uit 60% dikke en 40% dunne fractie, dit is een benadering van de natuurlijke verhouding van beide fracties (Persoonlijke communicatie Wim Bussink, NMI; zie ook Vadella et al, 2010; Dai en Herring, 2014).

3.1.2 Aangezuurde behandelingen

Door mest in een zuur milieu te brengen blijft NH_4^+ in oplossing en emitteert er minder ammoniak.

De volgende drie behandelingen werden aangezuurd:

4. Dikke fractie aangezuurd met zwavelzuur (H_2SO_4) (2,9 ml/kg bij 18M). De hoeveelheid toe te voegen zwavelzuur is bepaald na titratie van de mest met als doel een pH van 5,5.
5. Dunne fractie aangezuurd met zwavelzuur (H_2SO_4) (4,0 ml/kg bij 18M). De hoeveelheid toe te voegen zwavelzuur is bepaald na titratie van de mest met als doel een pH van 5,5. Op 18 juli (ca. 4 weken na de eerste keer aanzuren) is nog eens dezelfde hoeveelheid zwavelzuur toegevoegd.
6. Dikke fractie aangezuurd met melasse (46 g/kg; dosis gebaseerd op Bussink et al., 2014, 2012). De suikers in melasse worden door de in de mest aanwezige bacteriën omgezet in azijnzuur en melkzuur, waardoor de mest zuurder wordt en NH_4^+ beter in oplossing blijft.

3.1.3 Ammoniumbindende en afbraakremmende behandelingen

De emissiereductie die mogelijk te behalen is door toevoegmiddelen die de afbraak remmen of NH_4^+ binden werd onderzocht in de volgende drie behandelingen:

7. Dikke fractie met zeezout (10 g/kg). Indien de dikke fractie met zeezout zou worden verdund tot de consistentie van drijfmest (9 % DS), wordt deze hoeveelheid zeezout toegevoegd (in dit experiment is enkel het zout toegevoegd, dus geen water). Verbrakking van de mest zou mogelijk de afbraakprocessen in de mest vertragen en daarmee de emissie van CO_2 en CH_4 verminderen. Ook kan de in zeezout aanwezige sulfaat (SO_4) de methaanproductie reduceren.
8. Dikke fractie met MgCl_2 (14 g/kg). Deze hoeveelheid is berekend om een overmaat aan Mg te krijgen ten opzichte van P in de mest. In aanwezigheid van magnesium, fosfaat en NH_4^+ , en onder de juiste omstandigheden kan in mest struviet ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$) worden gevormd en daarmee NH_4^+ gebonden (Hjorth et al., 2010).
9. Dikke fractie met klei (228 g/kg bij 80% DS). Deze hoeveelheid klei is berekend om een eindproduct te krijgen met ca. 25% DS, vergelijkbaar met vaste mest. Kleimineralen kunnen door hun negatieve lading en groot bindend oppervlak in theorie positief geladen deeltjes zoals NH_4^+ binden, waardoor ammoniakemissie kan afnemen. Klei kan in veengraslanden ook voor een remming van de veenafbraak en bijbehorende emissie van CO_2 zorgen (Van Agtmaal et al., 2020).

3.1.4 Behandelingen met stro

Stro maakt de dikke fractie stapelbaar, hanteerbaar en strooibaar. Daarnaast verhoogt het organische stofgehalte van de mest, en kan daarmee een composteringsproces in gang brengen (zie Hoofdstuk 2). De gekozen hoeveelheid stro komt overeen met hetgeen in de praktijk met een scheidingsvloer wordt gebruikt om de feces stapelbaar te maken.

10. Dikke fractie met stro (52 g/kg), na goed mengen in het incubatievat geplaatst zonder aandrukken.
11. Dikke fractie met stro (52 g/kg), na goed mengen aangedrukt en afgedekt met plastic. In deze behandeling wordt de mest zuurstofarm opgeslagen.
12. Dikke fractie met stro (52 g/kg) en bokashi-toevoegingen, aangedrukt en afgedekt ('bokashi'). Deze behandeling is vergelijkbaar met behandeling 11, maar bij het maken van bokashi worden 15 g klei mineralen, 15 g schelpenkalk en 3 g 'microferm' (merk: Agriton) toegevoegd aan mest om het fermentatieproces te verbeteren.

3.2 Oorsprong en samenstelling van de dikke en dunne fracties

De dikke en dunne mestfracties zijn verzameld en opgehaald van een biologisch melkveebedrijf in Maasland, in de veenregio nabij Rotterdam. In de stal zijn urine-drainerende tegels van het merk ZeraFlex aangebracht in november 2021. De feces worden in de stal met een ophaal-robot (Lely)

van de vloer gezogen en naar een verzamelbak achter de stal geschoven. Deze bak wordt elke dag geleegd. De mest is vrij van stro. De dunne fractie wordt in de voormalige drijfmestput opgeslagen. In juni 2022 is voor het experiment uit de verzamelbak dagverse mest en uit de mestput urine opgehaald. De dikke fractie bevatte 118 g DS en 3,5 g N (waarvan 0,8 NH₄-N) per kg mest. De dunne fractie bevatte 16 g DS en 1,5 g N (waarvan 1,1 NH₄-N) per kg. Zie voor verdere chemische analyse van de gebruikte mest en van de samengestelde drijfmest Tabel 1. De urine was mogelijk gemengd met een kleine hoeveelheid drijfmest die in november 2021 nog in de put aanwezig was, wat het gehalte aan organische stof kan verklaren (8 g/kg).

Tabel 1. Chemische eigenschappen van de drie controlebehandelingen (onbehandelde dikke en dunne fracties, en samengestelde drijfmest) bij de start van de incubatie (21 juni 2022). Analyses zijn uitgevoerd met standaard nat-chemische methodes. De analyses van de dikke fracties zijn bij Eurofins uitgevoerd, en van de dunne fractie bij de WUR.

| Parameter | Eenheid | 1 | 2 | 3 |
|-----------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------|
| | | Dik (onbehandeld) | Dun (onbehandeld) | Drijfmest (60% dik + 40% dun) |
| Droge stof | g/kg | 118 | 16 | 87 |
| Ruw as | g/kg | 26 | 8 | 20 |
| Organische stof | g/kg | 92 | 8 | 67 |
| Stikstof totaal | g N/kg | 3,5 | 1,5 | 2,9 |
| C/N-ratio | - | 12 | - | 11 |
| Ammonium-N | g N/kg | 0,8 | 1,1 | 0,9 |
| Organische N | g N/kg | 2,7 | 0,4 | 2 |
| Fosfaat | g P ₂ O ₅ /kg | 2,1 | 0,3 | 1,5 |
| Kali | g K ₂ O/kg | 4,9 | 3,5 | 4,8 |
| Magnesium | g MgO/kg | 1,3 | - | 1 |
| Natrium | g Na ₂ O/kg | 0,6 | 0,5 | 0,6 |
| pH | - | 7,4 | 7,8 | - |

3.3 Proefopzet en samenstelling van de behandelde mest

Voor iedere van de 12 behandelingen (zie 3.1) werd eerst 35 kilo mest plus eventuele toevoeging zorgvuldig geroerd in grote bakken (Figuur 1). Daarvan werd een monster voor de chemische analyse bij aanvang van het experiment genomen. Vervolgens werden drie kolommen (herhalingen) gevuld, elk met 10 liter mest(-mengsel). Iedere kolom had een totale inhoud van 20 liter (bij 20 cm diameter), waardoor bij aanvang van het experiment de "headspace" 10 liter was. Na het vullen van de kolommen werden de binnenranden schoongeveegd. De kolommen waren onderin voorzien van een slangetje om eventuele percolaat te kunnen opvangen voor analyse (Figuur 1). Tijdens de proef was de hoeveelheid percolaat verwaarloosbaar.

Tabel 2. Chemische eigenschappen van de negen behandelde mestsoorten bij de start van de incubatie (21 juni 2022). Voor eenheden zie Tabel 1.

| Parameter | 4 Dik+ zuur | 5 Dun+ zuur | 6 Dik+ melasse | 7 Dik+ zeezout | 8 Dik+ MgCl ₂ | 9 Dik+ klei | 10 Dik+stro (aeroob) | 11 Dik+stro (anaeroob) | 12 Dik+stro (bokashi) |
|-----------------|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Droge stof | 121 | 17 | 138 | 130 | 126 | 304 | 165 | 168 | 183 |
| Ruw as | 28 | 10 | 29 | 35 | 28 | 270 | 26 | 25 | 53 |
| Organische stof | 93 | 7 | 109 | 95 | 98 | 34 | 139 | 143 | 130 |
| Stikstof totaal | 3,5 | 1,4 | 3,8 | 3,6 | 3,5 | 3,1 | 3,6 | 3,6 | 3,5 |
| C/N-ratio | 12 | - | 13 | 12 | 13 | 5 | 17 | 18 | 17 |
| Ammonium-N | 0,8 | 1,1 | 0,8 | 0,8 | 0,9 | 0,5 | 0,7 | 0,6 | 0,5 |
| Organische N | 2,7 | 0,3 | 3 | 2,8 | 2,6 | 2,6 | 2,9 | 3 | 3 |
| Fosfaat | 2,1 | 0,2 | 2,1 | 2,2 | 2,16 | 1,9 | 2,1 | 2,1 | 2,1 |
| Kali | 5,3 | 3,5 | 6,9 | 5,1 | 5,3 | 9,5 | 5,7 | 5,7 | 5,7 |
| Magnesium | 1,3 | - | 1,7 | 1,5 | 3,5 | 3,8 | 1,3 | 1,3 | 1,8 |
| Natrium | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 5,5 | 0,5 | 0,7 | - | - | 0,7 |
| pH | 5,5 | 5,5 | 7,4 | 6,9 | 6,7 | 6,7 | 6,6 | 6,6 | 6,7 |



Figuur 1. Het voorbereiden van de mest vóór het vullen van de kolommen.

De incubatieproef is uitgevoerd tussen 21 juni en 26 juli 2022 bij het NMI in Wageningen. De ruimte werd op een temperatuur tussen 18 en 23 graden gehouden met airconditioning.

De kolommen werden open bewaard, alleen tijdens de metingen werden ze drie uur lang (per meetdag) afgesloten. De strakke deksels waren aan de bovenrand voorzien van gaatjes om luchtuitwisseling mogelijk te maken tijdens metingen. De aansluiting voor de slang naar het meetapparaat was in het midden van de deksels en zo geplaatst dat de inlaat halverwege de hoogte van de headspace was.

3.4 Gasmetingen

Op verschillende dagen tijdens de incubatie van 5 weken werd gedurende een meetsessie van ca. 3 uur de concentratie van NH_3 , CO_2 , CH_4 en N_2O in de headspace bepaald met een multigas analyzer (Innova 1512 van LumaSense Technologies, zie Bijlage 1 voor technische specificaties). Door middel van een multisampler (Innova 1409) kon in 12 verschillende kolommen geautomatiseerd na elkaar gemeten worden. Tijdens het meten werden de kolommen afgesloten met een speciaal aangepaste deksel om de headspace te kunnen meten.

Op basis van pre-tests zijn de meetinstellingen (spoeltijd van de reactiekamer, meetfrequentie, volgorde, lengte van de meetsessie) bepaald. Hierbij werd gezorgd dat een voorgaande meting een verwaarloosbare invloed had, en dat de totale meetlengte per meetsessie (ca. 3 uur) lang genoeg was om zowel de stijgende concentratie in de headspace vast te leggen als het plateau waarop de concentratie niet verder verandert. In dit rapport zijn enkel de concentraties in het plateau gebruikt (voor meer details zie 3.6, voor een voorbeeld van de concentratieveranderingen gedurende een meetsessie, zie Bijlage 3).

Voor de metingen werden de kolommen per serie van 12 (4 behandelingen x 3 herhalingen) met de deksels gesloten voor ca. 3 uur. De deksels waren via een slang (ca. 100 cm lengte, 3 mm diameter, van teflon om binding van NH_3 te beperken) aangesloten op de multisampler met 12 ingangen. Deze was gekoppeld met de gasanalyzer (Figuur 2).

De instellingen van de multigas analyzer waren:

1. Meten bij kolom 1: 35 sec spoelen, ca. 1 minuut meten
2. Meten bij kolom 2: 35 sec spoelen, ca. 1 minuut meten
3. Etc. tot kolom 12, waarna weer aan kolom 1 werd gemeten.

Per meetsessie van ca. 3 uur werd hiermee in totaal 11 tot 12 keer gemeten per kolom.

De gemeten concentraties zijn gedurende het experiment tweemaal vergeleken met metingen door een gaschromatograaf (GC). Hieruit kwam een zeer hoge lineaire correlatie tussen beide apparaten (zie Bijlage 2), waardoor we konden concluderen dat de metingen van de Innova in deze proef geschikt waren.



Figuur 2. Gesloten vaten via deksel verbonden met de multisampler Innova 1409 en multigasanalyser Innova 1512.

Omdat verwacht werd dat de emissies direct na het mengen van de mest plaats zouden vinden was de meetstrategie zo dat er eerst intensief gemeten werd, en daarna minder intensief. De meetdagen waren: 21, 22, 23, 24, 27, 29 juni, 1, 4, 6, 11, 14, 20, 25 juli. In de laatste week werd op 26 juli de mest gemixt en vlak daarna gemeten. Doel daarvan was om een beeld te krijgen van de emissies wanneer mest gemixt wordt, zoals dat doorgaans in de praktijk gebeurt voordat het uitgereden wordt.

3.5 Overige metingen

Chemische analyses van de mest en urine werden uitgevoerd bij de start (1 monster per behandeling) en aan het eind van de incubatie (1 monster per mestkolom). Tijdens de proef werd de pH op 27 juni, 1, 4, 7, 11 en 25 juli in de aangezuurde behandelingen en de onbehandelde referentie gemeten (melasse niet op 1 juli). De pH-metingen werden uitgevoerd met zo min mogelijk verstoring (geen menging, alleen zeer beperkt doorbreken van de eventuele korst) en 2-3 centimeter onder het mestoppervlak.

Doordat bij sommige behandelingen tijdens de incubatie de mest in volume toenam door gasvorming, nam de headspace evenredig af. Dit volume werd gedurende de incubatie vóór iedere gasmeetessie bepaald door de afstand tussen de bovenkant van de mest en de bovenrand van de kolom te meten, en met de diameter van de kolom om te rekenen tot volume.

3.6 Berekeningen

Van de 12 meetpunten per kolom per meetessie van 3 uur (zie 3.4) werden de vier laatste meetpunten gebruikt in de verdere data-analyse, omdat bij deze vier metingen het plateau bereikt was waarbij de gasconcentratie niet verder verandert. Aanname is dat op het plateau de

concentratie in de headspace in evenwicht is met de mest. Het is daarmee representatief voor (maar niet gelijk aan) de concentratie in een mestkelder.

De gasconcentraties werden omgerekend naar emissies met de volgende formule:

$$F = \frac{\left(\frac{C \times Mm}{Mv}\right) \times V}{h \times S \times w}$$

waarbij:

- F: emissieflux (g/m².h.ton mest)
- C: concentratie (ppm)
- Mm: molaire massa (g/mol)
- Mv: molaire volume (l/mol; berekend volgens PV = nRT)
- V: volume van de vrije ruimte in de kolom (headspace; dm³)
- S: emitterend oppervlak (m²)
- h: sluitingstijd (uur)
- w: gewicht van de mest exclusief toevoegingen (Mg)

De oorspronkelijke formule houdt geen rekening met 'w'. Echter, door de toevoegingen aan de mest en het vullen van een vast volume werd in deze proef per behandeling een verschillende hoeveelheid mest in de kolommen geplaatst. Door de emissie te delen door de hoeveelheid mest (excl. toevoegingen) aanwezig in iedere kolom, wordt daarvoor gecorrigeerd. De emissie is dan uitgedrukt in gram per vierkante meter per uur en per ton mest.

Voor de broeikasgassen zijn CO₂-equivalenten berekend volgens:

$$CO_2 eq = CO_2 + 298 * N_2O + 25 * CH_4$$

Om emissies van de gescheiden fracties te vergelijken met drijfmest, is 100% van de drijfmestemissies vergeleken met de som van 60% van de emissies uit de dikke fractie en 40% van de emissies uit de dunne fractie.

Het aantal dagen tussen meetmomenten gedurende het experiment was niet gelijk (zie paragraaf 2.4). Voor de berekeningen van de cumulatieve emissies is daar rekening mee gehouden. De resultaten van de cumulatieve emissies worden weergegeven in relatieve getallen ten opzichte van een referentie (onbehandelde dikke fractie of drijfmest). De cumulatieve emissies per kolom zijn gebruikt voor het uitvoeren van ANOVA's (drie herhalingen). De significantie van verschillen tussen behandelingen zijn berekend met l.s.d. bij $\alpha = 0.05$, en in de figuren met letters weergegeven (een gelijke letter bij twee behandelingen geeft aan dat deze niet significant van elkaar verschillen).

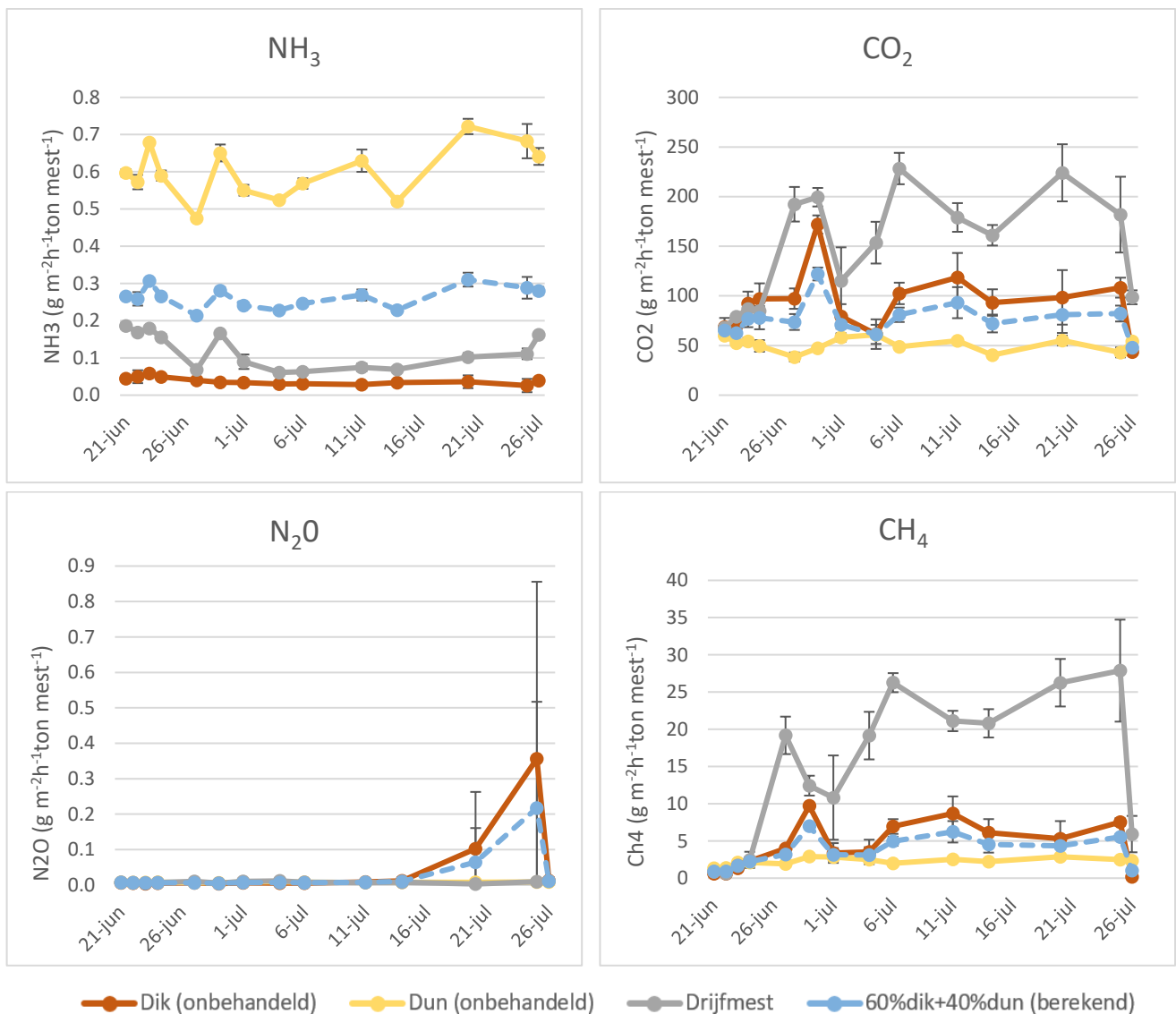
4 Resultaten

In dit hoofdstuk worden de effecten van de mestbehandelingen op de emissies van NH₃ en broeikasgassen beschreven. Zowel het verloop van de emissies over de tijd gedurende de incubatieperiode als de cumulatieve emissies worden weergegeven. Hieronder worden de emissies per behandeling beschreven. De chemische samenstelling van de mest na de incubatie is weergegeven in Bijlage 4.

4.1 Onbehandelde dikke en dunne fracties ten opzichte van drijfmest

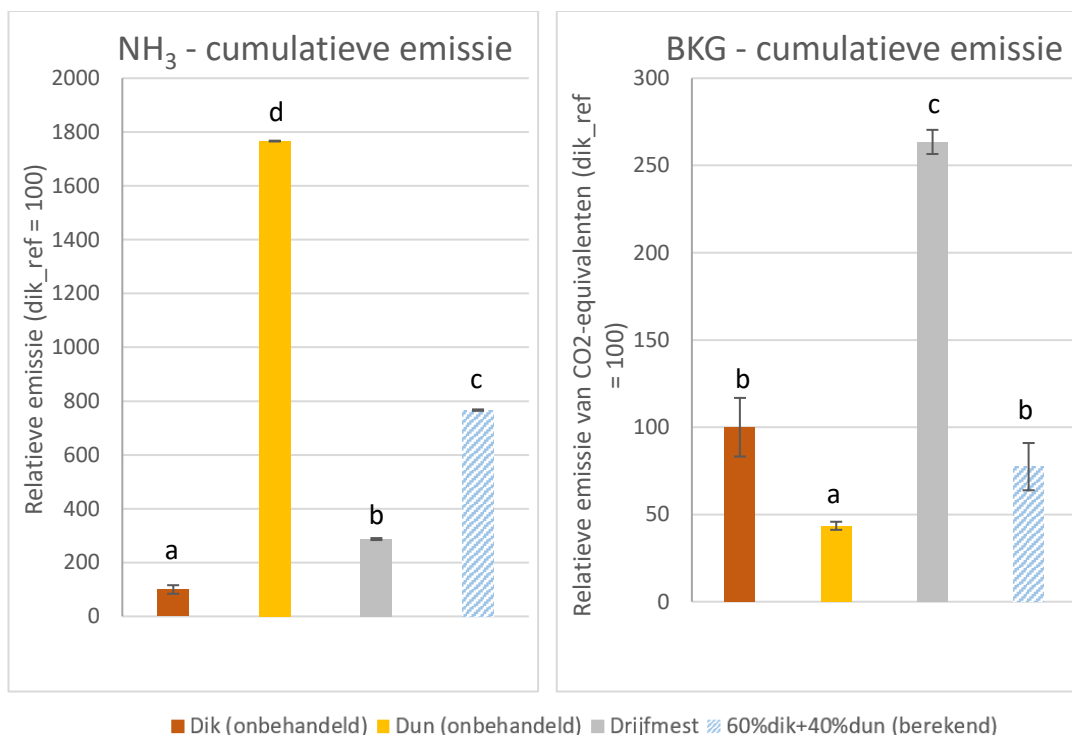
De ammoniakemissie was vrij stabiel over de tijd en verschilde duidelijk tussen drijfmest en de onbehandelde dikke en dunne fracties (Figuur 3-NH₃). De ammoniakemissie van de dikke fractie schommelde gedurende de 5 weken van de proef rond 0,04 g m⁻²·h⁻¹·ton⁻¹; die van drijfmest rond 0,1 g m⁻²·h⁻¹·ton⁻¹ en die van de dunne fractie rond de 0,6 g m⁻²·h⁻¹·ton⁻¹. De NH₃-emissie uit de dunne fractie was dus 6 keer de emissie uit drijfmest en 12 keer die uit de dikke fractie. Als scenariostudie op bedrijfsniveau kan drijfmest het beste worden vergeleken met de optelsom van 60% van de emissie uit de dikke fractie en 40% van de emissie uit de dunne fractie. Deze berekende waarde (blauwe stippellijn) komt ongeveer 2,5 keer hoger uit dan die van drijfmest (grijze lijn). Het mixen van de mest (punt op 26 juli) had vooral bij drijfmest een verhogend effect op de ammoniakemissie.

In tegenstelling tot NH₃ startte de emissie van CO₂ voor alle behandelingen ongeveer op hetzelfde niveau (60 g m⁻²·h⁻¹·ton⁻¹; Figuur 4-CO₂). Na vijf dagen werden de grote verschillen zichtbaar waarbij drijfmest duidelijk de hoogste CO₂-emissie vertoonde en de dunne fractie de laagste. De emissie van de dikke fractie was ook lager dan uit drijfmest. Ditzelfde patroon werd gezien bij CH₄, met een nog groter verschil tussen drijfmest en de gescheiden fracties (Figuur 3-CH₄). In de eerste weken van de proef was er nauwelijks uitstoot van N₂O, mogelijk doordat er eerst nitrificatie moet plaatsvinden voor N₂O kan worden gevormd. De stijging bij de dikke fractie in de laatste week was door de grote spreiding niet significant. Na het mixen van de mest op de laatste dag daalde de emissie van N₂O weer naar nul (Figuur 3-N₂O). Het mixen van de mest aan het eind van het experiment had voor de drijfmest en de dikke fractie een sterk reducerend effect op de emissies van CO₂ en CH₄.



Figuur 3. Emissies van ammoniak en broeikasgassen van onbehandelde dikke en dunne mestfracties in vergelijking met drijfmest gedurende vijf weken en na mixen op de laatste dag (26 juli). De blauwe lijn ("60%dik+40%dun (berekend)") is de berekende samengestelde emissie van de dikke en dunne fracties in de verhouding 60:40 (zie tekst). Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per meetpunt.

De cumulatieve emissies van de onbehandelde en gescheiden fracties bevestigen dat de ammoniakemissie over de 5 weken significant verschilde tussen de drie mestsoorten (Figuur 4). De ammoniakemissie van de dikke fractie was ca. drie keer lager dan van de drijfmest en die van de dunne fractie was ruim 6 keer hoger dan van drijfmest. De drijfmest emitterde op zijn beurt meer broeikasgas-equivalenten: 2,6 keer zoveel als de dikke fractie en ruim 6 keer zoveel als de dunne fractie. Het scheiden van mest op zichzelf – dus zonder verdere behandeling en bij gelijke opslagomstandigheden – gaf ten opzichte van drijfmest een verhoging van de ammoniakemissie met een factor 2,7 en een daling van de broeikasgas emissies met factor 3,4.



Figuur 4. Cumulatieve emissie van ammoniak en broeikasgassen (CO₂-equivalenten) bij de onbehandelde gescheiden dikke en dunne fracties, drijfmest en de optelsom van 60% van de emissie uit de dikke fractie en 40% van de emissie uit de dunne fractie, waarbij de onbehandelde dikke fractie op 100% is gezet. Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per kolom.

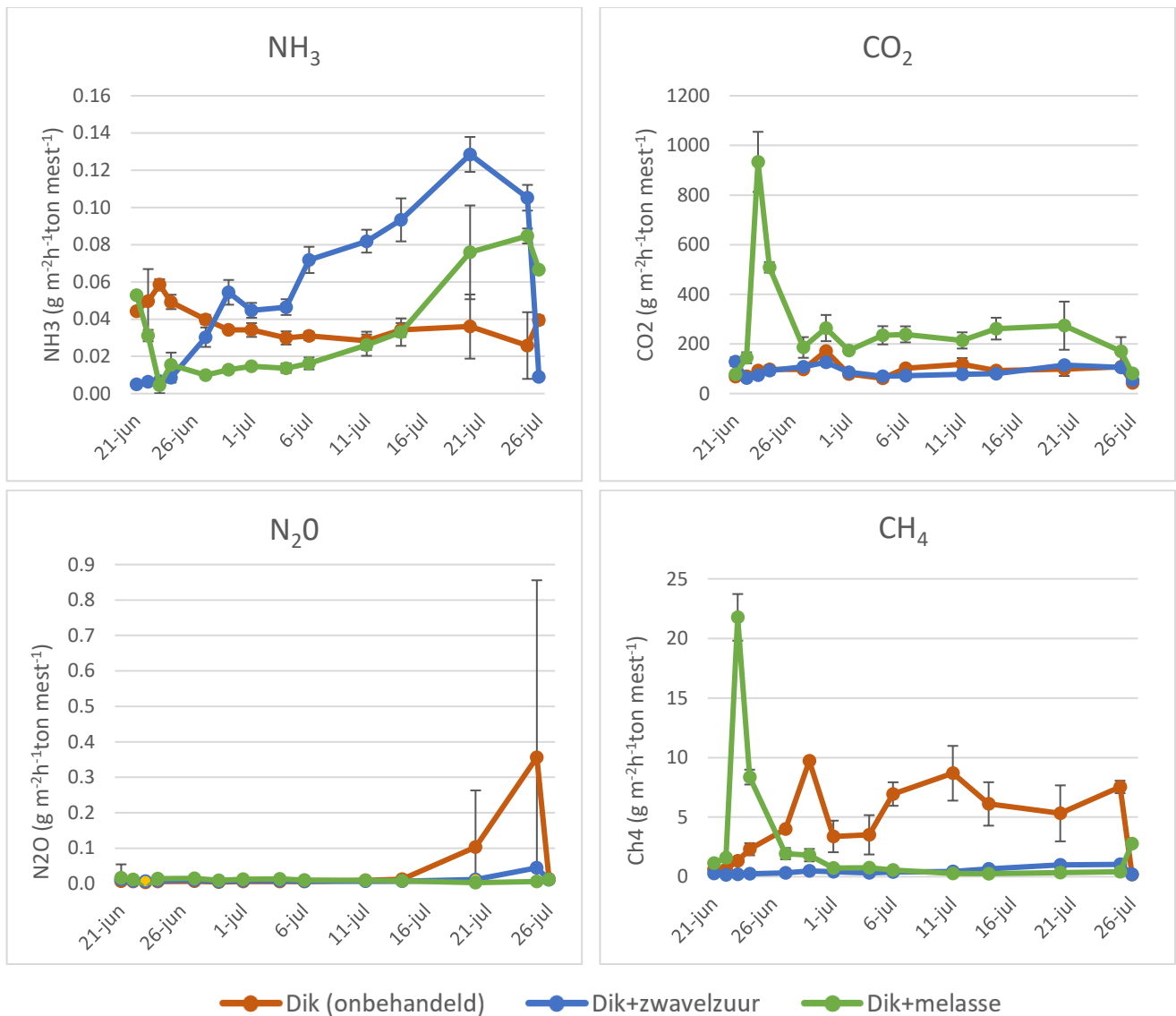
4.2 Aanzuren van de dikke fractie

In vergelijking tot de ammoniakemissie van de onbehandelde dikke fractie had het toevoegen van zwavelzuur in eerste instantie een sterk verlagend effect ($<0,01 \text{ g m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{ton}^{-1}$; Figuur 5-NH₃). Gedurende de proef nam de emissie geleidelijk toe en was al in de tweede week hoger dan bij de onbehandelde dikke fractie. Deze veranderingen waren het gevolg van een stijging van de pH van de aangezuurde mest door de zuurbufferende werking van de mest (Figuur 6). Het mixen aan het einde van de proefperiode zorgde bij de aangezuurde mest voor een zeer sterke daling van de ammoniakemissie.

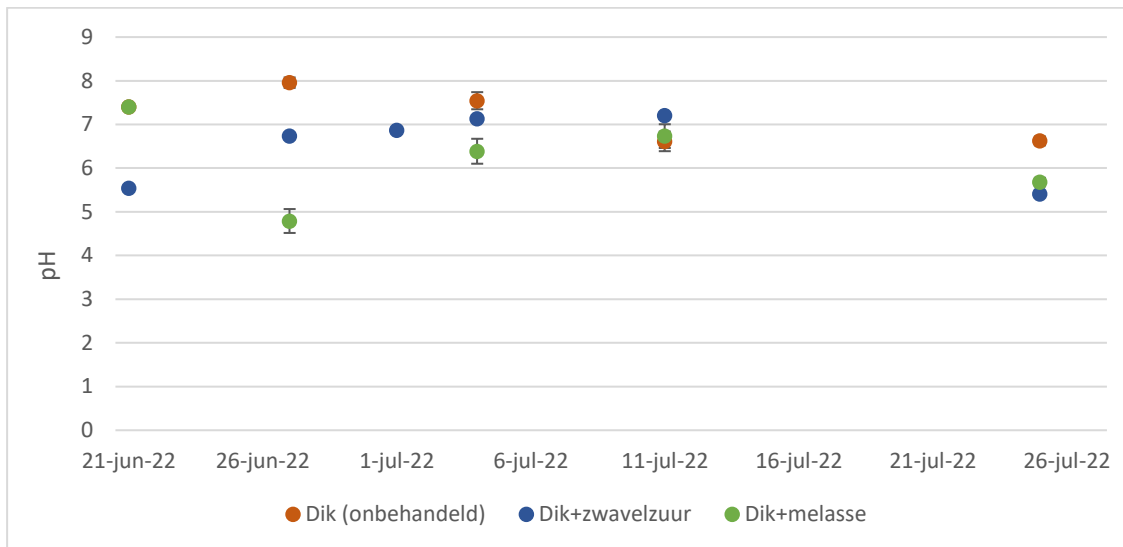
Het toevoegen van melasse (groene lijn) gaf na een paar dagen een sterk remmend effect op ammoniakemissie (van $0,05$ naar $<0,01 \text{ g m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{ton}^{-1}$). De pH daalde in die eerste week van $7,5$ naar 5 , terwijl de pH in de behandeling met zwavelzuur na een week bijna 7 was (Figuur 6). Aan het einde van de proefperiode was de pH voor de twee aangezuurde fracties ongeveer gelijk. Het mixen van de mest op de laatste dag gaf bij melasse een minder sterk reducerend effect op de ammoniakemissie dan bij zwavelzuur.

De CO₂-emissie van de onbehandelde dikke fractie schommelde gedurende de hele proefperiode rond de $100 \text{ g m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{ton}^{-1}$ (Figuur 5-CO₂). De CH₄-emissie van de onbehandelde fractie begon op nul en schommelde daarna tussen de 5 en $10 \text{ g m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{ton}^{-1}$ (Figuur 5-CH₄). Aanzuren met zwavelzuur had geen sterk effect op de emissie van CO₂, maar wel op die van CH₄:

de emissie werd sterk en blijvend gereduceerd ($<1 \text{ g m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{ton}^{-1}$) ondanks dat de pH in die periode geleidelijk weer steeg (Figuur 6). Aanzuren met melasse gaf een initiële piek in CO_2 en CH_4 . Na de piek was de CO_2 -emissie nog steeds ongeveer het dubbele van de andere behandelingen, terwijl de CH_4 -emissie na een week daalde tot $<1 \text{ g m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{ton}^{-1}$, vergelijkbaar met de behandeling met zwavelzuur. Er was gedurende de proefperiode nagenoeg geen emissie van N_2O bij de aangezuurde behandelingen (Figuur 5- N_2O).

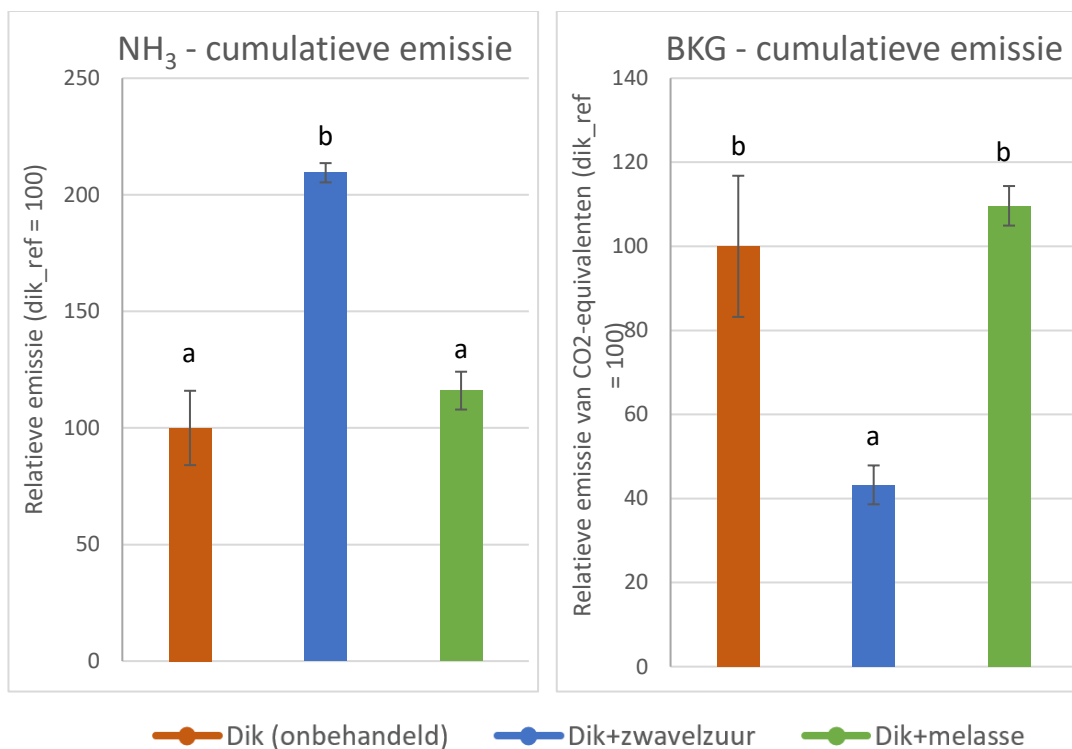


Figuur 5. Emissies van ammoniak en broeikasgassen van onbehandelde, met zwavelzuur aangezuurde en met melasse aangezuurde dikke mestfractie gedurende vijf weken en na mixen op de laatste dag (26 juli). Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per meetpunt.



Figuur 6. Ontwikkeling van de pH in onbehandelde, met zwavelzuur en met melasse aangezuurde dikke mestfractie gedurende vijf weken en na mixen op de laatste dag (26 juli). Behalve de eerste dag, zijn de behandelingen in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per meetpunt. Op 21 juni komen de waardes van "Dik (onbehandeld)" (rood-bruin) en "Dik+melasse" (groen) overeen (7,4).

Ondanks de veel lagere ammoniakemissie direct na aanzuren was de cumulatieve ammoniakemissie in de behandeling met zwavelzuur ruim twee keer die van de onbehandelde mest. De emissie van broeikasgassen, uitgedrukt in CO₂-equivalenten, was ongeveer de helft (Figuur 7-NH₃). De behandeling met melasse gaf cumulatief geen significant emissie-effect ten opzichte van de onbehandelde mest, zowel in NH₃ als in broeikasgassen. Dit was ondanks het initieel positieve effect van melasse op de ammoniakemissie. Gedurende de proef werd de initiële verzuring gebufferd, vond een zekere mate van ontmenging plaats en namen zowel de pH bovenin als de ammoniakemissie toe.



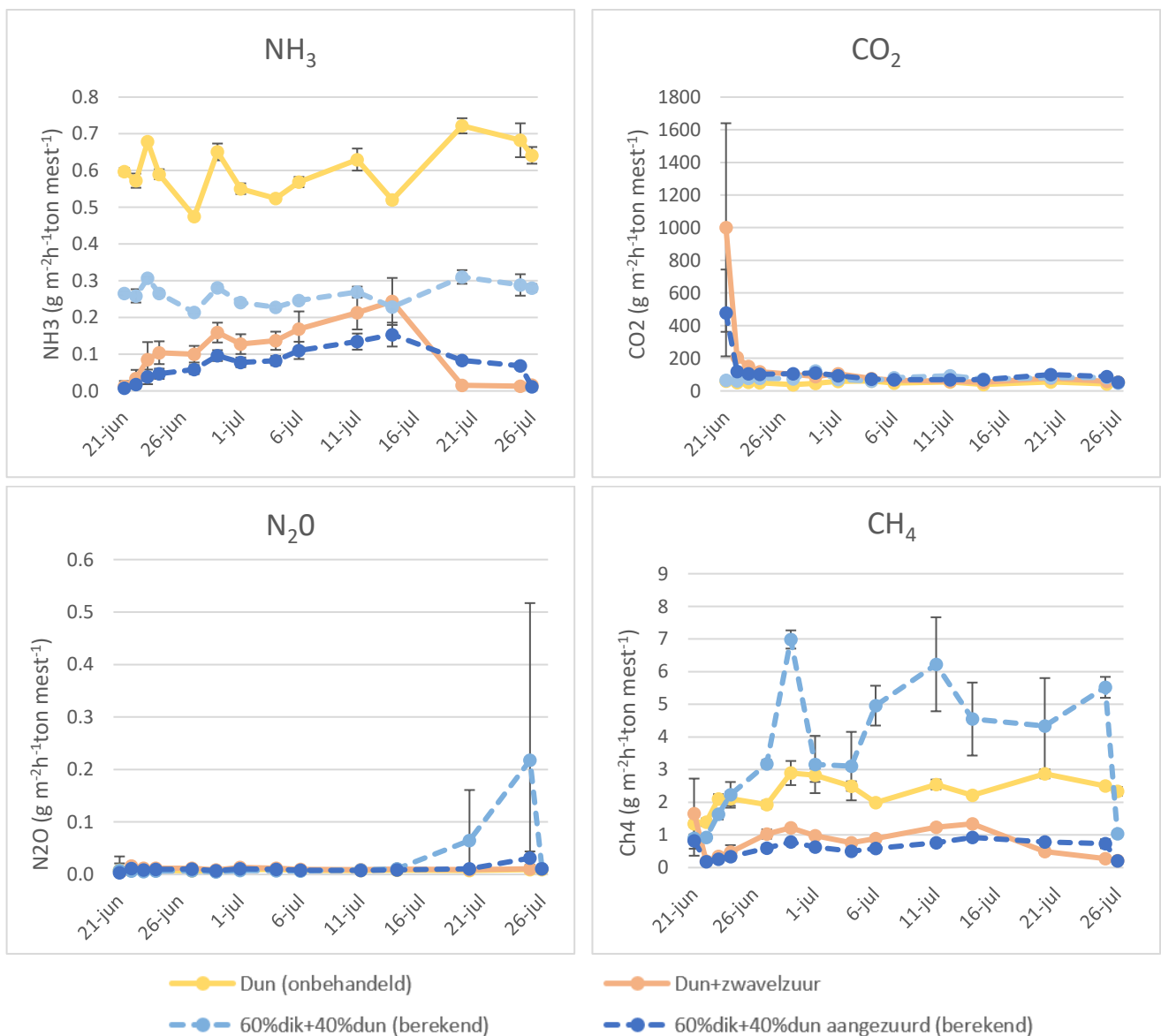
Figuur 7. Cumulatieve emissie van ammoniak en broeikasgassen (CO₂-equivalenten) bij de onbehandelde dikke fractie en bij de behandelingen met zwavelzuur en melasse, waarbij de onbehandelde dikke fractie op 100% is gezet. Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per kolom.

4.3 Aanzuren van de dunne fractie

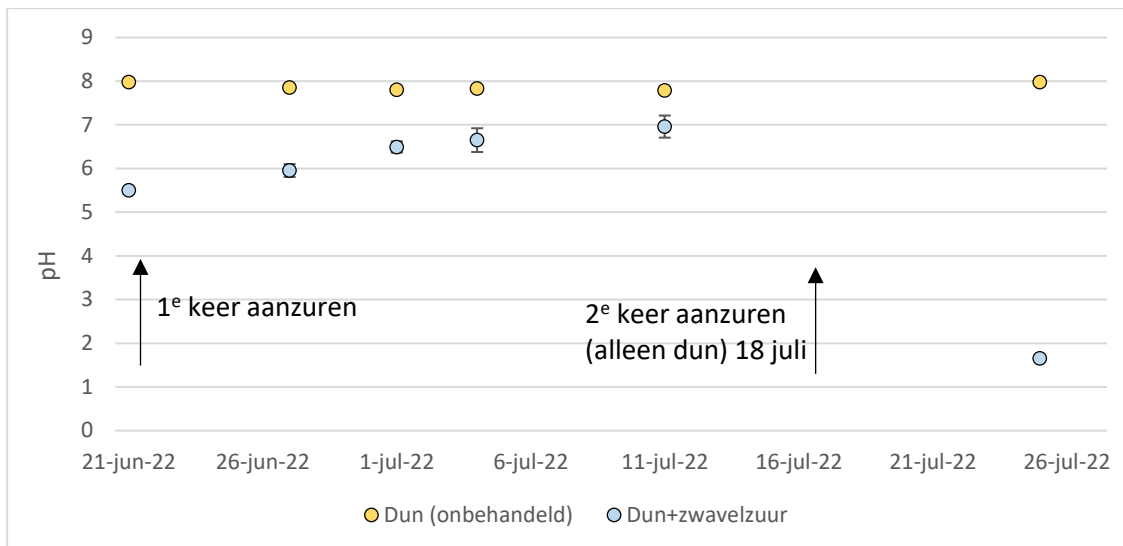
De onbehandelde dunne fractie (gele lijn) emitteerde gedurende de proefperiode rond de 0,6 g NH₃ m⁻²h⁻¹ton⁻¹ (Figuur 8-NH₃). De ammoniakemissie van de met zwavelzuur aangezuurde dunne fractie (oranje lijn) was initieel gedaald tot nul maar steeg gedurende de proefperiode tot 0,25 g m⁻²h⁻¹ton⁻¹ in de vierde week. Na een tweede toevoeging van zwavelzuur nam deze weer af tot nagenoeg nul. Deze stijging en daling van de ammoniakemissie was gevolg van de pH-waarde die steeg van 5,5 naar 7,0 en na de vierde week daalde naar 1,5 na een tweede aanzuring (Figuur 9). De ammoniakemissie uit de aangezuurde dunne fractie was gedurende de hele proefperiode ongeveer 2 tot 6 keer lager dan de emissie uit de onbehandelde dunne fractie. Daardoor was ook de berekende emissie van de onbehandelde dikke fractie en aangezuurde dunne fractie samen genomen (donkerblauwe stippellijn) ongeveer twee tot drie keer lager dan de berekende emissie van de onbehandelde dikke en dunne fractie samen genomen (lichtblauwe stippellijn).

De CO₂-emissie van de onbehandelde dunne fractie was laag en schommelde gedurende de hele proefperiode rond de 50 g m⁻²h⁻¹ton⁻¹, terwijl de berekende emissie van de onbehandelde mestfracties samen genomen rond de 80 g m⁻²h⁻¹ton⁻¹ schommelde (Figuur 8-CO₂). Aanzuren met zwavelzuur leidde echter tot een grote emissiepiek van 1000 g CO₂ m⁻²h⁻¹ton⁻¹ op de eerste dag die binnen enkele dagen daalde tot op het niveau van de onbehandelde dunne

fractie. Deze piek is terug te zien in de berekende emissie van de onbehandelde dikke en aangezuurde dunne fractie. Er was nagenoeg geen emissie van lachgas uit de dunne fractie en aanzuren had hier geen effect op. De methaanemissie van de onbehandelde dunne fractie schommelde gedurende de proefperiode rond de $2,5 \text{ g m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{ton}^{-1}$. Het aanzuren van de dunne fractie reduceerde deze emissie met factor 2 tot 3. Het aanzuren van alleen de dunne mestfractie in de samengestelde behandeling reduceerde de berekende methaanemissie zelfs met factor 4 tot 7 ten opzichte van wanneer beide mestfracties onbehandeld waren. Net als bij het aanzuren van de dikke fractie, bleef de CH_4 -emissie laag na aanzuren. Een latere stijging van de pH had hier geen invloed op.

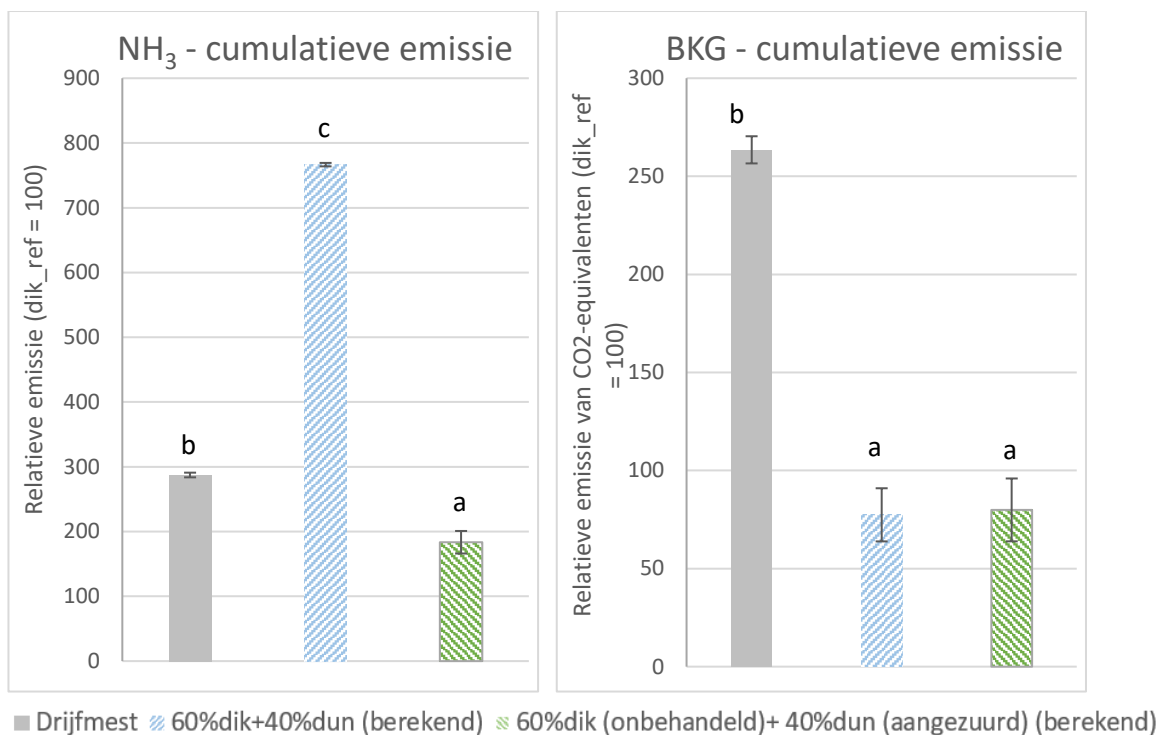


Figuur 8. Emissies van ammoniak en broeikasgassen voor de onbehandelde dunne mestfractie, de met zwavelzuur aangezuurde dunne fractie, de berekende emissie van de onbehandelde dikke en dunne fractie en de berekende emissie van de onbehandelde dikke fractie en aangezuurde dunne fractie; dit gedurende vijf weken en na mixen op de laatste dag (26 juli). Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per meetpunt.



Figuur 9. Ontwikkeling van de pH in onbehandelde en met zwavelzuur aangezuurde dunne mestfractie gedurende vijf weken en na mixen op de laatste dag (26 juli). Behalve de eerste dag, zijn de behandelingen in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per meetpunt. Deze bevinden zich door de kleine waardes vaak achter de markering en zijn daardoor niet zichtbaar.

De cumulatieve emissies van de drijfmest (grijze balk) over de hele proefperiode zijn in Figuur 10 vergeleken met die van de berekende samengestelde emissie van de dik en dunne fracties (verhouding 60:40) zonder (blauwgestreepte balk) en mét (groengestreepte balk) aanzuren van de dunne fractie. Wanneer na scheiding de dunne fractie wordt aangezuurd tot een pH lager dan 5,5 zorgt dit voor een significante daling van de ammoniakemissie tot een waarde die 1,6 keer lager is dan bij drijfmest. Aanzuren na het scheiden had wat betreft de broeikasgassen geen effect ten opzichte van niet-aanzuren.



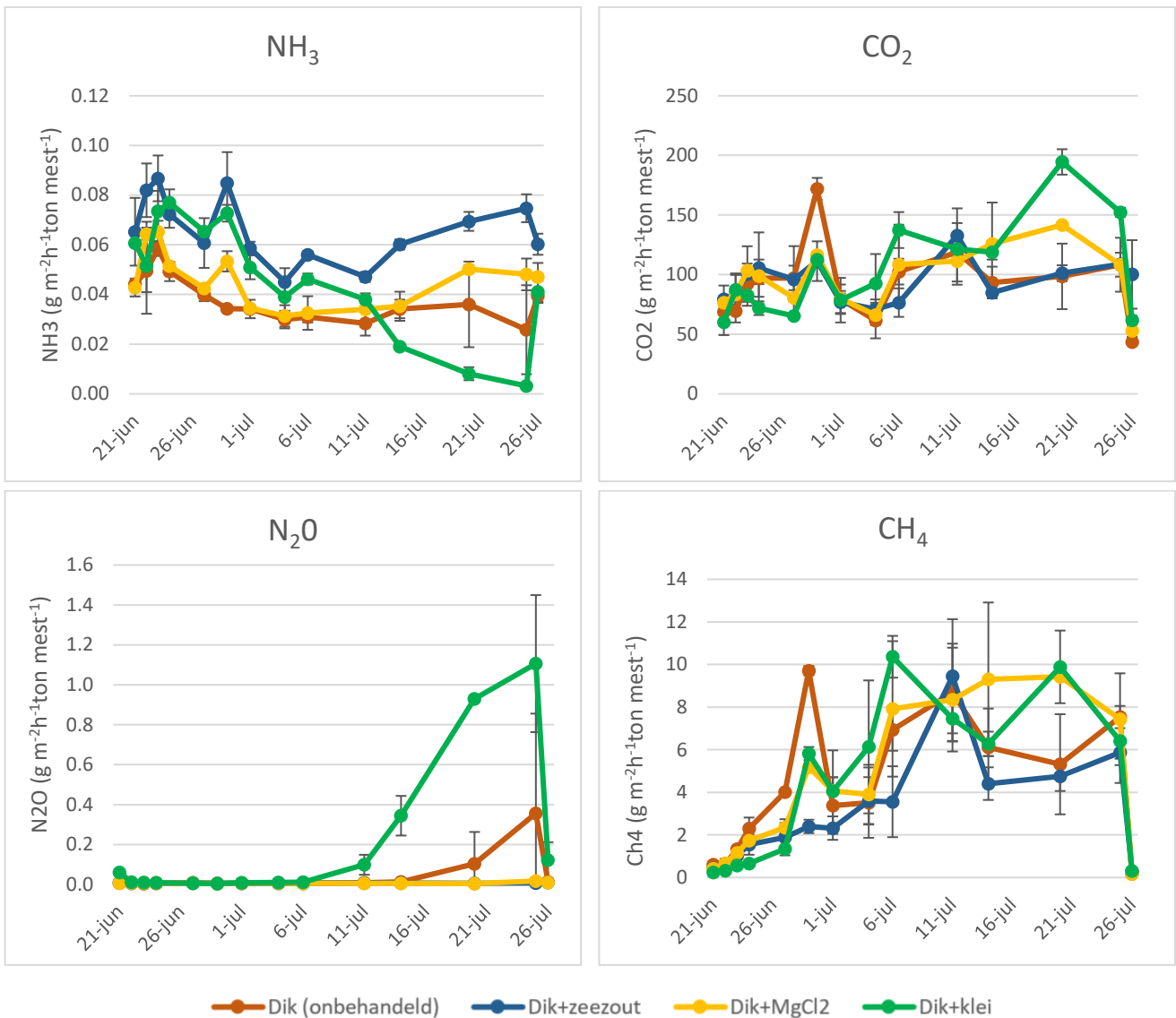
Figuur 10. Cumulatieve emissie van ammoniak en broeikasgassen bij de berekende emissie van de onbehandelde dikke en dunne fractie en de berekende emissie van de onbehandelde dikke fractie en aangezuurde dunne fractie, in vergelijking met de drijfmest (op 100% gezet). Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per kolom.

4.4 Toevoegen van zeezout, MgCl₂ en klei aan dikke fractie

De effecten van het toevoegen van zeezout, MgCl₂ of klei aan de dikke fractie (Figuur 11) waren beperkt. Zeezout had gedurende de proefperiode een licht hogere ammoniakemissie (Figuur 11-NH₃). De ammoniakemissie leek zowel bij de referentie als bij de drie behandelingen in de eerste dagen wat te stijgen en in de weken erna te dalen. Bij de kleibehandeling daalde de ammoniakemissie in de laatste weken, terwijl die bij zeezout en MgCl₂ juist iets toenam. Het mixen op de laatste dag hief deze effecten op.

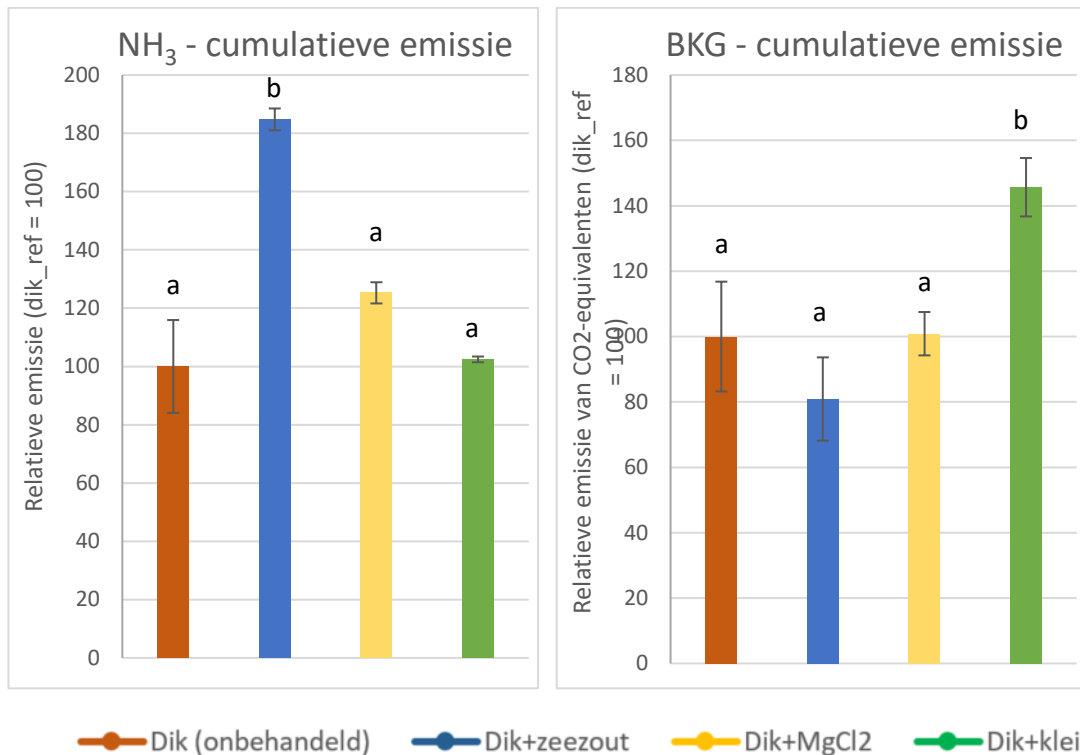
De effecten op broeikasgassen waren over het algemeen niet sterk en erg variabel, afgezien van een opvallend hoge piek in N₂O-emissie bij klei in de laatste twee weken van de proefperiode (Figuur 11-N₂O). Het mixen zorgde voor een sterke daling van de broeikasgasemissies.

Opvallend was dat in de behandeling met klei een korstvorming waargenomen is waarbij de kost redelijk dik was, en de mest in de korst donkerder van kleur was (bruin-zwart) dan de mest eronder (groenig).



Figuur 11. Emissies van ammoniak en broeikasgassen van onbehandelde en met zeezout, MgCl₂ en klei behandelde dikke mestfractie gedurende vijf weken en na mixen op de laatste dag (26 juli). Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per meetpunt.

Ondanks de beperkte verschillen tussen de behandelingen gedurende de proefperiode was de cumulatieve ammoniakemissie significant hoger bij de behandeling met zeezout ten opzichte van de onbehandelde dikke fractie (Figuur 12-NH₃). Het toevoegen van MgCl₂ had geen significant effect. De cumulatieve emissie in CO₂-equivalenten was significant hoger bij de behandeling met klei (Figuur 12-BKG). De effecten waren klein vergeleken met de effecten van het scheiden en aanzuren (zie 4.1, 4.2 en 4.3).



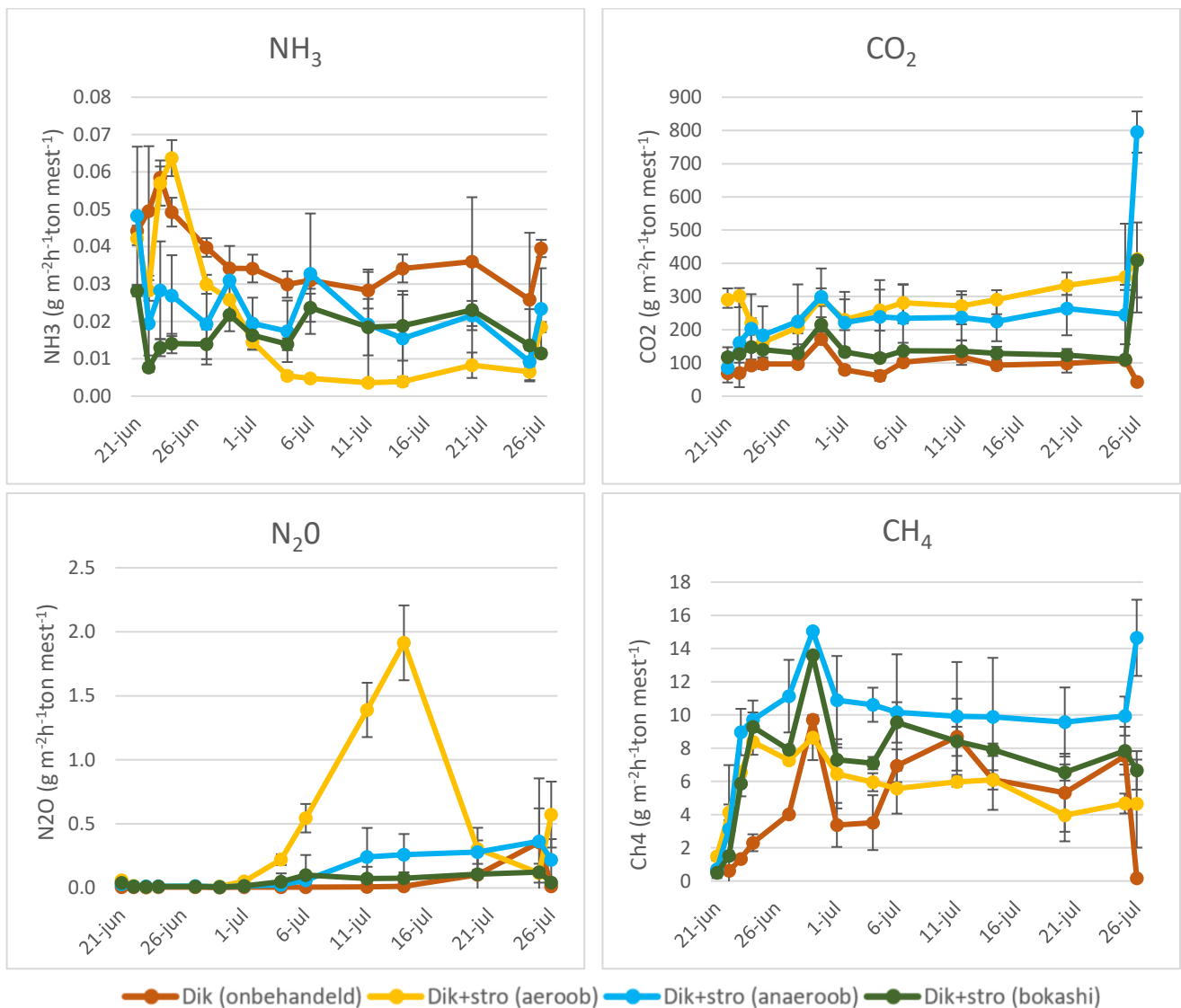
Figuur 12. Cumulatieve emissie van ammoniak en broeikasgassen bij de met zeezout, MgCl₂ en klei behandelde dikke mestfracties, in vergelijking met onbehandelde dikke fractie (referentie op 100%). Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per kolom.

4.5 Stro en afsluiten/bokashi

De ammoniakemissie bij de onbedekte mestbehandelingen met stro daalde direct na de start van de proef (Figuur 13-NH₃). De ammoniakemissie van de niet-afgedekte strobehandeling steeg in de eerste week tot ruim 0,06 g m⁻²h⁻¹ton⁻¹, maar daalde daarna tot minder dan 0,01 g m⁻²h⁻¹ton⁻¹ en was daarmee tot het einde veel lager dan bij de onbehandelde dikke fractie en de afgedekte strobehandelingen. De afgedekte strobehandelingen hadden een stabiel lage ammoniakemissie gedurende de proef. Het mixen aan het einde van de proefperiode had geen sterk effect op ammoniakemissies.

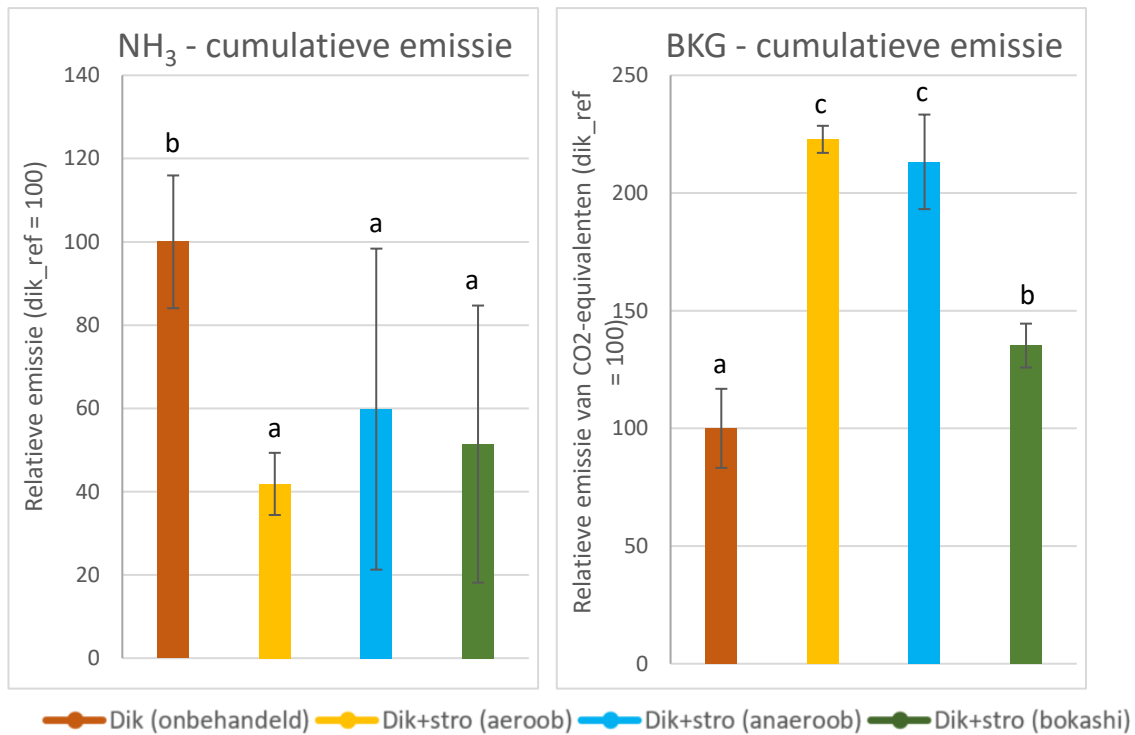
De CO₂-emissie van de onbedekte (aerobe) en afgedekte (anaerobe) strobehandeling zonder bokashi-toevoegmiddelen was gedurende de hele proef 2 tot 3 keer hoger dan de onbehandelde dikke fractie (Figuur 13-CO₂). De CO₂-emissie uit de strobehandeling met bokashi-toevoegmiddelen was meestal ook wat hoger dan de onbehandelde dikke fractie, maar dit verschil was klein. Het mixen aan het einde van de proefperiode zorgde voor een verviervoudiging van de CO₂-emissie in de twee afgedekte strobehandelingen. Net als bij de onbehandelde dikke fractie, was er in de eerste twee weken nauwelijks (<0,1 g m⁻²h⁻¹ton⁻¹) lachgasemissie (Figuur 13-N₂O). Daarna werd met name bij de aerobe strobehandeling een

opvallend sterke toename van N₂O-emissie gemeten, die na de 4^e week weer daalde. In de laatste week was er geen duidelijk verschil in lachgasemissie tussen de behandelingen. De methaanemissie begon voor alle behandelingen op ongeveer nul, maar steeg na de eerste dag bij de drie strobehandelingen sneller dan bij de onbehandelde dikke fractie tot ongeveer 9 g m⁻²h⁻¹ton⁻¹ (Figuur 13-CH₄). De twee afgedekte strobehandelingen bleven gedurende de proefperiode ook hoger dan die van de onbehandelde dikke fractie. Terwijl mixen aan het einde van de periode bij de onbehandelde dikke fractie tot een daling van de CH₄-emissie leidde, had het nauwelijks effect op de aerobe behandeling en de bokashi-behandeling. Bij de anaerobe behandeling (zonder bokashi) leidde mixen juist tot een toename van de methaanemissie.



Figuur 13. Emissies van ammoniak en broeikasgassen van onbehandelde dikke mestfractie en drie met stro behandelde dikke mestfracties gedurende vijf weken en na mixen op de laatste dag (26 juli). Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per meetpunt.

De cumulatieve ammoniakemissie was voor de drie strobehandelingen ongeveer de helft van die van de onbehandelde dikke fractie (Figuur 14-NH₃). Daarbij waren de onderlinge verschillen tussen de drie strobehandelingen niet significant. De cumulatieve emissie van broeikasgassen was voor de drie strobehandelingen significant hoger dan die van de onbehandelde dikke fractie; daarbij was de broeikasgasemissie van de bokashi-behandeling wel significant lager van de andere twee strobehandelingen.



Figuur 14. Cumulatieve emissie van ammoniak en broeikasgassen bij de met stro behandelde dikke mestfracties, in vergelijking met onbehandelde dikke fractie (op 100% gezet). Alle behandelingen zijn in triplo gemeten en de variatie is weergegeven met de foutenbalk (standaarddeviatie) per kolom

5 Discussie en conclusies

5.1 Effecten van scheiden van meststromen op emissies

De resultaten van de proef laten zien dat de gecombineerde emissie van NH_3 uit de gescheiden mestfracties hoger, en die van broeikasgassen lager zijn dan uit drijfmest. Dit lijkt tegenstrijdig met geluiden uit de praktijk die aangeven dat het apart opslaan van de feces en urine tot minder ammoniakemissie zou leiden doordat ureum niet omgezet wordt in NH_4^+ . Zoals uit de wetenschappelijke literatuur echter bekend is, gaat dit proces in alle gevallen in de praktijk door, en kan enkel licht vertraagd worden (zie Hoofdstuk 2). De hoge ammoniakemissie uit de urinefractie kan goed verklaard worden door de hoge concentratie ammoniakale N in de urinefractie. Dit betekent dat bij de opslag en toepassing van de urinefractie de aandacht uit moet gaan naar het voorkomen van vervluchtiging van opgeloste ammonium. Dit kan door bijvoorbeeld door (Bussink and Oenema, 1998; Erisman, 2000; Muck, 1982):

- Betere afsluiting van de opslag
- Meer verdunnen met water
- Lage opslagtemperatuur (dus: vroeg uitrijden in het voorjaar)
- Verlaging van pH

Zonder aanvullende maatregelen om de ammoniakemissie uit de dunne fractie te reduceren heeft het gebruik van een scheidingsvloer geen meerwaarde ten opzichte van een systeem met drijfmest, wanneer enkel gekeken wordt naar effecten op de ammoniakemissie. Voor het reduceren van broeikasgasemissie heeft het gebruik van scheidingsvloeren direct meerwaarde, zoals door (Wattiaux et al., 2019) gevonden werd en in deze proef bevestigd is (Figuur 4).

Wat betreft de vaste mest blijkt uit de literatuur dat omzetting van de organisch gebonden N in NH_4^+ een traag proces is (Monteny and Erisman, 1998; Whitehead and Raistrick, 1993). Hieruit volgt dat de vaste mestopslag geen grote bron van NH_3 zou moeten zijn, wat wordt bevestigd door de resultaten in dit onderzoek (Figuur 3). Voor het reduceren van broeikasgasemissie heeft het gebruik van scheidingsvloeren meerwaarde. Hiermee kan geconcludeerd worden dat de dikke fractie van een scheidingsvloer een goede basis om te gebruiken in de melkveehouderij met doelen rond biodiversiteit en bodemkwaliteit.

5.2 Aanzuren

De incubatieproef laat zien dat er een sterke reductie in ammoniakemissie te behalen is door alleen de dunne fractie aan te zuren (tot een pH van 5,5). Het aanzuren van de dikke fractie leidt ook tot een lagere ammoniakemissie maar door de sterke zuurbuffering van de mest steeg de pH en daarmee ook de ammoniakemissie. Gedurende het experiment als geheel was de ammoniakemissie na aanzuren van de dikke fractie hoger dan de onbehandelde dikke fractie. Dit lijkt, op basis van onze observaties, het gevolg te zijn van veranderende consistentie en verlies

van samenhang in de mest na aanzuren, waardoor er in de opslag een scheiding ontstaat in een vloeibaar deel onderin (met een lage pH), en een vastere deel bovenin (met een hogere pH en dus potentieel meer emissie). Dit verlies aan fysieke samenhang was sterker bij zwavelzuur dan bij melasse, wat deels de tragere stijging in ammoniakemissie bij melasse kan verklaren (Figuur 5-NH₃).

De methaanemissie was na de initiële daling van pH (zowel met zwavelzuur als met melasse) blijvend gereduceerd, ondanks dat de pH vervolgens weer steeg (Figuur 6). Dit geeft aan dat aanzuren aan het begin de methanogenese voor minimaal 5 weken had gestopt. Dit is te verklaren omdat methaanproducerende bacteriën niet snel terugkomen na uitroeien. Opvallend is wel het grote verschil in emissies tussen aanzuren met zwavelzuur of aanzuren met melasse. Toevoegen van melasse gaf een hoge initiële piek in emissies van CO₂ en CH₄, en de CO₂-emissie bleef vervolgens ook hoger dan die bij de behandeling met zwavelzuur, waarschijnlijk door de aanwezigheid van gemakkelijk afbreekbare suikers gecombineerd met een tragere daling van de pH bij de melasse-behandeling.

Zowel bij de dikke als bij de dunne fracties nam de pH over de tijd weer toe na aanzuren (Figuur 6 en Figuur 9). Dit fenomeen is in eerdere studies waargenomen en heeft met de zuurbufferende werking van de organische stof in de mest te maken (Bussink et al., 2014). Het feit dat ook bij de urinefractie deze bufferende werking is gemeten, heeft mogelijk te maken met de hoeveelheid organische stof (Tabel 1) afkomstig van een drijfmest-restant in de opslag bij de veehouder.

Uit de resultaten van deze proef volgt dat het vanuit het oogpunt van ammoniakemissie van belang is om een voor de praktijk geschikte manier te ontwikkelen voor het aanzuren van de dunne fractie, in combinatie met andere manieren om de emissie te beperken zoals in 5.1 genoemd is.

Hoewel het gebruik van zwavelzuur een goedkope en effectieve manier is om urine aan te zuren, zijn er risico's aan verbonden. Naast gezondheidsrisico's voor de gebruiker zijn er praktische bezwaren. Wij namen bij de urinefractie een sterke schuimvorming waar na toevoegen van het zuur, iets dat in de literatuur ook bij (drijf)mest wordt beschreven (Bussink et al., 2014). Ook kan het zwavelgehalte te hoog worden vanwege het risico op sulfaatuitspoeling (Bussink et al., 2012), waardoor niet alle urine uitgereden kan worden. Een mogelijk mildere methode om aan te zuren is met wei (beschikbaar bij boeren die zelf kaas maken), melasse (voor biologisch aanzuren) of met een combinatie van biologische en anorganische aanzuring (Bussink et al., 2014). Hiervoor is verder onderzoek nodig specifiek gericht op het aanzuren van de urinefractie.

5.3 Toevoegen van mineralen

De toevoeging van verschillende mineralen had slechts een beperkt effect op de emissies uit de dikke mestfractie. De behandeling van de dikke fractie met zeezout leidde tot een hogere ammoniakemissie en geen verschil in emissie van broeikasgassen. De behandeling met MgCl₂ leidde in deze proef niet tot minder emissies, terwijl zulke effecten wel beschreven zijn in de literatuur, o.a. bij kippenmest (Zhang and Lau, 2007). Het is onduidelijk waarom er in ons geval

weinig struviet is gevormd, omdat de toegediende hoeveelheid Mg zeer ruim was ten opzichte van de in de mest aanwezige hoeveelheid P. Mogelijk was de pH te laag of was de vorming van NH_4^+ te traag (Hjorth et al., 2010).

Het toevoegen van klei leidde tot meer emissie van broeikasgassen, met name door een verhoogde N_2O -emissie. Desondanks werd duidelijk waargenomen dat de geur van de mest met toegevoegde klei veel minder sterk was. Zoals genoemd zagen we bij klei een sterkere korstvorming, de mest werd ook vaster en lobbiger. Mogelijk heeft dit tegen het eind van het experiment de omstandigheden verbeterd voor zowel nitrificatie als denitrificatie, wat de lachgasvorming kan verklaren (zie Hoofdstuk 2). Opvallend was dat klei de ammoniakemissie in de laatste weken verminderde, mogelijk als gevolg van deze korstvorming en nitrificatie. We concluderen dat het toevoegen van mineralen in beperkte mate invloed had op de processen die emissie van NH_3 en broeikasgassen reguleren.

5.4 Toevoegen van stro/bokashi en mate van afsluiting

Het toevoegen van stro aan de dikke fractie leidde tot lagere ammoniakemissies (zonder verschil tussen de drie behandelingen met stro) en tot hogere broeikasgasemissies (waarbij bokashi lager was dan de twee andere strobehandelingen). De strobehandeling die 'aerob' is genoemd was weliswaar niet afgesloten zoals de 'anaerobe' strobehandeling en de bokashi, maar werd gedurende de incubatie ook niet geroerd of actief belucht. Aan het eind van de proef was er dan ook visueel geen duidelijk verschil tussen de drie strobehandelingen. De niet afgedekte strobehandeling had overigens een wat hogere pH en een groter gewichtsverlies dan de niet afgedekte behandelingen. Daarnaast is uit de verschillen in ammonium-N en organische N aan het einde van de incubatie (tabellen in Bijlage 4) af te leiden dat door het afsluiten van de storrijke mest er meer organische N omgezet is in ammoniakale N dan bij niet afsluiten.

Er was een opvallende emissietoename van N_2O bij de niet-afgedekte strobehandeling, mogelijk veroorzaakt door een grotere indringing van zuurstof en actievere nitrificatie en denitrificatie. Ook opvallend was dat de broeikasgasemissie bij de strobehandeling méé ten opzichte van zónder bokashi-toevoegmiddelen lager was (Figuur 14). In een experiment met keukenafval dat in emmers met en zonder toevoeging van bokashi-toevoegmiddelen was uitgevoerd werd geen verschil gevonden in totale emissie, wel een trend bij N_2O (Hillberg, 2020). Bokashi wordt normaal niet van mest, maar van vers organisch materiaal gemaakt, en er wordt gerekend met 8 tot 12 weken voor de fermentatie, dus ongeveer twee keer de lengte van ons experiment. In ons geval was zoals gezegd na 5 weken geen visueel verschil in de mest tussen de drie stro-behandelingen. Mogelijk was de incubatie te kort voor een volledige fermentatie, of was de hoeveelheid vers organisch materiaal niet groot genoeg in deze mest gemengd met 5% stro.

5.5 Effect van mixen

Omdat er in deze proef direct na het mixen is gemeten aan het einde van het experiment, en niet tijdens de dagen erna, geven de metingen een in de tijd beperkt beeld en zijn vooral indicatief.

Het mixen van de mest leidde bij drijfmest tot iets hogere ammoniakemissie, een indicatie dat de korst doorbroken werd. Daarnaast had mixen voor de drijfmest en de dikke fractie een sterk reducerend effect op de emissies van CO₂ en CH₄. De daling van methaanemissie kan verklaard worden doordat er (tijdelijk) meer zuurstof beschikbaar kwam. Voor CO₂ is een daling niet voor de hand liggend en kan met deze dataset niet verklaard worden.

Hoewel klei de ammoniakemissie tijdens opslag leek te reduceren, hief het mixen op de laatste dag deze effecten op omdat de gevormde korst (zie 5.3) doorbroken werd. Mixen had ook bij de met stro gemengde mest een verhogend effect op de ammoniakemissie, maar de gemeten piek was in de range van de variatie tijdens de incubatieperiode. Het weghalen van de afdekking en het mixen gaf in beide afgedekte behandelingen (stro-anaeroob en bokashi) een piek in CO₂. Een langere meetperiode na het mixen had meer informatie gegeven over de reden van deze piek; dit zou op een verhoogde mineralisatie van labiele organische stof als gevolg van de zuurstoftoevoer bij het mixen kunnen duiden, maar ook op een verschuiving in het evenwicht tussen gasvormige CO₂ en opgeloste CO₃²⁻ + H⁺ en HCO₃⁻.

Wanneer tijdens de incubatieperiode ontmenging van de vaste en vloeibare fase plaatsvindt, lijkt uit onze resultaten dat dit ook effect heeft op de pH van het emitterend oppervlak (zie 5.2), en dus ook op de emissies. Dit lijkt ook een verklaring te zijn voor sommige gemeten effecten na mixen van de mest.

Deze proef laat zien dat mixen bij de verschillende behandelingen en gemeten gassen verschillende uitwerkingen heeft, maar specifiekere metingen over een langere periode gericht op het effect van mixen zouden meer inzicht geven in de achterliggende mechanismen.

5.6 Reduceren emissies versus inpassing in bedrijfsvoering

Deze proef laat duidelijk zien dat de dikke fractie ten opzichte van drijfmest een emissiearm product is, en dat verder verwerken of opmengen om emissies verder te beperken niet nodig is. Opmengen met stro wordt in de praktijk gedaan om een stapelbaar en hanteerbaar product te krijgen, en dit verhoogt de waarde van de mest richting bodemkwaliteit en bemesting van weidevogelgraslanden. Wel had stro toevoegen een verhoogde broeikasgasemissie tot gevolg, hoewel deze nog steeds onder het niveau van drijfmest was. Het stapelbaar maken van de mest is een belangrijk aspect in de bedrijfsvoering, evenals het willen beperken van strogebruik in verband met kosten. Twee melkveehouders met een Zeraflex-vloer zijn om die reden begonnen met het verder indikken van de dikke fractie door deze mechanisch te scheiden.

Het mengen van de dikke fractie met klei, MgCl₂, zuur of zout heeft weinig effect op de al lage emissies. Door deze toevoegingen wordt de stapelbaarheid ook niet verbeterd, al wordt door klei de mest wel lobbiger. Het mengen van deze toevoegingen in de mest is technisch een uitdaging, hoewel het voor stro en bokashi-additieven al wordt gedaan. Al met al lijkt voor de praktijk de meerwaarde van deze mengbehandelingen daarom beperkt te zijn. De effecten op de bodemkwaliteit worden nog onderzocht in een lopend veldonderzoek, waarvan de resultaten in 2024 verwacht worden.

Een belangrijk punt van aandacht is het werken aan een vermindering van de ammoniakemissie die van de urinefractie vrijkomt. In 5.1 zijn een aantal mogelijkheden genoemd, die gecombineerd kunnen en wellicht moeten worden. Enkel de opslag beter afsluiten zal bijvoorbeeld waarschijnlijk niet kunnen voorkomen dat er bij uitrijden alsnog veel emissie plaatsvindt. Dit kan voorkomen worden door de urine verder te verdunnen en emissiearm en vroeg in het seizoen uit te rijden. Beide aspecten hebben echter beperkingen, zoals de kosten van extra water vervoeren en uitrijden terwijl het product al vloeibaar genoeg is, en het gevaar van een lage N-benutting door het gras als er tijdens koud en weinig groeizaam weer bemest wordt. Een bepaalde mate van aanzuren lijkt daarom een eenvoudige manier voor reductie van de emissies bij opslag en uitrijden. De vloeibare fractie kan goed geroerd en gemengd worden. Bovendien is de zuurgraad eenvoudig te controleren (pH-meter), en er kan zelfs op gestuurd worden omdat ammoniakemissie rechtstreeks van de pH afhangt. Een belangrijk aandachtspunt is de wijze van aanzuren (zie ook 5.2). Om veiligheidsredenen en vanwege SKAL-eisen voor biologische boeren zou biologisch aanzuren (bijvoorbeeld met melasse) een goed alternatief zijn, maar of en onder welke omstandigheden dat in een urinefractie werkt moet nog onderzocht worden.

Er lijkt bij veel behandelingen een trade-off te zijn tussen de emissies van NH_3 en broeikasgassen, namelijk dat de een stijgt als de ander daalt en andersom. Terwijl het reduceren van broeikasgasemissies voor ieder bedrijf een opgave is, zullen melkveebedrijven dicht bij Natura2000-gebieden nog meer met NH_3 te maken hebben. Het is daarom van belang de keuze voor maatregelen in bedrijfscontext af te wegen.

5.7 Conclusies

- Het scheiden van mest en urine met een scheidingsvloer levert een dikke fractie op die minder dan drijfmest emitteerde zowel qua NH_3 (factor 0,3) als qua broeikasgassen (CO_2 -equivalenten; factor 0,4), en een dunne fractie die veel meer NH_3 (factor 6), maar minder broeikasgassen (factor 0,2) emitteerde.
- In de praktijk wordt de dikke fractie meestal met stro gemengd voor de stapelbaarheid en strooikbaarheid. Daarnaast zijn in de proef andere toevoegingen getest op effecten op de emissies.
 - Uit de proef blijkt dat stro toevoegen (aeroob of anaeroob en zonder of met bokashi-toevoegmiddelen) de ammoniakemissie van de dikke fractie verder verlaagt maar de broeikasgasemissie verhoogt; de emissies bleven wel lager dan uit drijfmest. Het toevoegen van bokashi-middelen had in deze proef geen extra effect op de ammoniakemissie, maar reduceerde de broeikasgasemissie in vergelijking met enkel stro.
 - Het toevoegen van klei, zeezout of magnesiumchloride had beperkt effect op de emissies. Klei leek wel de samenhang van de mest te verbeteren en deze behandeling had opvallend weinig mestgeur.

- Aanzuren van de dikke fractie met zwavelzuur en melasse had slechts kortstondig een beperkend effect op de ammoniakemissie. Over het experiment als geheel had aanzuren met zwavelzuur zelfs een beperkt *verhogend* effect op de ammoniakemissie, en biologisch aanzuren met melasse had geen netto effect. Dit resultaat wordt verklaard door het effect van aanzuren op de consistentie van de mest: de mest verloor structuur en samenhang, waardoor ontmenging plaatsvond. Hiermee werd het emitterend oppervlak steeds vaster en minder zuur, na verloop van tijd bovenin zelfs met een hoger pH dan de onbehandelde dikke fractie. Menggen van de aangezuurde dikke fractie na vijf weken had een verlagend effect op de pH en op de ammoniakemissie.
- Aanzuren van de dunne fractie met zwavelzuur reduceerde de ammoniakemissie met een factor 6 (ten opzichte van niet-aangezuurde dunne fractie), tot het niveau van drijfmest, en had geen effect op de totale broeikasgasemissies.
- De gecombineerde emissies van onbehandelde dikke en dunne fracties in de verhouding 60% - 40% (wat overeenkomt met de hoeveelheden bij een stalsysteem zonder scheidingsvloer) waren voor ammoniak 2,7 keer hoger dan 100% drijfmest en voor broeikasgassen 0,3 keer de hoeveelheid uit drijfmest.
- Wanneer de mest met stro werd vermengd en de dunne fractie werd aangezuurd, dalde de gecombineerde ammoniakemissie tot 0,5 keer de hoeveelheid uit drijfmest en was de broeikasgasemissie 0,6 keer die van drijfmest.

Voor de praktijk betekenen deze resultaten dat het scheiden van de feces en urine met een scheidingsvloer in de basis een emissiearme dikke fractie oplevert. Na opmenging met stro of verdere mechanische mestscheiding is deze stapelbaar, strooibaar en inzetbaar als organischestof-rijke meststof. Het toevoegen van de verschillende middelen leverde in deze proef geen verdere emissiereductie van de dikke fractie op. Vanuit het oogpunt van ammoniakemissie zijn voor de dunne fractie verdere maatregelen noodzakelijk dan enkel scheiden. Een goede scheiding aan de bron maakt het apart behandelen van de dunne fractie mogelijk om gericht de NH₃-emissie te verlagen. Aanzuren (pH < 5,5) is hiervoor zeer effectief. Verder onderzoek is nodig naar veilige en praktische wijzen van aanzuren, en naar andere maatregelen bij opslag en aanwending.

De beschikbaarheid over twee qua samenstelling verschillende meststromen op een melkveebedrijf brengt technische uitdagingen met zich mee, maar is ook een kans voor het beter benutten van mineralen en tegelijkertijd werken aan maatschappelijk relevante ecosysteemdiensten.

Referenties

- Aguerre, M.J., Wattiaux, M.A., Powell, J.M., 2012. Emissions of ammonia, nitrous oxide, methane, and carbon dioxide during storage of dairy cow manure as affected by dietary forage-to-concentrate ratio and crust formation. *Journal of Dairy Science* 95, 7409–7416. <https://doi.org/10.3168/jds.2012-5340>
- Amon, B., Amon, Th., Boxberger, J., Alt, Ch., 2001. Emissions of NH₃, N₂O and CH₄ from dairy cows housed in a farmyard manure tying stall (housing, manure storage, manure spreading). *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 60, 103–113. <https://doi.org/10.1023/A:1012649028772>
- Bussink, D.W., Oenema, O., 1998. Ammonia volatilization from dairy farming systems in temperate areas: a review. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 51, 19–33. <https://doi.org/10.1023/A:1009747109538>
- Bussink, D.W., van Rotterdam-Los, A.M.D., Vermeij, I., van Dooren, H.J.C., Bokma, S., Ouwerkerk, G.J., Van der Draai, H., Wenzl, W., 2014. Reducing NH₃ emissions from cattle slurry by (biological) acidification: experimental proof and practical feasibility (No. 1422.N.12). Nutrient Management Institute, Wageningen.
- Bussink, D.W., van Rotterdam-Los, A.M.D., Wenzl, W., 2012. Potential of biologically acidifying cattle slurry to reduce NH₃-emissions (No. 1422.N11). Nutrient Management Institute, Wageningen.
- Chadwick, D., Sommer, S., Thorman, R., Fangueiro, D., Cardenas, L., Amon, B., Misselbrook, T., 2011. Manure management: Implications for greenhouse gas emissions. *Animal Feed Science and Technology* 166–167, 514–531. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2011.04.036>
- Dai, X., Karring, H., 2014. A Determination and Comparison of Urease Activity in Feces and Fresh Manure from Pig and Cattle in Relation to Ammonia Production and pH Changes. *PLoS ONE* 9, e110402. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0110402>
- De Boer, H.C., Wiersma, M., 2021. Thermophilic composting of the pack can reduce nitrogen loss from compost-bedded dairy barns. *Biosystems Engineering* 210, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2021.07.015>
- Deru, J.G.C., Bloem, J., De Goede, R.G.M., Brussaard, L., Van Eekeren, N., 2023. Effects of organic and inorganic fertilizers on soil properties related to the regeneration of ecosystem services in peat grasslands. Under review for publication in *Applied Soil Ecology*.
- Deru, J.G.C., Hensen, A., van Dinther, D., Frumau, A., van den Bulk, P., Antonissen, H., 2018. Oriënterende ammoniak- en methaanmetingen in de Kwatrijnstal (Rapport 2018-021 LbD). Louis Bolk Instituut, Bunnik.
- Deru, J.G.C., Van Eekeren, N., Lenssinck, F., 2016. Mest voor weidevogelgebieden in veenweiden. *V-focus april*, p. 28-30.
- Erisman, J.W., 2000. *De vliegende geest: ammoniak uit de landbouw en de gevolgen voor de natuur*. BetaText Bergen.
- Erisman, J.W., Vries, W. de, Donk, E. van, Reumer, J., Broek, J. van den, Smit, A., Kerklaan, J., Schayck, P. van, 2021. *Stikstof: de sluipende effecten op natuur en gezondheid*. Uitgeverij Lias, Amsterdam.
- Fillingham, M.A., VanderZaag, A.C., Burt, S., Baldé, H., Ngwabie, N.M., Smith, W., Hakami, A., Wagner-Riddle, C., Bittman, S., MacDonald, D., 2017. Greenhouse gas and ammonia emissions from production of compost bedding on a dairy farm. *Waste Management* 70, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.09.013>
- Finzi, A., Riva, E., Bicoku, A., Guido, V., Shallari, S., Provolo, G., 2019. Comparison of techniques for ammonia emission mitigation during storage of livestock manure and assessment of their effect in the management chain. *Journal of Agricultural Engineering* 50, 12–19. <https://doi.org/10.4081/jae.2019.881>
- Frost, J.P., Stevens, R.J., Laughlin, R.J., 1990. Effect of separation and acidification of cattle slurry on ammonia volatilization and on the efficiency of slurry nitrogen for herbage production. *The Journal of Agricultural Science* 115, 49–56. <https://doi.org/10.1017/S0021859600073901>

- Galama, P., 2022. Dairy Campus sluit metingen succesvol koetoilet af [WWW Document]. WUR. URL <https://www.wur.nl/nl/nieuws/dairy-campus-sluit-metingen-succesvol-koetoilet-af.htm> (accessed 12.19.22).
- Galama, P., 2021a. Doorlaatbare tegelvloer in bedrijfsverband [WWW Document]. verantwoordveehouderij.nl. URL <https://www.zuivelnlprojecten.nl/nl/zuivelnl-projecten/show/doorlaatbare-tegelvloer-in-bedrijfsverband.htm> (accessed 12.10.22).
- Galama, P., 2021b. Wisselende effecten bij mestscheiden aan de bron [WWW Document]. WUR. URL <https://www.wur.nl/nl/nieuws/Wisselende-effecten-bij-mestscheiden-aan-de-bron.htm> (accessed 10.28.21).
- Hillberg, K., 2020. Bokashi – kitchen waste treatment without greenhouse gas emissions? Swedish University of Agricultural Sciences - Department of Soil and Environment, Uppsala.
- Hjorth, M., Christensen, K.V., Christensen, M.L., Sommer, S.G., 2010. Solid—liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review. *Agron. Sustainable Dev.* 30, 153–180. <https://doi.org/10.1051/agro/2009010>
- Holly, M.A., Larson, R.A., Powell, J.M., Ruark, M.D., Aguirre-Villegas, H., 2017. Greenhouse gas and ammonia emissions from digested and separated dairy manure during storage and after land application. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 239, 410–419. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2017.02.007>
- Kupper, T., Häni, C., Neftel, A., Kincaid, C., Bühler, M., Amon, B., VanderZaag, A., 2020. Ammonia and greenhouse gas emissions from slurry storage - A review. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 300, 106963. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106963>
- Lee, J.E., Rahman, M.M., Ra, C.S., 2009. Dose effects of Mg and PO₄ sources on the composting of swine manure. *Journal of Hazardous Materials* 169, 801–807. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.026>
- Monteny, G.-J., Bannink, A., Chadwick, D., 2006. Greenhouse gas abatement strategies for animal husbandry. *Agriculture, Ecosystems & Environment, Mitigation of Greenhouse Gas Emissions from Livestock Production* 112, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2005.08.015>
- Monteny, G.J., Erisman, J.W., 1998. Ammonia emission from dairy cow buildings: a review of measurement techniques, influencing factors and possibilities for reduction. *Neth. J. Agric. Sci.* 225–247.
- Montes, F., Meinen, R., Dell, C., Rotz, A., Hristov, A.N., Oh, J., Waghorn, G., Gerber, P.J., Henderson, B., Makkar, H.P.S., Dijkstra, J., 2013. SPECIAL TOPICS — Mitigation of methane and nitrous oxide emissions from animal operations: II. A review of manure management mitigation options1. *Journal of Animal Science* 91, 5070–5094. <https://doi.org/10.2527/jas.2013-6584>
- Muck, R.E., 1982. Urease Activity in Bovine Feces. *Journal of Dairy Science* 65, 7.
- Onrust, J., Piersma, T., 2017. The Hungry Worm Feeds the Bird. *Ardea* 105, 153–161. <https://doi.org/10.5253/arde.v105i2.a4>
- Owen, J.J., Silver, W.L., 2015. Greenhouse gas emissions from dairy manure management: a review of field-based studies. *Global Change Biology* 21, 550–565. <https://doi.org/10.1111/gcb.12687>
- Petersen, S.O., Andersen, A.J., Eriksen, J., 2012. Effects of Cattle Slurry Acidification on Ammonia and Methane Evolution during Storage. *Journal of Environmental Quality* 41, 88–94. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0184>
- Pratt, C., Redding, M., Hill, J., Brown, G., Westermann, M., 2016. Clays Can Decrease Gaseous Nutrient Losses from Soil-Applied Livestock Manures. *Journal of Environmental Quality* 45, 638–645. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.11.0569>
- Vaddella, V.K., Ndegwa, P.M., Joo, H.S., Ullman, J.L., 2010. Impact of Separating Dairy Cattle Excretions on Ammonia Emissions. *Journal of Environmental Quality* 39, 1807–1812. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0266>
- Van Agtmaal, M., Deru, J., Pijlman, J., van Uffelen, R., Lenssinck, F., 2020. Kleibagger als bodemverbeteraar. Veenverrijking met klei voor vermindering bodemdaling en CO₂ emissie in de veenweiden. *Bodem* 2, p. 18–20.

- Vickery, J.A., Tallowin, J.R., Feber, R.E., Asteraki, E.J., Atkinson, P.W., Fuller, R.J., Brown, V.K., 2001. The management of lowland neutral grasslands in Britain: Effects of agricultural practices on birds and their food resources. *J. Appl. Ecol.* 38, 647–664.
- Wattiaux, M.A., Uddin, M.E., Letelier, P., Jackson, R.D., Larson, R.A., 2019. Emission and mitigation of greenhouse gases from dairy farms: The cow, the manure, and the field. *Applied Animal Science* 35, 238–254. <https://doi.org/10.15232/aas.2018-01803>
- Whitehead, D.C., Raistrick, N., 1993. Nitrogen in the excreta of dairy cattle: changes during short-term storage. *The Journal of Agricultural Science* 121, 73. <https://doi.org/10.1017/S0021859600076814>
- Zhang, W., Lau, A., 2007. Reducing ammonia emission from poultry manure composting via struvite formation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 82, 598–602. <https://doi.org/10.1002/jctb.1701>

Bijlagen

Bijlage 1: Technische specificaties Innova 1512



INNOVA Multi Gas Monitoring Instruments

Highly Accurate, Reliable, Stable, Quantitative, and Remotely Controllable Gas Monitoring System

INNOVA 1512

- Selectively measures a wide range of gases/vapors
- Linear response over a wide dynamic range
- Stable and Reliable: ensuring a maximum of only two calibrations a year
- User-friendly: easy calibration, configuration, and viewing/analyzing of data via PC
- Accurate: compensates for temperature and pressure fluctuations, water vapor interference, and interference from other known gases
- Extremely low-volume flushing possible
- Operates immediately: virtually no warm-up time necessary
- Remote control capability via TCP/IP network interface protocol
- Expandable up to 24 locations with INNOVA 1409 Multipoint Sampler: the Gas Monitor can operate as the system controller for full standalone operation



The Photoacoustic Gas Monitor INNOVA 1512 is a highly accurate, reliable, and stable quantitative gas monitoring system. Its measurement system, based on the photoacoustic infrared detection method, is capable of measuring almost any gas that absorbs infrared light.

Gas selectivity is achieved through the use of optical filters. By installing up to five filters, the 1512 can measure the concentration of up to five component gases and water vapor in any air sample. The detection limit is gas-dependent, but is typically in the ppb region. Accuracy of these measurements is ensured by the 1512's ability to compensate for temperature and pressure fluctuations, water vapor interference, and interference from other gases known to be present. Reliability of measurement results can be ensured by regular self tests. This measurement system requires no consumables and very little regular maintenance. For

most applications, recalibration is only necessary one to two times a year.

The monitoring system is easily operated through either the front panel, with its push-buttons and display providing short explanatory texts, or through the PC software. Both interfaces allow the user to configure the monitor, start a measurement sequence, and view the resulting concentration values of specific gases.

The monitor is equipped with standard interfaces: USB, Ethernet, and RS232. These enable the monitor to be integrated into automated process systems.

The 1512 has a built-in pump system that allows samples to be drawn from up to 50 meters away.

Application areas:

- Occupational Health and Safety measurements – of possible production or accumulation of toxic/ carcinogenic substances in working areas
- Monitoring of anesthetic agents in hospitals
- Emission monitoring of greenhouse gases from agricultural production
- Emission monitoring of exhaust from chemical processes
- Indoor Air Quality (IAQ) measurements
- Ventilation and air exchange using tracer gas

Selectivity

The gas selectivity of the 1512 is determined by the optical filters installed in its filter wheel. Because water is nearly always present in ambient air and absorbs infrared light at most wavelengths, it contributes to the total acoustic signal in the analysis cell. Therefore, the monitor is permanently fitted with a special filter that measures water vapor and enables the 1512 to compensate for water vapor interference. By selecting different filters, this technique can also be used to cross-compensate for known interferent gases.

Calibration

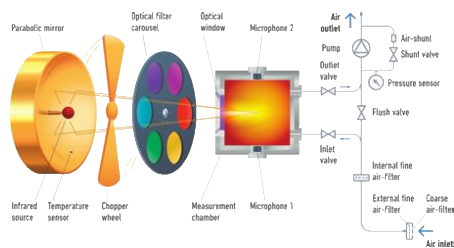
After the relevant optical filters are installed, the monitor must be calibrated. This is achieved through easy-to-use menu driven instructions. Thanks to its high stability, calibration of the 1512 is seldom necessary more than once a year. Calibration is performed using either the Calibration Software BZ7002 or directly from the 1512 front panel.

Operation

The 1512 monitoring system is easy to operate using either the application software LumaSoft™ Gas 7820 or 7880 or by using the front panel push-keys (which can be locked and accessed at three levels using passwords). The monitor can be operated as both an online and offline instrument (i.e. standalone operation). Using these user-interfaces with their logical division of information, everything that needs to be defined is achieved prior to starting the monitoring task.

Configuring the Monitor

The Set-up option enables all the parameters necessary to complete the monitoring task to be defined. This includes setting the Sample Integration Times (S.I.T.) option, which enables measurement results to be weighted - sensitivity against speed. When used as a system controller for multipoint monitoring, the same menu enables the setup of the INNOVA 1409's multipoint sampling tasks.



Measurement Cycle

1. The pump draws air from the sampling point through the air filter to flush out the "old" air in the measurement system and replace it with a "new" air sample. The pressure sensor is used to check that the pump sequence is elapsed successfully and to measure the actual air pressure.
2. The "new" air sample is hermetically sealed in the analysis cell by closing the inlet and outlet valves.
3. Light from an infrared light source is reflected off a mirror, passed through a mechanical chopper, which pulsates it, and then through one of the optical filters in the filter wheel.

4. The gas being monitored selectively absorbs the light transmitted by the optical filter. Because the light is pulsating, the gas temperature increases and decreases, causing an equivalent increase and decrease in the pressure of the gas (an acoustic signal) in the closed cell.
5. Two microphones mounted in the cell wall measure this acoustic signal, which is directly proportional to the concentration of the monitored gas present in the cell.
6. The filter wheel turns so that light is transmitted through the next optical filter, and the new signal is measured. The number of times this step is repeated is dependent on the number of gases being measured.
7. The response time is approximately 13 seconds for one gas or water vapor, or approximately 26 seconds if five gases and water vapor are measured.

Starting Measurements

Once the set-up parameters have been defined, measurements can be started immediately or later using a delayed start time. Once started, the monitoring task continues until it is stopped either manually or by using a defined stop time.

Alarms

Two Alarm trigger levels, which provide high alarm limits for each measured gas, can be defined. These can also be linked to audible alarms using the relay outputs. In addition, the application software LumaSoft™ Gas 7820 or 7880 allows four alarm levels to be displayed.

Online Measurement Results

Using one or more of the monitor's standard interfaces, measurement results are transferred directly to a PC. Here they can be displayed on screen as real-time values in tables and graphs (see Fig. 1) or integrated into the process system.

In the 7820/7880 software, the graphs can be configured to display only the desired gases, defined concentration ranges, and results from statistical analyses. Also, when using the 7880 software, all measurement data is stored in user-defined SQL Server 2014 database.

Offline Measurement Results

Gas measurement result data is displayed on the 1512's screen (display memory) as soon as it is available, and is constantly updated. During a task, the 1512 performs running statistical analyses of the measured gas concentrations, calculating a variety of values for each monitored gas.

This data (in Display Memory) can be copied to the Background Memory, which is a non-volatile storage area. The internal memory stores the measurement readings on a gas per gas basis, but also across the sampling channels when applicable.

Data stored in Background Memory can be recalled to Display Memory. From this memory, data can be uploaded to the BZ7003 Offline Software in either excel or text file format or alternatively printed out on a standard printer.

Reliability

Reliability can be ensured by a series of self tests performed by the monitor. The self tests check software, data integrity, and the 1512's components to ensure that they function properly. If a fault is found, it is reported in the measurement results, so that the integrity of the results can be ensured.

If the power supply fails, the 1512 will automatically start up again when power is restored. Measurement data stored in the monitor's memory is not affected by power loss.

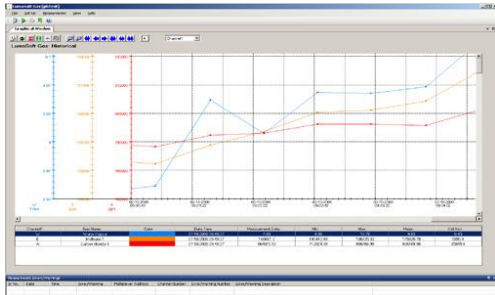


Fig. 1: The graphical window shows up to seven graphs. The user selects the data plotted, the scaling, and the style and color of the lines and background to build the graphical window.

Maintenance

The only maintenance tasks necessary are calibration and replacement of the air filter. Both tasks are easily performed. The frequency for changing the air filter depends on the individual applications.

Multiple Point Monitoring

The INNOVA 1512 can be integrated with the INNOVA 1409 Multipoint Sampler to form a monitoring system expandable to up to 24 channels sampled sequentially. The user can decide upon a full standalone operation (the gas monitor is the system controller) or a remote controlled operation from a PC with the LumaSoft 7880 for online monitoring.

Remote Control Option

LumaSense Technologies offers remote control capability through the user's local area network using the LumaSoft™ Gas Single Point 7820 or Multi Point 7880 software. Online access to the measurement data is available via a built in OPC server (alternatively via Microsoft Excel).

Optional Analog/Relay Interface Module UA1374

The functions of the 1512 can be expanded through the additional Analog/Relay Module UA1374.

For each gas, barometric pressure and chamber temperature, the following outputs are available:

- 0 ... 20 mA, 4 ... 20 mA
- 0 ... 10 V (0 ... 5 V with loss of dynamic range)

| | |
|--------------------|--|
| Accuracy: | Zero Drift: $\pm 0.25\%$ |
| Voltage Output: | $\pm 1.5\%$ of full scale |
| Current Output: | $\pm 0.5\%$ of full scale |
| Resolution: | 16 bit (0 ... 20 mA and 0 ... 10 V) |
| Measurement Range: | Range and zero-point are scalable in the software. Maximum load resistance on current output is 800 Ω . Minimum load resistance for the voltage output is 1000 Ω . |

The analog outputs are galvanically isolated from the rest of the analyser, but NOT from each other.

With the Analog/Relay Interface Module, 12 alarm relays can be configured: either as two alarm levels for each gas (plus water) on any active sampling channel, or as alarm relays for selective channels on any monitored gas. Furthermore, two alarm relays are available for warning/error messages and for system watchdog function. Max 25 V DC, Max 100 mA.

Ordering Information

Photoacoustic Gas Monitor - Innova 1512

Optical filters necessary for the user's monitoring task can be ordered together with the 1512, and installed by LumaSense Technologies. The 1512 is then delivered zero-point and humidity interference calibrated.

Includes the Following Accessories

| | |
|--------------------|---|
| AT2177 | 4m PTFE tubing |
| DS0759 | Particle filter |
| VF0102 | Fuse |
| BR6022 | Set-up tree |
| Mains Cable | |
| AS0001 | USB cable |
| BZ7002 | Calibration Software |
| BZ7003 | Offline Software |
| 7820 | LumaSoft Gas Single Point monitoring software |

Instruction Manual (USB flash drive)

Optional Accessories

The 1512 can be span-calibrated for certain gases – contact your local LumaSense Technologies representative for details of the gases for which this can be done.

27 Optical Filters UA0968 – UA0989

| |
|--------|
| UA0936 |
| UA6008 |
| UA6009 |
| UA6010 |
| UA6016 |

Calibrations

| | |
|--------|-----------------------|
| UA0181 | Automated Calibration |
| UA0182 | Complex Calibration |
| UA0183 | Advanced Calibration |

Multiple Point Monitoring

| | |
|------|---|
| 1403 | Multipoint Sampler and Doser |
| 7650 | Basic Ventilation Software (included with the 1403) |
| 7651 | Advanced Ventilation Software |
| 7880 | LumaSoft Gas Multi Point |
| 1409 | Multipoint Sampler |

Cables, Adapters, and Tubings

| | |
|------------|---|
| WL0950-003 | RS232 Interface cable (9pin–9pin) null modem |
| JP0600 | 6-pin DIN plug (male) with locking collar for alarm relay |
| AF0614 | PTFE tubing |
| UA1365 | Genie Membrane separator (inline) |
| UA1374 | Analog/Relay Interface Module |
| JZ0102 | 37-pin Sub-d to 37-pin screw terminal (for analog relay) |
| AO1431 | I/O cable one meter (for analog relay) |
| AO1432 | I/O cable three meters (for analog relay) |

Technical Specifications

Measurement Technique

Photoacoustic infrared spectroscopy.

Your LumaSense sales representative will assist in the selection of suitable optical filters. Details are provided in the Gas Detection Limits chart.

Response Time

Is dependent on the Sample Integration Time (S.I.T.) and the flushing time defined. Please see the examples below:

Measurement Specifications¹

| Monitor-Setup | Response Times |
|--|---|
| S.I.T.: "Normal" (5 s) Flushing: Auto, (tube 1 m) | One gas: ~27 s 5 gases + water: ~60 s |
| S.I.T.: "Low Noise" (20 s) Flushing: Auto, (tube 1 m) | 5 gases + water: ~150 s |
| S.I.T.: "Fast" (1 s) Flushing: Chamber 4 s, Tube "OFF" | One gas: ~13 s 5 gases + water: ~26 s |

Detection Limit: Gas-dependent, but typically in the ppb region. Using the Gas Detection Limits chart, the detection limit for a selected sample integration time (S.I.T.) can be calculated.

Dynamic Range: Typically 4 orders of magnitude (i.e. 10,000 times the detection limit at 5 S.I.T.). Using two span concentrations it can be expanded to 5 orders of magnitude.

Zero Drift: Typically \pm Detection limit⁴ per 3 months¹.

Influence of temperature²: \pm 10% of detection limit⁴/°C.

Influence of pressure³: \pm 0.5% of detection limit⁴/mbar.

Repeatability: 1% of measured value¹

Range Drift: \pm 2.5% of measured value per 3 months¹.

Influence of temperature²: \pm 0.3% of measured value/°C.

Influence of pressure³: - 0.01% of measured value/mbar.

Reference conditions:

¹ Measured at 20 °C, 1013 mbar, and relative humidity (RH): 60%. (A concentration of 100x detection limit⁴ was used in determining these specifications.)

² Measured at 1013 mbar, and RH: 60%.

³ Measured at 20 °C and RH: 60%.

⁴ Detection limit is @ 5 s S.I.T.

Interference:

The 1512 automatically compensates for temperature and pressure fluctuations in

its analysis cell and can compensate for water vapor in the air sample. If an optical filter is installed to measure a known interferent, the 1512 can cross compensate for the interferent.

Acoustic Sensitivity: not influenced by external sound.

Vibration Sensitivity: strong vibrations at 20 Hz can affect the detection limit.

Internal Data Storage Capacity

The total space available in Display Memory to store data is 131072 measurement cycles. If a measurement cycle takes 15 sec, then the display Memory space will be sufficient for a 22-day monitoring task.

General

Pumping Rate: 30 cm³/s (flushing sampling tube) and 5 cm³/s (flushing measurement chamber).

Power ratings: 85 VA, 100 ... 240 V AC \pm 10%, 50 & 60 Hz, Class 1.

Air Volume per sample:

| Flushing Settings | Volume of Air |
|--|-----------------------------|
| Auto: Tube Length: 1 m | 140 cm ³ /sample |
| Fixed time: Chamber 2 s, Tube 3 s | 100 cm ³ /sample |
| Fixed time: Chamber 2 s, Tube "OFF" | 10 cm ³ /sample |

Total Internal Volume: The total Internal Volume of the measurement system: 60 cm³

Alarm Relay Socket: for connection to one or two alarm relays (visual/audio). Alarm levels for each gas are user-defined. System On/Running status available. Max. 25 V DC, max.100 mA.

Back-up Battery: 3 V lithium battery, life-time 5 years. This protects data stored in memory, and powers the internal clock.

Dimensions:

Height: 195 mm (7.68 in)
Width: 443 mm (17.44 in)
Depth: 244 mm (9.60 in)
Weight: 11 kg (24.3 lbs)

Communication

The monitor uses three interfaces, USB, Ethernet, and RS232, for data exchange and remote control of the 1512. The software communicates using the USB, Ethernet, and RS232 interface.

Computer Requirements


Hardware:

Intel dual-core i3 or compatible.
Min. 4096 MB RAM. Min. 500 MB space available on hard-disk.

Software:

7820/7880/BZ7002/BZ7003/7650/7651:
Windows[®] 7, 8.1, and Windows[®] 10.

WARNING: The 1512 must not be placed in areas with flammable gases/vapors in explosive concentrations or be used to monitor explosive concentrations of these. Monitoring of certain aggressive gases or a very high concentration of water vapor may damage the 1512. Contact your LumaSense sales representative for further information.

|  COMPLIANCE WITH STANDARDS: CE-mark indicates compliance with: EMC Directive and Low Voltage Directive, NEMKO mark indicates compliance with: CSA and UL Standards. | |
|---|---|
| Safety | EN/IEC 61010-1 3rd Edition Safety Requirements for electrical equipment for measurement, control, and laboratory use. CAN/CSA C22.2 No. 61010-1-04 Safety Requirements for electrical equipment for measurement, control, and laboratory use. UL 61010-1 3rd Edition Safety Requirements for electrical equipment for measurement, control, and laboratory use. |
| EMC | EN 61326-1:2013 Electrical equipment for measurement, control and laboratory use – EMC requirements; Part 1: General requirements |
| Environment | UL 61010A-1: Environmental conditions. Altitude up to 2000 m Operating Temperature: + 5 °C ... + 40 °C Storage Temperature: - 25 °C ... + 55 °C Humidity: Maximum relative humidity 80% for temperatures up to 31 °C decreasing linearly to 50% relative humidity @ 40 °C Pollution Degree 2 Overvoltage Category II Indoor Use |
| Enclosure | IP20 |

LumaSense Technologies | An Advanced Energy Company

Temperature and Gas Sensing Solutions

**Americas, Australia, India, Asia
Sales & Service**
Santa Clara, CA
Tel: +1 800 631 0176
Fax: +1 408 727 1677

info@lumasenseinc.com

LumaSense Technologies, Inc., reserves the right to change the information in this publication at any time.

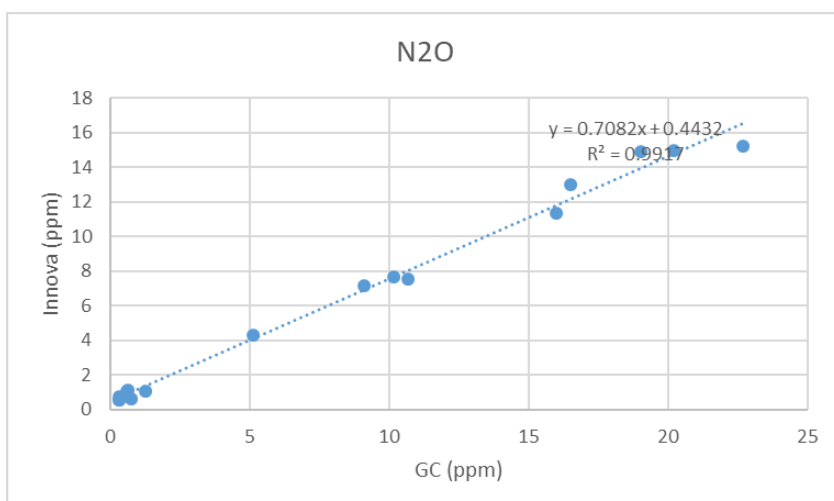
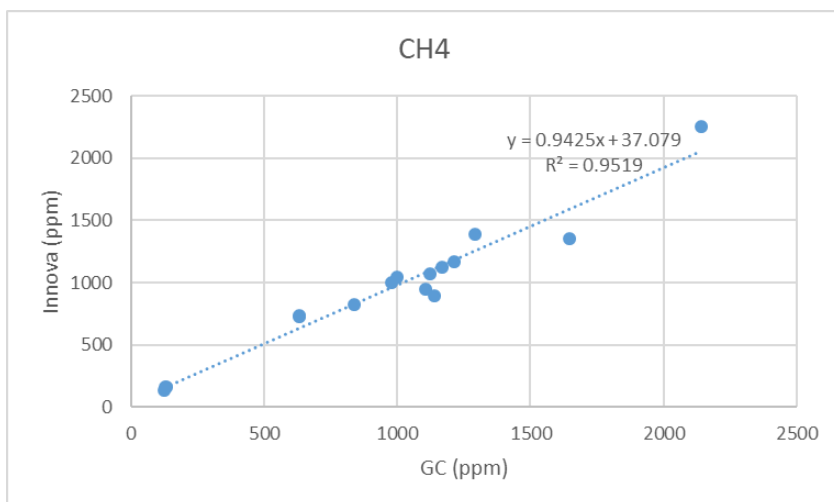
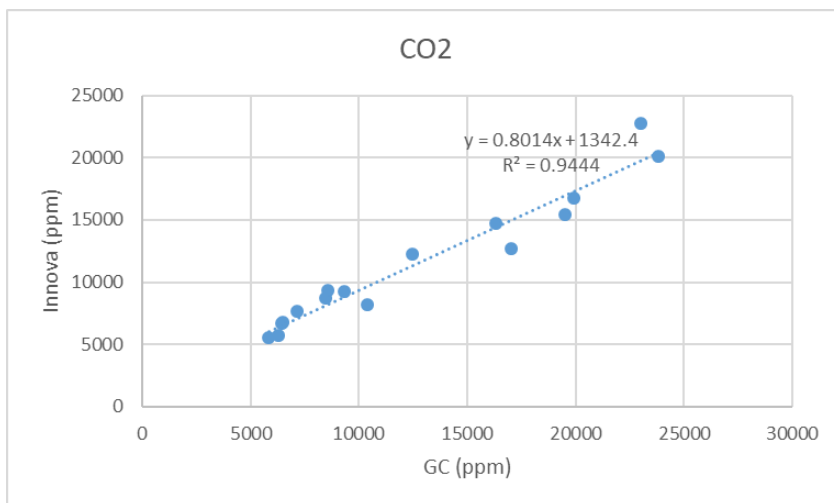
**Europe, Middle East, Africa
Sales & Service**
Frankfurt, Germany
Tel: +49 69 97373 0
Fax: +49 69 97373 167

INNOVA Gas Products Sales & Service
LumaSense Technologies A/S
Energivej 30, DK- 2750 Ballerup
Tel:+45 44 20 01 00
Fax:+45 44 20 01 01

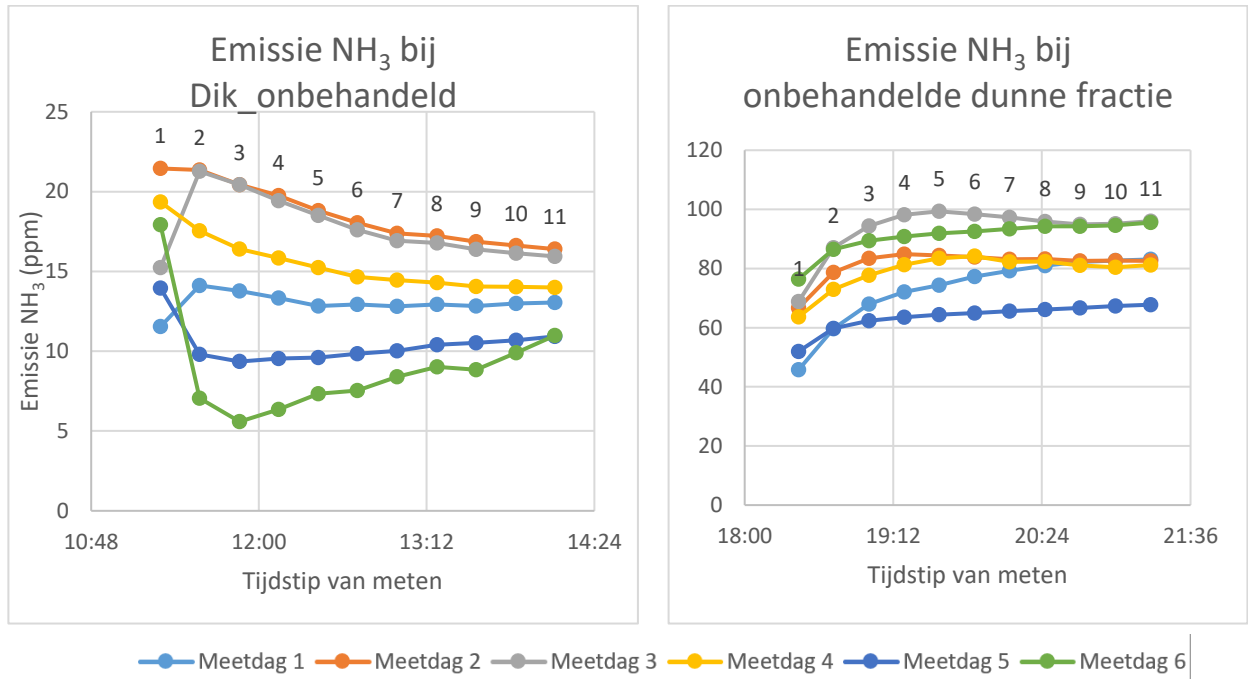
www.lumasenseinc.com

©2018 LumaSense Technologies - Innova-1512_Datasheet-EN - Rev. 09/26/2018
All rights reserved. LumaSense Technologies, Inc., a subsidiary of Advanced Energy Industries, Inc.

Bijlage 2: Correlaties tussen emissies van de multigasanalyzer en de gaschromatograaf



Bijlage 3: Verloop NH₃-concentratie tijdens 3 uur meet sessies bij de dikke en dunne fracties



Verloop van de NH₃-concentratie (in ppm) in de headspace bij de onbehandelde dikke en dunne mestfractie gedurende de 3 uur meettijd per dag, tijdens de 6 meetdagen in juni (data van één kolom).

Bijlage 4: Mestanalyses na de incubatie: absoluut (Tabel B1) en als percentage van de startwaarde (Tabel B2)

Tabel B1. Chemische eigenschappen van de 12 mestbehandelingen aan het eind van de incubatie (26 juli 2022). L.s.d: *least significant difference*; de minimale waarde waarbij gemiddelden tussen behandelingen significant zijn bij $\alpha = 0,05$.

| Parameter | Eenheid | P-waarde | L.s.d. | 1 Dik (on- behandeld) | 2 Dun (on- behandeld) | 3 Drijfmest (60% dik + 40% dun) | 4 Dik+ zuur | 5 Dun+ zuur | 6 Dik+ melasse | 7 Dik+ zeezout | 8 Dik+ MgCl ₂ | 9 Dik+ klei | 10 Dik+ stro (aeroob) | 11 Dik+ stro (anaeroob) | 12 Dik+ stro (bokashi) |
|-----------------|-------------------------------------|----------|--------|-----------------------------|-----------------------------|--|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Droge stof | g/kg | <0,001 | 8,5 | 114 | 13,7 | 86 | 115 | 21,6 | 131 | 119 | 113 | 271 | 152 | 148 | 167 |
| Ruw as | g/kg | <0,001 | 4,6 | 26 | 8,3 | 21 | 29 | 10,7 | 36 | 34 | 30 | 211 | 27 | 28 | 54 |
| Organische stof | g/kg | <0,001 | 6,8 | 89 | 5,4 | 65 | 85 | 10,9 | 95 | 85 | 83 | 60 | 125 | 120 | 113 |
| Stikstof totaal | g N/kg | <0,001 | 0,3 | 3,7 | 1,0 | 2,9 | 3,6 | 1,2 | 4,2 | 3,8 | 3,6 | 3,1 | 3,8 | 3,7 | 3,9 |
| C/N-ratio | - | <0,001 | 1,1 | 10,7 | | 10,3 | 10,7 | | 10,0 | 10,0 | 10,7 | 9,0 | 15,0 | 14,3 | 13,3 |
| Ammonium-N | g N/kg | <0,001 | 0,2 | 1,3 | 0,8 | 1,0 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,4 | 1,3 | 1,2 | 0,9 | 1,1 | 1,2 |
| Organische N | g N/kg | <0,001 | 0,3 | 2,5 | 0,2 | 1,8 | 2,5 | 0,1 | 3,1 | 2,3 | 2,3 | 1,8 | 2,9 | 2,6 | 2,7 |
| Fosfaat | g P ₂ O ₅ /kg | <0,001 | 0,1 | 2,3 | 0,2 | 1,6 | 2,1 | 0,2 | 2,3 | 2,3 | 2,3 | 2,2 | 2,4 | 2,3 | 2,2 |
| Kali | g K ₂ O/kg | <0,001 | 0,5 | 4,4 | 3,7 | 5,1 | 3,4 | 3,7 | 5,8 | 4,4 | 4,8 | 3,0 | 4,5 | 4,5 | 3,8 |
| Magnesium | g MgO/kg | <0,001 | 0,1 | 1,3 | | 1,0 | 1,3 | | 1,7 | 1,4 | 3,4 | 2,7 | 1,4 | 1,3 | 1,8 |
| Natrium | g Na ₂ O/kg | <0,001 | 0,2 | 0,6 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 5,5 | 0,5 | 0,7 | 0,5 | 0,5 | 0,6 |
| pH | - | <0,001 | 0,3 | 6,6 | 8,2 | 6,7 | 5,4 | 1,5 | 5,7 | 6,7 | 6,5 | 6,2 | 6,9 | 6,4 | 6,2 |
| Gewichtsverlies | % t.o.v. start | <0,001 | 1,0 | 6,3 | 5,5 | 5,7 | 5,8 | 3,2 | 7,7 | 6,3 | 6,1 | 4,7 | 7,4 | 0,7 | 0,5 |

Tabel B2. Procentueel verschil ten opzichte van de startsituatie in chemische eigenschappen van de 12 mestbehandelingen aan het eind van de incubatie (26 juli 2022).

| Parameter | P-waarde | l.s.d. | 1 Dik (on- behande- ld) | 2 Dun (on- behande- ld) | 3 Drijfmest (60% dik + 40% dun) | 4 Dik+ zuur | 5 Dun+ zuur | 6 Dik+ melasse | 7 Dik+ zeezout | 8 Dik+ MgCl ₂ | 9 Dik+ klei | 10 Dik+ stro (aeroob) | 11 Dik+ stro (anaeroo- b) | 12 Dik+ stro (bokashi) |
|-----------------|----------|--------|----------------------------------|----------------------------------|--|-------------------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Droge stof | <0,001 | 5,4 | -3 | -16 | -1 | -5 | 28 | -5 | -8 | -11 | -11 | -8 | -12 | -9 |
| Ruw as | <0,001 | 14,6 | -1 | -1 | 5 | 5 | 11 | 24 | -3 | 6 | -22 | 3 | 11 | 3 |
| Organische stof | <0,001 | 14,0 | -4 | -32 | -3 | -8 | 52 | -13 | -10 | -15 | 77 | -10 | -16 | -13 |
| Stikstof totaal | <0,001 | 8,1 | 6 | -29 | 0 | 2 | -9 | 10 | 4 | 3 | 0 | 6 | 3 | 13 |
| C/N-ratio | <0,001 | 13,0 | -11 | - | -6 | -11 | - | -23 | -17 | -18 | 80 | -12 | -20 | -22 |
| Ammonium-N | <0,001 | 25,5 | 63 | -23 | 15 | 38 | 2 | 38 | 79 | 41 | 147 | 33 | 89 | 147 |
| Organische N | <0,001 | 11,8 | -9 | -47 | -8 | -9 | -53 | 2 | -17 | -10 | -30 | 0 | -14 | -10 |
| Fosfaat | <0,001 | 7,7 | 9 | -39 | 6 | 0 | 0 | 12 | 8 | 10 | 16 | 12 | 8 | 7 |
| Kali | <0,001 | 9,6 | -10 | 4 | 7 | -35 | 4 | -16 | -14 | -9 | -68 | -22 | -21 | -34 |
| Magnesium | <0,001 | 7,2 | -3 | - | 0 | 0 | - | 0 | -9 | -4 | -29 | 5 | 0 | -2 |
| Natrium | 0,005 | 19,6 | -6 | 8 | -11 | -17 | 2 | 27 | 1 | 0 | 0 | - | - | -19 |

Bijlage 5. Cumulatieve emissies van NH₃ en broeikasgassen.

Tabel B3. Gemiddelde cumulatieve relatieve emissies van NH₃ en broeikasgassen met de onbehandelde dikke mestfractie als uitgangspunt (=100).

Letters bij de gemiddelde waarden geven significantie aan op basis van l.s.d (5%): getallen met een gelijke letter zijn niet significant verschillend.

| | Gemiddelde cumulatieve relatieve emissie | | | | | Standaarddeviatie | | | | |
|--|--|-----------------|------------------|-----------------|-------|-------------------|-----------------|------------------|-----------------|-----|
| | NH ₃ | CO ₂ | N ₂ O | CH ₄ | GHG | NH ₃ | CO ₂ | N ₂ O | CH ₄ | GHG |
| Dik (onbehandeld) | 100 b | 100 a | 100 a | 100 c | 100 b | 16 | 6 | 136 | 6 | 17 |
| Dun (onbehandeld) | 1766 f | 51 a | 11 a | 43 a | 44 a | 2 | 4 | 1 | 1 | 2 |
| Drijfmest | 287 d | 183 b | 10 a | 360 f | 263 e | 4 | 7 | 4 | 7 | 7 |
| Dik+zwavelzuur | 209 c | 94 a | 19 a | 10 a | 43 a | 4 | 4 | 28 | 5 | 5 |
| Dun+zwavelzuur | 309 d | 107 a | 14 a | 15 a | 50 a | 18 | 16 | 13 | 4 | 14 |
| Dik+melasse | 116 b | 245 c | 12 a | 28 a | 110 b | 8 | 4 | 6 | 7 | 5 |
| Dik+zeezout | 185 c | 100 a | 10 a | 78 b | 81 b | 4 | 9 | 2 | 17 | 13 |
| Dik+MgCl ₂ | 125 b | 106 a | 10 a | 111 c | 101 b | 4 | 4 | 35 | 8 | 7 |
| Dik+klei | 102 b | 123 a | 501 c | 107 c | 146 c | 1 | 4 | 15 | 9 | 9 |
| Dik+stro (aeroob) | 42 a | 293 c | 685 d | 101 c | 223 d | 7 | 7 | 7 | 2 | 6 |
| Dik+stro (anaeroob) | 60 a | 253 c | 235 b | 181 e | 213 d | 39 | 33 | 22 | 7 | 20 |
| Dik+stro (bokashi) | 51 a | 141 a | 93 a | 138 d | 135 c | 33 | 11 | 49 | 4 | 9 |
| 60%dik+40%dun (berekend) | 767 e | 80 a | 64 a | 77 b | 77 b | 3 | 5 | 127 | 5 | 14 |
| 60%dik (onbehandeld)+ 40%dun (aangezuurd) (berekend) | 184 c | 103 a | 66 a | 66 b | 80 b | 17 | 10 | 126 | 6 | 16 |

Bijlage 6: Aanbevelingen voor toekomstige proeven

Proeftechnische aspecten

- Monitor de temperatuur van de ruimte tijdens het experiment op dagniveau.
- Meet de pH vaker tijdens het experiment, en in alle behandelingen. Indien het mogelijk is met minimale verstoring, dan ook de pH meten op verschillende dieptes in de kolom.
- Baseer een eventuele tweede aanzuring op een nieuwe titratiecurve.
- Voer in de beginfase controles met de GC uit bij uiteenlopende concentraties (waar interactie tussen broeikasgassen waarschijnlijker is).
- Voer ook voor NH₃ controles uit, bijvoorbeeld met zuurvallen.
- Meer chemische/biologische analyses opnemen voor de bokashi-bereiding en de MgCl₂-behandelingen.
- Meet na mixen langer dan eenmalig, bijvoorbeeld een aantal dagen of weken.

Proefopzet en behandelingen

- Voer proeven uit gericht op emissiereductie van de dunne fractie en effecten van aanzuren (ook biologisch met melasse of kaaswei), verdunnen met water, zowel bij opslag als bij aanwending.
- Vergelijk de emissies van de gescheiden fracties van verschillende bedrijven.
- Proeven met beter gecomposteerde en gefermenteerde strotoevoegingen (langere incubaties en bij de aerobe behandelingen vaker omzetten)
- Proeven met mechanisch na-scheiden van dikke fractie: effect op samenstelling, hoeveelheden en emissies van zowel de dikke als de dunne fracties.