

33

Praktijkonderzoek naar de ammoniakemissie bij mesttoediening

33

Het effect van toevoegen van kapto

) 1991
6 30

J.M.G. Hol

dlo



Praktijkonderzoek naar de ammoniakemissie bij mesttoediening

Het effect van toevoegen van kapto

J.M.G. Hol

Meetploegverslag 34506-4000
april 1993

De uitkomsten van dit onderzoek gelden alleen voor de omstandigheden waaronder de experimenten plaats vonden. Vergelijking is derhalve niet zonder meer mogelijk en is voorbehouden aan de rapporteur.

Dienst Landbouwkundig Onderzoek
Postbus 59
6700 AB Wageningen

Interne mededeling DLO. Niets uit deze nota mag elders worden vermeld, of worden vermenigvuldigd op welke wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van het instituut.

Bronvermelding zonder weergave van de feitelijke inhoud is evenwel toegestaan, op voorwaarde van de volledige vermelding van : auteursnaam, jaartal, titel, instituut en notanummer en de toevoeging: 'niet gepubliceerd'.

Inhoudsopgave

1 Inleiding	2
2 Methode	3
2.1 Inleiding	3
2.2 Opzet	3
2.3 Uitvoering	4
3 Resultaten en discussie	6
3.1 Bodem- en gewasomstandigheden	6
3.2 Weersomstandigheden	6
3.3 Mestsamenstelling	6
3.4 Ammoniakemissie	7
3.5 Formaldehyde-emissie	9
4 Conclusie	11
Literatuur	12
Bijlage I Micrometeorologische massabalansmethode	13
Bijlage II Weersomstandigheden tijdens het experiment	18
Bijlage III Emissiesnelheid per meetmethode	20
Bijlage IV Snelheid van de formaldehyde-emissie per meetperiode	22

1 Inleiding

In opdracht van de begeleidingscommissie voor het intensiveringsonderzoek heeft de meetploeg, die door het Ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij is ingesteld, onderzoek gedaan naar de beperking van de ammoniakemissie na toevoeging van KAPTO aan dunne rundermest. Bij Cehave n.v. te Veghel wordt onderzoek uitgevoerd naar de praktische toepasbaarheid van KAPTO als middel om de ammoniakemissie te beperken. In dat kader hebben zij het initiatief genomen tot dit onderzoek.

De werking van KAPTO berust op het binden van ammoniumstikstof door formaldehyde (in KAPTO zit 12% formaldehyde). De reactie verloopt als volgt:



De stof die ontstaat is een hexamine. Uit eerder uitgevoerde tunnelexperimenten bleek dat na toevoeging van KAPTO een aanzienlijke emissiereductie optrad (de Bode, 1991; Vlassak et al. 1990). De benodigde hoeveelheid KAPTO om alle ammonium te binden is sterk afhankelijk van het ammoniumgehalte in de mest. Uit verschillende onderzoeken bleek dat de omzetting tot hexamine werd beïnvloed door de zuurgraad (Chang and Yuan, 1986; Strom and Jun, 1980; Tada, 1960). In een zuur milieu kon hexamine weer uiteen vallen. Dit kan zowel in de mest als in de bodem plaatsvinden.

Formaldehyde kan schadelijk zijn voor de gezondheid. Als belangrijkste randvoorwaarde bij de toepassing geldt dat de emissie van formaldehyde minimaal moet zijn. De MAC-waarde bedraagt 3 mg/m³ lucht (15 minuten gemiddelde) (Arbeidsinspectie, 1989). Om enig zicht te krijgen op de mate van vervluchtiging van formaldehyde bij het gebruik van KAPTO zijn bij dit experiment enkele metingen gedaan. Aangezien dit onderzoek uit slechts één experiment bestond, zijn de resultaten indicatief.

2 Methode

2.1 Inleiding

De ammoniakemissie van een bemest veld werd bepaald met behulp van de micrometeorologische massabalansmethode. In het kort komt deze methode neer op het meten van het verschil tussen aan- en afvoer van ammoniak over een bemest proefveld. Een proefveld was cirkelvormig en had een oppervlakte die tussen 0,15 en 0,20 hectare lag. Voor deze meetmethode zijn concentratie- en windsnelheidsmetingen op bepaalde hoogten nodig. In bijlage I wordt een korte toelichting op deze methode gegeven. Deze meetmethode is geschikt om de ammoniakemissie van verschillend behandelde mest te vergelijken met de emissie van bovengronds breedwerpig uitgereden onbehandelde mest. Ten opzichte van het laatste veld - het zogenaamde referentieveld - werd een reductiepercentage berekend.

De formaldehyde-emissie werd op twee momenten gemeten, namelijk bij het toevoegen van KAPTO en na het toedienen van de mest op het veld (bij de drie proefvelden waarbij mest met KAPTO was toegediend). In het veld werd de formaldehyde-emissie gemeten met de zogenaamde Zinst-methode. Dit is een vereenvoudigde micrometeorologische massabalansmethode waarbij op slechts één punt per proefveld wordt bemonsterd (Wilson, 1982).

2.2 Opzet

Het experiment was uitgevoerd van 23 juli 1991 tot en met 27 juli 1991. Bij dit experiment waren vier proefvelden aangelegd waarbij met KAPTO behandelde mest werd vergeleken met onbehandelde mest. Er werd gebruik gemaakt van dunne rundermest die op het melkveehouderijproefbedrijf 'de Vijf Roeden' van het IMAG-DLO onder een ligboxenstal was opgeslagen. De proeven waren op grasland van het proefbedrijf uitgevoerd. Twee proefvelden waren bemest met mest waaraan 5% KAPTO was toegevoegd, één veld met 7% KAPTO en een veld met onbehandelde mest. Gestreefd werd naar een mestgift van 15 m³/ha. De mest werd bovengronds breedwerpig met een vacuutank op het land gebracht (inhoud 5,5-6 m³; effectieve werkbreedte 8-9 m). Het toevoegmiddel KAPTO werd gelijktijdig met de mest opgezogen in de tank door middel van een soort venturie-opening. Vooronderzoek had uitgewezen dat het meest nauwkeurig werd gewerkt wanneer mest en KAPTO op gewichtsbasis (g/g) werden gemengd. Direct na toevoegen van KAPTO werd de mest op het proefveld toegediend.

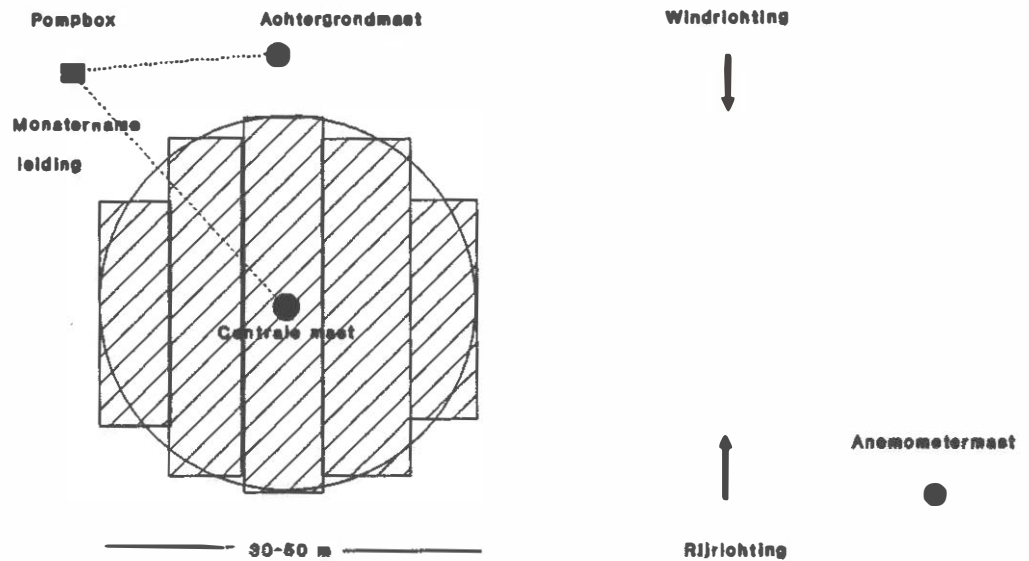
Factoren die de emissie kunnen beïnvloeden zijn voor de vier velden zoveel mogelijk gelijk gehouden. De experimenten startten daarom zo snel mogelijk na elkaar zodat de invloed van verschillen in weersomstandigheden op de individuele metingen was uitgesloten. Op 23 juli werden de vier proefvelden tussen 10:26 en 11:53 uur bemest.

Uit voorgaand onderzoek (Pain en Klarenbeek, 1988) was gebleken dat de ammoniakemissie direct na het verspreiden van de mest snel verliep. Om het verloop van de emissie te meten moesten de monsternamperiodes direct na het verspreiden van de mest kort zijn. Daarom was gekozen voor de volgende monsternamperiodes: 0-½ uur, ½-1½ uur, 1½-3 uur, 3-6 uur, 6 uur-schemering, schemering-zonsopkomst, zonsopkomst-48 uur, 48-72 uur en 72-96 uur na uitrijden.

Over het verloop van de formaldehyde-emissie was niets bekend. De monsternamperiodes waren langer ten opzichte van de ammoniakmetingen, aangezien er een minimale hoeveelheid formaldehyde moest worden opgevangen om het monster te kunnen analyseren. Gekozen werd voor: 0-1½ uur, 1½- zonsopkomst, zonsopkomst-48 uur, 48-72 uur en 72-96 uur. Bij één veld werd het monsternam-schema gevolgd dat bij de bepaling van de ammoniakemissie werd gebruikt.

2.3 Uitvoering

Aan een gewogen hoeveelheid mest werd een afgestemde hoeveelheid KAPTO toegevoegd. De menging vond plaats door de mest en KAPTO gelijktijdig op te zuigen. Tijdens het opzuigen van het mengsel werd de lucht die de vacuumtank verlaat via een overdrukventiel opgevangen (tijdsduur ongeveer 1 minuut). De formaldehyde werd door een flesje met natriumwaterstofsulfiet (0,1 M) geleid. Op het laboratorium werd de inhoud van het flesje spectrofotometrisch geanalyseerd op formaldehyde volgens de methode Nash (Nash, 1953).



Figuur 1. Schema van een proefveld voor de micrometeorologische massabalansmethode.

Direct na menging van de mest werd de mest toegediend op het proefveld. In Figuur 1 staat het schema van een cirkelvormig proefveld met daarbij de posities van de pompbox, de achtergrond- en centrale mast. Nadat de helft van het proefveld was uitgereden werd de centrale mast geplaatst en de meting gestart. Met deze mast werd de ammoniakconcentratie bepaald in de lucht die over een afstand van de lengte van de straal van het veld was gegaan. Met de achtergrondmast, die bovenwinds van de centrale mast stond, werd de achtergrondconcentratie gemeten. In de masten waren op verschillende hoogten flesjes met opvangvloeistof bevestigd. Met behulp van een pomp werd de lucht door de flesjes gezogen, waarbij de ammoniak in de opvangvloeistof achterbleef. Als opvangvloeistof was 0,020 M salpeterzuur gebruikt. In het laboratorium van het IMAG-DLO werd na de meetperiode de hoeveelheid ammonium in het salpeterzuur met een ionchromatograaf bepaald (Waters, proteïn-pak colom sp 5pw). Uit deze hoeveelheid en de flow door het flesje die voor en na een monsternameperiode werd gemeten, werd de ammoniakconcentratie in de lucht bepaald. Uit de windsnelheid op de verschillende hoogten en de gemeten concentratie volgde dan de hoeveelheid ammoniak die uit de mest vervluchtigde.

De formaldehyde-emissie vanaf het veld werd bepaald door slechts op één specifieke hoogte aan dezelfde mast, een flesje te hangen waar formaldehyde in werd opgevangen. De hoogte wordt bepaald door de grashoogte en straal van het bemeste oppervlak.

Voor het uitrijden werd de mest in viervoud bemonsterd. Een mestmonster werd geanalyseerd op: totaalstikstof, ammoniumstikstof, formaldehyde, fosfor, kalium, pH, droge stof, ruwe as en vluchtige vetzuren. Voor een goede beschrijving van de omstandigheden, waaronder de experimenten werden uitgevoerd, werd de vochtigheid van de bodem en de grashoogte voor het verspreiden gemeten. De bodemvochtigheid werd bepaald op basis van droog gewicht. De bovenste 5 cm van de bodem werd bemonsterd en minimaal 24 uur bij 105 °C gedroogd. De grashoogte werd met een eenvoudige grashoogtemeter gemeten.

Naast de bodemtoestand zijn ook de weersomstandigheden belangrijk voor de vervluchtiging van ammoniak. Door een defect in de registratieapparatuur werden van de weersgegevens alleen de windsnelheden, regen en de temperatuur in en op verschillende hoogte boven de grond continu geregistreerd (de relatieve luchtvochtigheid, temperatuur op 1,5 m de instraling en de windrichting vervielen). De windsnelheid werd op 0,2; 0,4; 0,9; 1,4; 2,4 en 3,7 m hoogte gemeten. De temperatuur werd op +5 cm, 0 cm en -5 cm van de bodem gemeten.

3 Resultaten en discussie

3.1 Bodem- en gewasomstandigheden

De grondsoort waarop de proefvelden lagen werd gekwalificeerd als komklei (69% tot 73% afslibbaar). Doordat het in de voorafgaande periode regelmatig had geregend was de grond nog vochtig (22% tot 25% vocht), en waren er geen duidelijke scheuren in de grond te zien.

Vier dagen voor de start van dit experiment was het gras gemaaid en weggehaald. De gemiddelde grashoogte vlak voor het uitrijden van de mest was 6,7 cm (40 metingen). De grasbezetting van de proefvelden 5% KAPTO(1) en 5% KAPTO(2) was matig; er stonden veel paardebloemen. Bij de andere twee proefvelden was de grasbezetting duidelijk beter.

Op alle proefvelden trad na toediening van de mest aanzienlijke verbranding van het gras op. Opvallend was dat de velden met KAPTO-mest veel meer schade ondervonden dan het veld met onbehandelde mest. Dit veld herstelde zich na de eerste dag al, mede door de regen. Dit was te zien door de groene kleur die het veld aannam. Het veld met 7% KAPTO hield de hele meetperiode een bruine, verschroeiende kleur. Pas na twee weken was dit veld hersteld. Bij de beide velden met 5% KAPTO trad het herstel aan het einde van de meetperiode op (4 dagen).

3.2 Weersomstandigheden

Tijdens en vlak na het uitrijden van de mest was het mooi weer. Het was onbewolkt waarbij de temperatuur op de grond steeg tot maximaal 34°C en in de grond tot maximaal 23°C. Er stond een zwakke wind variërend tussen de 1 en 3 m/s. De volgende dag brak 's ochtends een grote onweersbui los en begon het tegelijkertijd te regenen. In totaal viel 10,5 mm regen. Na de onweersbui veranderde het weer ten opzichte van de eerste meetdag enigszins: de temperatuur aan de grond was wat lager (maximaal 26°C) en de wind nam over het algemeen wat toe. Er was daarna geen regen meer gevallen. In bijlage II zijn de weersomstandigheden tijdens de meetperiode opgenomen.

3.3 Mestsamenstelling

In Tabel 1 staan de gemiddelde analyseresultaten van 4 monsters per gebruikte mestsoort in vergelijking met de gemiddelde samenstelling uit een onderzoek van Hoeksma (1988) met 436 monsters van dunne rundermest. Uit Tabel 1 blijkt dat de onbehandelde mest op de meeste onderzochte stoffen nogal afweek van de gemiddelde samenstelling van dunne rundermest. De spreiding bij het onderzoek van Hoeksma was echter groot. Dit is ook te verwachten, aangezien de samenstelling van de mest sterk afhankelijk is van o.a. het rantsoen en het waterverbruik. De gevonden verschillen, vooral bij stikstof, fosfor en kali, waren te verklaren door de verschuivingen in rantsoen- en krachtvoersamenstelling in de loop van de tijd. Op dit bedrijf werd 30% snijmais (op ds-basis), 70% kuilgras (op ds-basis) en krachtvoer via koppeling melkgift en voeding (KMV) verstrekt. De samenstelling van de gebruikte onbehandelde mest viel wel binnen de spreiding van de gemiddelde mest uit de literatuur.

Het toevoegen van de voorgestelde hoeveelheid KAPTO was goed gelukt. Bij 5% KAPTO(1) werd 142 l KAPTO toegevoegd aan 2830 kg mest; dit is 5,1 gew.%. Bij 7% KAPTO werd 200 l KAPTO aan 2788 kg mest toegevoegd; dit is 7,2 gew.%. Bij 5% KAPTO(2) was er geen notitie van gemaakt hoeveel KAPTO werkelijk was toegevoegd. Er was geen aanleiding om te veronderstellen dat dit sterk van de beoogde hoeveelheid af zou wijken.

Tabel 1 Gemiddelde samenstelling van de dunne rundermest die in dit experiment werd gebruikt in vergelijking met de gemiddelde waarden uit Hoeksma (1988)

Grootheid	[eenheid]	KAPTO 7%	KAPTO 5%(1)	KAPTO 5%(2)	Onbehandeld	Gemiddeld
Ammoniumstikstof	[mg/kg]	293	688	433	1628	2400
Totaalstikstof	[mg/kg]	4248	3588	3628	4178	4900
Formaldehyde	[mg/kg]	5585	2064	4057	---	---
Fosfor	[mg/kg]	590	610	610	660	874
Kalium	[mg/kg]	3080	3010	3130	3120	5146
pH		5.6	6.1	5.8	7.1	8.2
Droge stof	[g/kg]	103.0	91.8	86.7	78.0	96
Ruwe as	[% ds]	37.8	33.6	31.1	26.9	28
Vluchtige vetzuren	[mg/l]	7864	8390	7884	9530	---

* geen waarneming

Door de toevoeging van KAPTO verminderde de hoeveelheid ammoniumstikstof in de mest. Formaldehyde reageert met ammonium tot hexamine. In Tabel 2 is de toegevoegde hoeveelheid formaldehyde gegeven (A). Een gedeelte hiervan was na toevoeging aan de mest nog steeds aanwezig als formaldehyde (B). Het resterende deel, (C=A-B) is de hoeveelheid formaldehyde die werd gebruikt voor vorming van hexamine of die was vervluchtigd. Het maximale verbruik aan formaldehyde was in beide gevallen (5% (1) en 7%) niet gelijk aan waarde van C. Bij 5% (1) lijkt het of 1 g/kg was verdwenen, terwijl bij 7% juist 1 g/kg formaldehyde te weinig werd teruggevonden. Echter de berekende getallen waren slechts een theoretische benadering van de vorming van hexamine. Volgens Chang en Yuan (1986) is de vorming van hexamine een complexe reactie met veel tussen- en bijproducten

Tabel 2 De toegevoegde en in het mestmonster teruggevonden hoeveelheid formaldehyde en het maximale formaldehyde verbruik aan de hand van de ammoniumvermindering in de mest.

Codering:	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
	Toegevoegd CH ₂ O in de mest [g/kg]	CH ₂ O in de mest [g/kg]	A-B [g/kg] gereageerd	Vermindering NH ₄ -N [g/kg]	Maximaal CH ₂ O* verbruik [g/kg]
KAPTO 5%(1)	6.1	2.1	4.0	0.9	3.0
KAPTO 5%(2)	**	4.1	**	1.2	3.8
KAPTO 7%	8.6	5.6	3.0	1.3	4.3

* $6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NH}_4 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 + 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$

** niet exact bekend

3.4 Ammoniakemissie

In Tabel 3 staan de mesthoeveelheden die op de verschillende proefvelden werden gegeven. De mestgift lag rond de 14 m³ per hectare. Uit Tabel 3 blijkt dat de vermindering van de emissie door toevoeging van KAPTO ten opzichte van onbehandelde mest aanzienlijk was. Onbehandelde mest gaf een emissie van 16,1 kg N per ha. Het grootste gedeelte van de opgebrachte ammoniumstikstof vervluchtigde, namelijk 71%. Door toevoeging van 5% KAPTO daalde de uitstoot tot 5,2 kg N/ha (KAPTO 5%(1)).

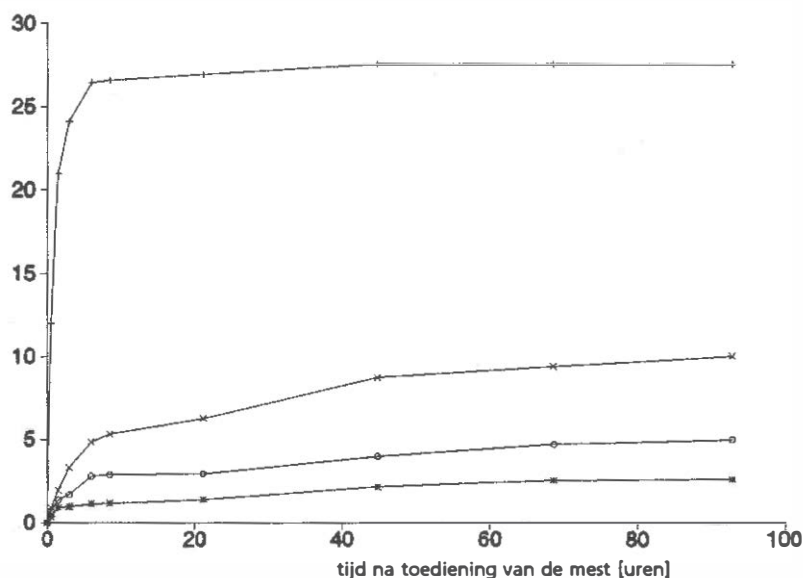
Wanneer 7% KAPTO werd toegevoegd daalde de emissie tot 1,6 kg N/ha. De variant KAPTO 5%(2) gaf ook een aanzienlijke vermindering te zien, omdat de hoeveelheid toegevoegde KAPTO was niet exact bekend was, kon de relatie tussen toegevoegde hoeveelheid en de emissiereductie niet direct worden gelegd.

Tabel 3 Gemiddelde giften en ammoniakemissie van onbehandelde dunne rundermest en met kapto behandelde dunne rundermest.

Mestsoort	Giften			Ammoniakemissie		
	mest	NH ₄ -N	N-tot		NH ₄ -N	N-tot
	[m ³ /ha]	[kg/ha]	[kg/ha]	[kg/ha]	[%]	[%]
Onbehandeld	14,0	22,8	58,5	16,1	70,8	27,6
KAPTO 7%	13,9	4,1	59,1	1,6	38,4	2,7
KAPTO 5%(1)	14,4	9,9	51,7	5,2	52,4	10,1
KAPTO 5%(2)	14,5	6,4	52,6	2,6	41,1	5,0

De emissiereductie die optrad na toevoeging van KAPTO werd veroorzaakt door twee factoren. Eén factor is de binding van ammonium aan formaldehyde. Doordat bij de met KAPTO behandelde mest veel minder ammoniumstikstof werd toegediend, was het stikstofverlies als % van N-totaal veel lager dan bij onbehandelde mest. De andere factor was verlaging van de pH. De pH van onbehandelde mest was 7,1. Door toevoeging van KAPTO daalde de pH bij 7% KAPTO tot 5,6, bij 5% KAPTO(1) tot 6,1 en bij 5% KAPTO (2) tot 5,8. De emissiereducties in % van de opgebrachte hoeveelheid ammoniumstikstof die optraden als gevolg van de pH-verlaging door toevoeging van KAPTO waren in dit experiment respectievelijk 45%, 26% en 43% ten opzichte van onbehandelde mest. Deze waarden kwamen redelijk overeen met de gegevens die door de Bode (1990a,b) en Hol (1991) werden gevonden bij experimenten met aangezuurde mest. Mest met een pH van 5,8 tot 6,7 gaf n.l. een reductie van 39% tot 55%.

Stikstofverlies in % van opgebrachte totaalstikstof



--+-- Onbehandeld -x- 5% KAPTO(1) -o- 5% KAPTO(2) -*-* 7% KAPTO

Figuur 2 Stikstofverlies (in % van opgebrachte totaalstikstof) bij toediening van dunne rundermest waaraan 5% en 7% KAPTO was toegevoegd in vergelijking met onbehandelde mest op grasland.

De totale emissiereductie ten opzichte van onbehandelde mest is berekend uit het stikstofverlies ten opzichte van de hoeveelheid opgebrachte totaalstikstof. Voor 5% KAPTO(1) was de reductie 63%, voor 7% KAPTO was de reductie 90%. Bij het veld met de onbekende KAPTO-gift (5% KAPTO(2)) was de reductie 82%.

Bij tunnelonderzoek werd na toevoeging van 5% KAPTO een gemiddelde reductie van 75% gemeten ten opzichte van onbehandelde rundermest (de Bode, 1991).

In Figuur 2 en bijlage III is het verloop van de ammoniakemissie gegeven. Bij onbehandelde mest vond 96% van de totale emissie in de eerste 9 uur plaats. De met KAPTO behandelde mest gaf een ander beeld. Na de eerste 9 uur had gemiddeld 50% van de totale emissie plaats gevonden. Aan het einde van de meetperiode emitterden de drie velden waarop met KAPTO behandelde mest lag nog ammoniak. Bij het onbehandelde veld werd na 21 uur na toedienen geen ammoniakemissie meer gemeten.

3.5 Formaldehyde-emissie

Tijdens het mengen van de mest met KAPTO werd de formaldehyde-emissie gemeten. De metingen duurden ongeveer één minuut, de tijd die nodig was om de mesttank vol te pompen. Bij de eerste keer dat er gemengd werd, kwam een grote hoeveelheid KAPTO op de grond terecht. Dit gaf duidelijke irritatie van de luchtwegen en de ogen. Door te verdunnen met water werd de situatie enigszins werkbaar. Waarschijnlijk zorgde het morsen van KAPTO voor een aanzienlijke achtergrondconcentratie bij de metingen. Daar tegenover staat dat de lucht direct onder het overdrukventiel van de vacuümtank werd opgevangen en dat de metingen slechts korte tijd duurden, zodat de hoge achtergrondconcentratie waarschijnlijk weinig invloed had op de metingen. De volgende resultaten werden gevonden: 7% KAPTO 6,08 mg/m³ (76 sec); 5% KAPTO(1) 4,32 mg/m³ (74 sec); 5% KAPTO(2) 12,98 mg/m³ (60 sec).

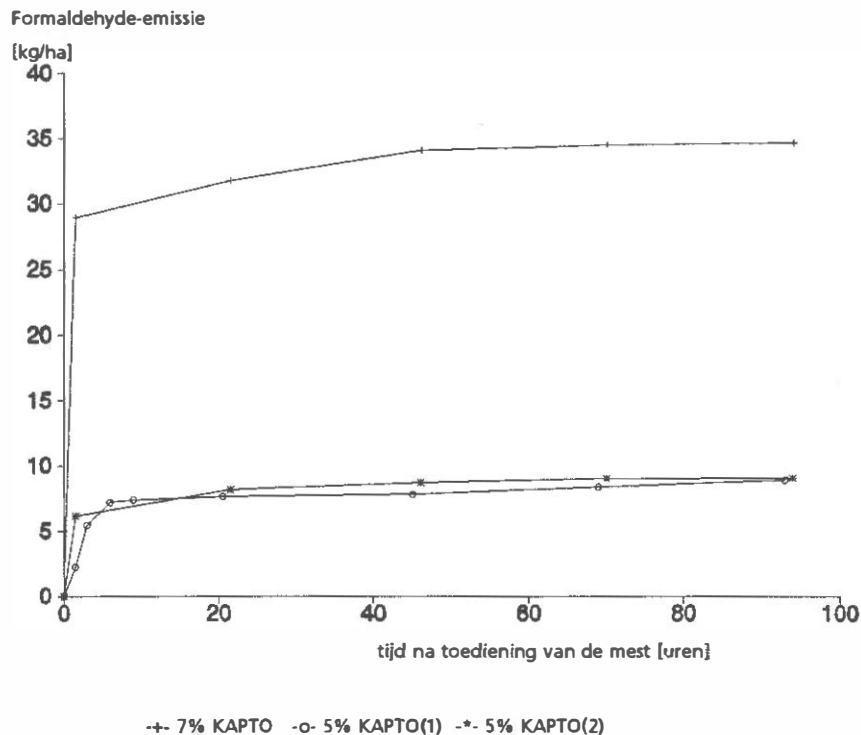
Door de Arbeidsinspectie (1989) wordt als maximaal aanvaardbare norm 3 mg/m³ in 15 minuten gegeven. De gevonden waarden waren hoog, maar traden slechts gedurende een korte periode op. Aangezien de achtergrondconcentratie onbekend was, konden de gevonden resultaten niet worden vergeleken met de MAC-waarde. Het is onwaarschijnlijk dat in de resterende tijd (15 minuten min de tijd van meting) de formaldehyde-emissie nul was. Wel valt te verwachten dat de emissie lager was dan in de periode dat echt werd gemeten.

In Tabel 4 zijn de resultaten van de formaldehydemetingen in het veld gegeven. Deze resultaten zijn indicatief gebruik is gemaakt van slechts één monsterpunt. Daarnaast is deze methode ontwikkeld voor ammoniakemissiemetingen en niet specifiek voor formaldehyde-emissiemetingen. Er is zonder vooronderzoek vanuit gegaan dat formaldehyde-emissie uit het veld met deze methode kon worden gemeten.

Tabel 4 De toegevoegde hoeveelheid KAPTO aan de mest, de mestgift en de daarbij berekende KAPTO- en formaldehyde gift. Uit de gemeten formaldehyde-emissie (kg/ha) werd de emissie berekend als % van de opgebrachte hoeveelheid formaldehyde.

	KAPTO toe- gevoegd [l]	[%]	mestgift [m ³ /ha]	KAPTO gift [kg/ha]	CH ₂ O gift [kg/ha]	CH ₂ O emissie [kg/ha]	[%]
KAPTO 7%	200	7,2	13,9	1000	120	34,7	29,0
KAPTO 5%(1)	142	5,1	14,4	734	88	9,1	10,3
KAPTO 5%(2)	--*	--*	14,5	--*	--*	8,9	--*

* niet exact bekend



Figuur 3 Formaldehydevervluchtiging (kg/ha) bij toediening van dunne rundermest waaraan tweemaal 5% en eenmaal 7% KAPTO werd toegevoegd.

In Figuur 3 en bijlage IV is het verloop van de formaldehydevervluchtiging gegeven. Hieruit blijkt dat in de eerste 1,5 uur na toediening bijna alle emissie plaats vond. Bij 5% KAPTO(2) werden de metingen frequenter uitgevoerd en hieruit blijkt dat 6 uur na toediening nauwelijks meer formaldehyde vervluchtigde.

Uit deze metingen volgt dat in ieder geval een gedeelte van het toegevoegde formaldehyde vervluchtigde: in dit experiment was dit 29% van de opgebrachte hoeveelheid bij een behandeling met 7% KAPTO en 10% van de opgebrachte hoeveelheid na toevoeging van 5% KAPTO(1). Net als bij de ammoniakemissie vond bijna de totale formaldehyde-emissie direct na toediening plaats. 6 uur na toediening werd bij het proefveld met 5% KAPTO(2) nagenoeg geen emissie meer gemeten.

De tijd tussen toevoegen van KAPTO en toedienen van de mest op het proefveld was bij dit experiment kort, namelijk minder dan 10 minuten. Het is mogelijk dat KAPTO eerder aan de mest moet worden toegevoegd om meer formaldehyde met de ammoniumstikstof in de mest te laten reageren. Hierdoor zou de ammoniak- en formaldehyde-emissie kunnen afnemen. Dit werd echter niet overtuigend bevestigd door eerder uitgevoerd tunnelonderzoek (de Bode, 1990). KAPTO werd in dat experiment ruim twaalf uur voor toedienen toegevoegd. De irritatie door formaldehyde werd toen niet geconstateerd. In een tunnelexperiment is er sprake van geconditioneerde omstandigheden, klein mestoppervlak en kleine mesthoeveelheden. Deze drie aspecten konden de ammoniakemissie en de formaldehyde irritatie hebben beïnvloed. De reductie van ammoniakemissie ten opzichte van onbehandelde mest was toen lager dan in dit experiment.

In dit experiment werd een aanzienlijke reductie van de ammoniakemissie bereikt door toevoeging van KAPTO. Het is onduidelijk wat precies met de toegevoegde formaldehyde gebeurde. Belangrijke nog openstaande vragen zijn:

- Hoeveel hexamine werd er gevormd, en hoe stabiel was deze binding?
- Waar bleef het restant van de 'ongebruikte' formaldehyde?
- Hoe lag de verhouding dosering : reductie en dosering : formaldehyde-emissie
- Wat was de bemestende waarde van de stikstof in hexamine?
- Hoeveel tijd was nodig tussen toevoegen van KAPTO en toedienen van de mest?
- Wat was de juiste methode om KAPTO toe te voegen?

4 Conclusie

Door toevoeging van KAPTO aan dunne rundermest wordt een aanzienlijke vermindering van de ammoniakemissie bereikt. Bij onbehandelde mest vervluchtigde in totaal 16 kg stikstof per hectare; dit was bij 5% toegevoegd KAPTO 5,2 kg N/ha en bij 7% toegevoegd KAPTO 1,6 kg N/ha. De vermindering van de ammoniakemissie na toediening van KAPTO wordt veroorzaakt door twee factoren, n.l. de binding van formaldehyde aan ammonium en verlaging van de pH.

Bij het toevoegen van KAPTO aan de mest is éénmaal een hoeveelheid KAPTO op de grond terecht gekomen. Dit veroorzaakte directe en langdurige irritatie van luchtwegen en ogen. Ook in het veld na toediening van mest met 7% KAPTO is irritatie gesignaleerd. Indicatieve metingen aan de formaldehyde-emissie (dit is het bestanddeel uit KAPTO wat de irritatie hoofdzakelijk veroorzaakt) tijdens mengen en na toediening gaven aan dat er formaldehyde vervluchtigde.

Daarnaast veroorzaakte met KAPTO behandelde mest een visueel duidelijk grotere verbranding van het gras na toediening van de mest ten opzichte van onbehandelde mest.

Literatuur

- Arbeidsinspectie. 1989 - Nationale MAC-lijst. Directoraal-generaal van de Arbeid, Voorburg, p. 145.
- Bode, M.C.J. de. 1990 - Ammoniakemissie-onderzoek bij mengmesttoewending. De ammoniakemissie bij toewending van mest, waaraan middelen zijn toegevoegd om de emissie te verminderen, KAPTO. Wageningen, DLO-meetploegverslag 34506-4000a, 5 pp.
- Carlile, F.S.. 1984 - Ammonia in poultry houses: a literature review, *World's Poultry Sci. J.*, 40 (2), p. 99-113.
- Chang, F.W. and L.Y. Yuan. 1986 - A kinetic study on the formation of hexamine in aqueous solution, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 17 (1), p. 49-57.
- Formaldehyde. 1984 - NIOSH Manual of Analytical Methods 2 nd. ed.- method 3500, U.S. Department of Health, Education and Welfare.
- Hoeksma, P. 1988 - De samenstelling van drijfmest die naar akkerbouwbedrijven wordt afgezet. Wageningen, IMAG-DLO, p. 18.
- Nash, T. 1953 - The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochemical Journal*, 55, p. 416-421.
- Pain, B.F. and J.V. Klarenbeek. 1988 - Anglo-Dutch experiments on odour and odour emissions from landspreading livestock wastes. Wageningen, IMAG-DLO research report 88-2, 36 pp.
- Strom, J.G. and H. Won Jun. 1980 - Kinetics of hydrolysis of methenamine, *J. Pharm.Sci.*, 69, p. 1261-1263.
- Tada, H. 1960 - Decomposition reaction of hexamine by acid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, p. 255-263.
- Vlassak, K., Bomans, H. and R. van den Abbeel. 1990 - Ammonia emission and control after land spreading livestock waste. In: *Odour and ammonia emissions from livestock farming*. V.C. Nielsen, Voorburg, J.H. and P. L'Hermite (eds.), Elsevier applied science, London, p. 116-125.
- Wilson, J.D, Thurtell, G.W., Kidd, G.E. and E.G. Beauchamp. 1982 - Estimation of the rate of gaseous mass transfer from a surface source plot to the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 16, p. 1861-1867.

Bijlage I Micrometeorologische massabalansmethode

Theorie

De metingen van de ammoniakemissie worden ondermeer uitgevoerd met de micrometeorologische massabalansmethode. Een uitgebreide beschrijving van deze methode is te vinden in Denmead (1983). Hier wordt volstaan met een beknopte beschrijving. De micrometeorologische massabalansmethode is gebaseerd op het verschil in aan- en afvoer van ammoniak over een proefveld (Figuur 3a). Bij afwezigheid van ammoniak bovenwinds van het proefveld wordt de ammoniakflux F vanaf het veld gegeven door:

$$F = \frac{1}{x} \int_{z_0}^{z_p} (\bar{u}(z) \cdot \bar{c}(z) + u'(z) \cdot c'(z)) dz \quad (1)$$

waarin:

- F = flux [$\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$];
- x = aanstroombgengte, de afstand tussen de plaats waar de wind het veld binnenkomt en de centrale mast [m];
- z_p = de hoogte waar de ammoniakconcentratie gelijk wordt aan de achtergrond (zie Figuur 3b) [m];
- z_0 = de ruwheidslgengte (de hoogte waarop u gelijk aan 0 wordt) [m];
- $u(z) \cdot c(z)$ = de in de tijd gemiddelde horizontale flux veroorzaakt door horizontale convectie op hoogte z van de centrale mast [$\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$];
- $u'(z) \cdot c'(z)$ = de turbulente flux veroorzaakt door horizontale diffusie loodrecht op de windrichting [$\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$].

In het algemeen wordt aangenomen dat de laatste term verwaarloosbaar is ten opzichte van de convectieve term (Denmead, 1983; Denmead et al., 1977; Beauchamp et al., 1982; Beauchamp et al., 1987). Vergelijking (1) wordt daarom vereenvoudigd tot:

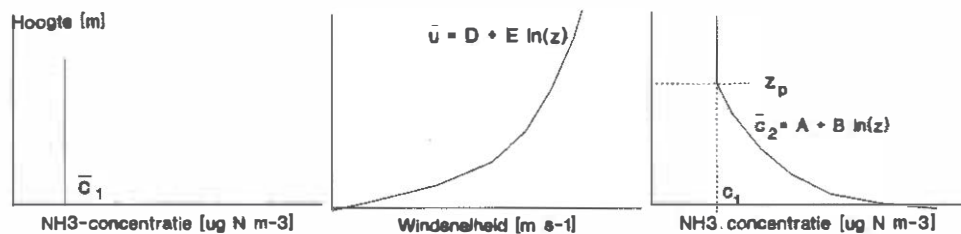
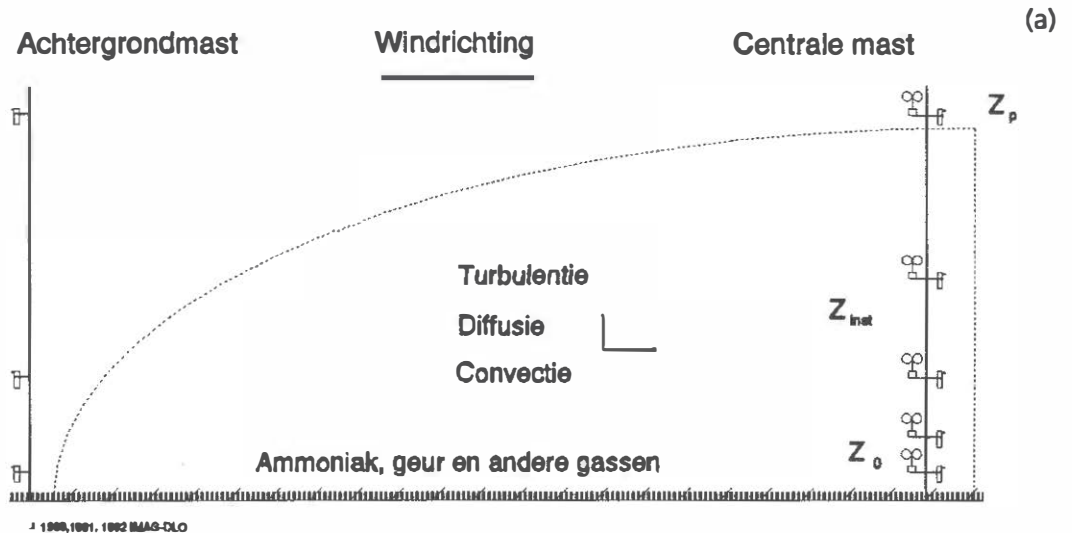
$$F = \frac{1}{x} \int_{z_0}^{z_p} \bar{u}(z) \cdot \bar{c}(z) dz \quad (2)$$

Bij aanwezigheid van ammoniak in de achtergrondlucht moeten zowel boven- als benedenwinds de profielen van de ammoniakconcentratie worden vastgesteld (Figuur 3b). Met deze profielen kan vervolgens het profiel van de horizontale flux worden berekend (zie Figuur 3c). De geïntegreerde horizontale flux over de hoogte levert voor beide meetposities de flux door een vertikaal vlak van eenheidsbreedte. De netto flux van het proefveld is het verschil tussen de fluxen door beide vertikale vlakken. De flux kan worden uitgedrukt per landoppervlakte d.m.v. deling door de aanstroombgengte:

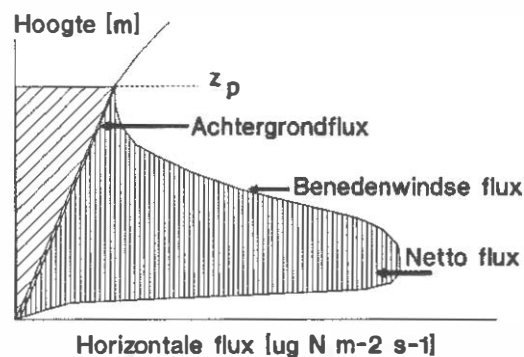
$$F_N = \frac{1}{x} \left(\int_{z_0}^{z_p} \bar{u}(z) \cdot \bar{c}_2(z) dz - \int_{z_0}^{z_p} \bar{u}(z) \cdot \bar{c}_1(z) dz \right) \quad (3)$$

waarin:

- F_N = nettoflux [$\text{g m}^{-2}\text{s}^{-1}$];
- $c_1(z)$ = de gemiddelde bovenwindse ammoniakconcentratie op hoogte z [g m^{-3}];
- $c_2(z)$ = de gemiddelde benedenwindse ammoniakconcentratie op hoogte z [g m^{-3}].



(b)



(c)

Figuur 4 Schematisch overzicht van de stappen in de bepaling van ammoniakemissie gebruikmakend van de micrometeorologische massabalansmethode; (a) veldopstelling in relatie tot windsnelheid, (b) typische vormen van de profielen van ammoniakconcentratie en windsnelheid en (c) de profielen van de horizontale flux boven- en benedenwinds van het veld (naar Ryden en McNeill, 1984).

Uit voorgaand onderzoek bleek dat er een lineair verband bestaat tussen de logaritme van de hoogte en de windsnelheid en tussen de logaritme van de hoogte en de ammoniakconcentratie:

$$u = D + E \ln(z) \quad (4)$$

$$c_2 = A + B \ln(z) \quad (5)$$

De ammoniakconcentratie in de achtergrondlucht is homogeen over de hoogte verdeeld.

Uitvoering

Bij het uitrijden wordt de mest verspreid zoals in Figuur 1 is weergegeven. De diameter van een veld is ongeveer 45 m. Een cirkelvormig veld vergemakkelijkt de berekening van de emissie. De benedenwindse flux kan dan in het midden van het veld worden gemeten, zodat de fetch voor alle windrichtingen gelijk is.

De ammoniakconcentratie in het midden van het veld is gemeten door zo snel mogelijk na het uitrijden (in ieder geval binnen 15 min) een 3,5 meter hoge mast in het midden van het veld te plaatsen (centrale mast). De centrale mast bevat 7 monsternamepunten, die in hoogte logaritmisch over de mast zijn verdeeld. Een monsternamepunt bestaat uit een wasflesje gevuld met 0,02 M HNO₃ als absorptievloeistof en een impinger. Een impinger maakt het mogelijk door middel van een pomp en aanzuigslangen lucht door de vloeistof te leiden. Het ammoniumgehalte in de absorptievloeistof is met behulp van een ionchromatograaf bepaald. De luchtsnelheid door de absorptievloeistof wordt ingesteld op 2,5 l min⁻¹. De flow wordt per meetperiode 2 keer nagemeten.

De achtergrondconcentratie is gemeten door bovenwinds van het veld een mast te plaatsen van 3,5 m hoogte (achtergrondmast). Vanwege het ontbreken van een profiel is deze mast van slechts 4 monstername punten voorzien. Bij draaiing van de wind wordt de achtergrondmast zo verplaatst dat deze bovenwinds van het veld blijft staan. Naast het proefveld is een mast opgesteld voorzien van 6 anemometers om het windprofiel te meten. Ook de anemometers zijn in hoogte logaritmisch over de mast verdeeld.

Literatuur

Beauchamp, E.G., G.E. Kidd en Thurtell. 1978 - Ammonia volatilization from sewage sludge in the field, *J. Environ. Qual.* 7, 141-146.

Beauchamp, E.G., G.E. Kidd en G. Thurtell. 1982 - Ammonia volatilization from liquid dairy cattle manure in the field, *Can. J. Soil Sci.* 62, 11-29.

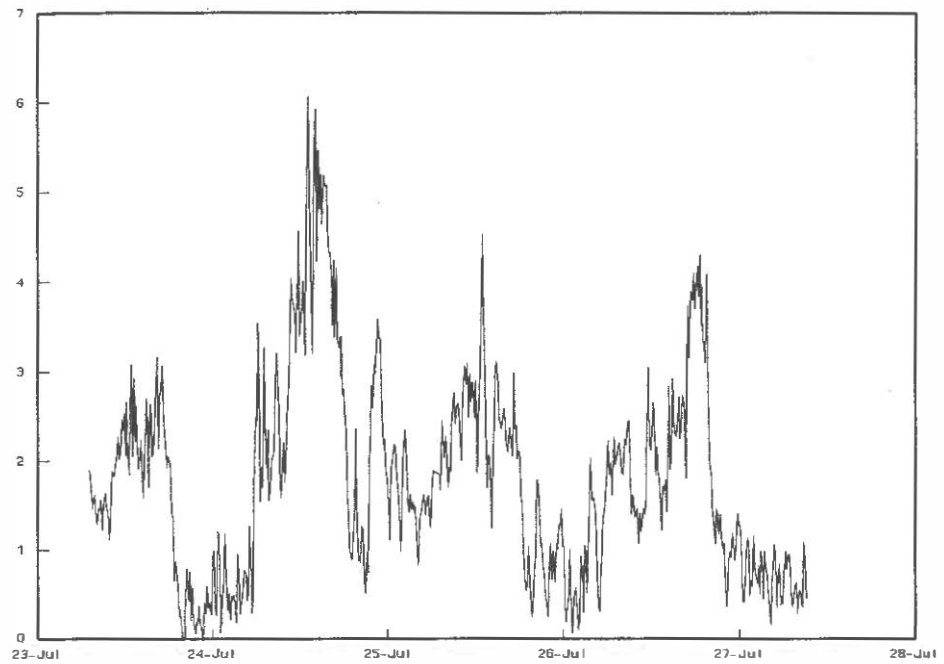
Denmead, O.T., J.R. Simpson en J.R. Freney. 1977 - A direct field measurement of ammonia emission after injection of anhydrous ammonia, *Soil Sci. Soc. Am.* 41, 1001-1004.

Denmead, O.T.. 1983 - Micrometeorological methods for measuring gaseous losses of nitrogen in the field. In: J.R. Freney en J.R. Simpson (eds), *Gaseous loss of nitrogen from plant-soil systems*, Martinus Nijhoff/Dr W Junk Pub, Den Haag.

Ryden, J.C. en J.E. McNeill. 1984 - Application of the micrometeorological mass balance method to the determination of ammonia loss from a grazed sward, *J. Sci. Food Agric.* 35, 1297-1310.

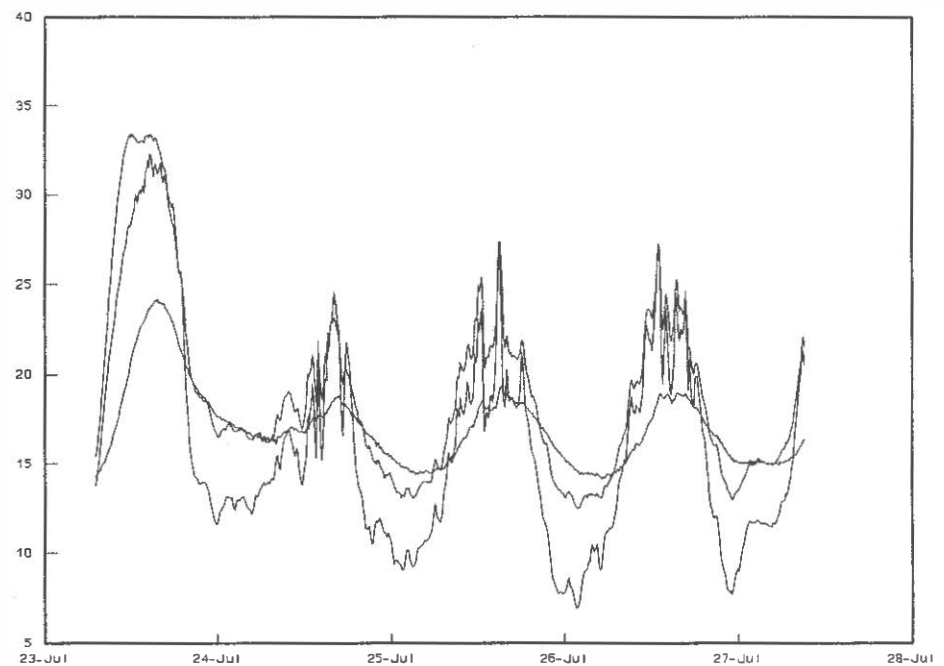
Bijlage II Weersomstandigheden tijdens het experiment

m/s

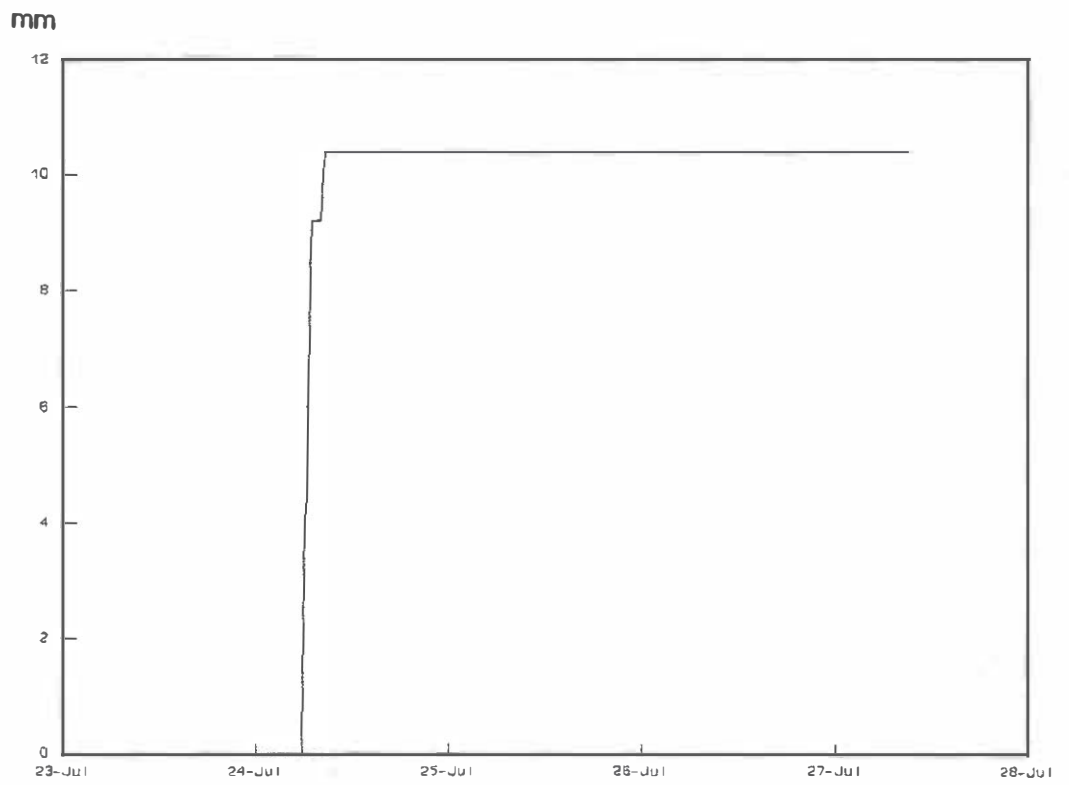


Figuur 5 Windsnelheid op 2,4 m hoogte

°C



Figuur 6 Temperatuur op 5 cm boven de grond, op de grond en 5 cm onder de grond.



Figuur 7 Neerslag

Bijlage III Emissiesnelheid per meetmethode

Bovengronds breedwerpig dunne rundermest (referentieveld)

periode na uitrijden	emissiesnel- heid [kg/ha/dag]	cumulatief verlies [kg/ha]	[%] t.o.v.	
			NH ₄ -N	N-tot
	0 - ½ uur	349,10	7,03	30,84
½ - 1½ uur	132,86	12,29	50,90	21,01
1½ - 3 uur	28,95	14,10	61,48	24,10
3 - 6 uur	10,96	15,48	67,88	26,46
6 - 9 uur	0,82	15,56	68,25	26,60
9 - 21 uur	0,40	15,77	69,18	26,96
21 - 45 uur	0,36	16,13	70,75	27,57
45 - 69 uur	-0,24	16,13	70,75	27,57
69 - 93 uur	-0,19	16,13	70,75	27,57

Toevoegen van 7% KAPTO

periode na uitrijden	emissiesnel- heid [kg/ha/dag]	cumulatief verlies [kg/ha]	[%] t.o.v.	
			NH ₄ -N	N-tot
	0 - ½ uur	10,52	0,20	5,03
½ - 1½ uur	7,24	0,54	13,19	0,91
1½ - 3 uur	0,91	0,59	14,47	1,00
3 - 6 uur	0,77	0,68	16,82	1,16
6 - 9 uur	0,16	0,71	17,34	1,20
9 - 22 uur	0,25	0,84	20,69	1,43
22 - 46 uur	0,45	1,29	31,63	2,18
46 - 70 uur	0,24	1,52	37,39	2,58
70 - 94 uur	0,04	1,56	38,43	2,56

Toevoegen van 5% KAPTO (1)

periode na uitrijden	emissiesnel- heid [kg/ha/dag]	cumulatief verlies [kg/ha]	[%] t.o.v.	
			NH ₄ -N	N-tot
0 - ½ uur	17,99	0,37	5,84	0,71
½ - 1½ uur	8,56	0,73	11,30	1,38
1½ - 3 uur	2,78	0,90	13,95	1,70
3 - 6 uur	5,05	1,48	23,02	2,81
6 - 9 uur	0,41	1,53	23,81	2,91
9 - 22 uur	0,07	1,56	24,36	2,97
22 - 46 uur	0,55	2,10	32,70	3,99
46 - 70 uur	0,38	2,48	38,68	4,72
70 - 94 uur	0,16	2,64	41,12	5,02

Toevoegen van 5% KAPTO (2)

periode na uitrijden	emissiesnel- heid [kg/ha/dag]	cumulatief verlies [kg/ha]	[%] t.o.v.	
			NH ₄ -N	N-tot
0 - ½ uur	22,57	0,47	4,75	0,91
½ - 1½ uur	12,84	1,01	10,24	1,96
1½ - 3 uur	11,67	1,72	17,35	3,33
3 - 6 uur	6,37	2,51	25,34	4,86
6 - 9 uur	2,01	2,76	27,83	5,34
9 - 22 uur	0,87	3,25	32,75	6,28
22 - 46 uur	1,30	4,52	45,62	8,75
46 - 70 uur	0,35	4,87	49,12	9,42
70 - 95 uur	0,32	5,20	52,42	10,05

Bijlage IV Snelheid van de formaldehyde-emissie per meetperiode

Toevoegen van 7% KAPTO

periode	cumulatief formaldehyde verlies [kg/ha]	cumulatief verlies t.o.v. opgebrachte formaldehyde [%]
0 - 1½ uur	28,97	24,24
1½ - 21 uur	31,80	26,60
21 - 46 uur	34,09	28,52
46 - 70 uur	34,53	28,88
70 - 94 uur	34,72	29,05

Toevoegen van 5% KAPTO (1)

periode	cumulatief formaldehyde verlies [kg/ha]	cumulatief verlies t.o.v. opgebrachte formaldehyde [%]
0 - 1½ uur	6,18	7,04
1½ - 21 uur	8,18	9,31
21 - 46 uur	8,71	9,92
46 - 70 uur	9,02	10,27
70 - 94 uur	9,08	10,34

Toevoegen van 5% KAPTO (2)

periode	cumulatief formaldehyde verlies [kg/ha]
0 - 1½ uur	2,23
1½ - 3 uur	5,48
3 - 6 uur	7,23
6 - 9 uur	7,42
9 - 20½ uur	7,46
20½ - 45 uur	7,81
45 - 69 uur	8,73
69 - 93 uur	8,93

