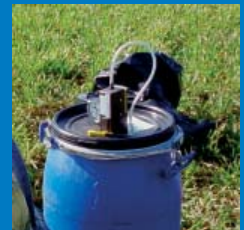




FarmTest

Lugt fra gylle udbragt i vinterhvede



Lugt fra gylle udbragt i vinterhvede

Måling af lugt med olfaktometri, MIMS og ATD-GCMS

Af Morten Bang, Dansk Landbrugsrådgivning, Landscentret, Byggeri og Teknik



Dansk Landbrugsrådgivning
Landscentret | Byggeri og Teknik

Udkærvej 15, 8200 Århus N · Tlf. 87 40 50 00 · www.landscentret.dk

Titel: Lugt fra gylle udbragt i vinterhvede
Forfatter: Agronom Morten Bang, Dansk Landbrugsrådgivning, Landscentret, Byggeri og Teknik
Review: Specialkonsulent Arne Grønkjær Hansen, Dansk Landbrugsrådgivning, Landscentret, Byggeri og Teknik
Layout: Sekretær Marianne Mikkelsen, Dansk Landbrugsrådgivning, Landscentret, Byggeri og Teknik
Grafik: Agronom Morten Bang, Dansk Landbrugsrådgivning, Landscentret, Byggeri og Teknik
Tryk: Dansk Landbrugsrådgivning, Landscentret
Udgave: 1. udgave 2005
Oplag: 100 stk.
Rapporten koster 150 kr. + moms og forsendelse og kan bestilles via internet på adressen www.landscentret.dk/netbutikken eller på telefon 87 40 55 00

Udgiver: Dansk Landbrugsrådgivning
Landscentret | Byggeri og Teknik
Udkærsvej 15, Skejby
8200 Århus N
Telefon 87 40 50 00 • Fax 87 40 50 10
E-mail farmtest@landscentret.dk
www.farmtest.dk

ISSN: 1601-6777

Forord

Denne undersøgelse er lavet i samarbejde mellem Dansk Landbrugsrådgivning, Teknologisk Institut og Lugttek A/S. Målinger af lugtkoncentrationer efter olfactometermetoden (lugtpaneller) er foretaget af Eurofins laboratorium.

En stor tak til Anders Feilberg, Teknologisk Institut og Anders Peter Adamsen fra Lugttek A/S for deltagelse i projektet med ekspertise og udstyr til prøveudtagning og lugtanalyser.

Undersøgelsen er gennemført med støtte fra Promilleafgiftsfonden.

Du kan læse denne FarmTest og mange andre på vores hjemmeside på adressen www.farmtest.dk

Ivar Ravn
Dansk Landbrugsrådgivning
Landscentret | Byggeri og Teknik

Skejby, september 2005

Indhold

Forord	4
1. Sammendrag og konklusion	6
2. Indledning og baggrund	7
2.1 Hvad er lugt?.....	7
2.2 Lugt fra svinegylle	7
2.3 Målemetoder	8
2.3.1 Olfaktometri	8
2.3.2 MIMS	9
2.3.3 ATD-GCMS	10
2.4 Udbringningsteknik.....	10
2.5 Behandling af gylle inden udbringning	11
3. Formål.....	12
4. Materialer og metoder	13
4.1 Marts/april 2004	13
4.1.1 Hatting	13
4.1.2 Gamst	13
4.1.3 Behandlinger	13
4.1.4 Udbringningsteknik.....	13
4.1.5 Målemetoder	14
4.1.6 Olfaktometri	15
4.1.7 MIMS	15
4.1.8 ATD-GCMS	15
4.2 April 2005	15
4.2.1 Udbringningsteknik.....	16
4.2.2 Gylletyper	16
5. Resultater	17
5.1 Olfaktometri	17
5.2 MIMS.....	18
5.3 ATD-GCMS	21
5.4 Sammenligning af olfaktometri med MIMS og ATD-GCMS 2004	25
5.5 Sikkerhed ved resultatbestemmelse	27
6. Diskussion	29
6.1 Olfaktometri	29
6.2 MIMS.....	29
6.2.1 2004	29
6.2.2 2005	30
6.3 ATD-GCMS	30
6.3.1 2004	30
6.3.2 2005	31
6.4 Sammenhæng mellem olfaktometri og ATD-GCMS	32
7. Konklusion og anbefalinger	33
8. Litteraturliste.....	34
9. Bilagsliste.....	35

1. Sammendrag og konklusion

Lugtgener fra gylle er igennem de senere år blevet et stigende problem, som der fra landbrugets side bliver arbejdet hårdt på at få løst. Traditionel gyllespredning er en af de hyppigste kilder til klager over lugt og den kilde, som generer flest mennesker. Nedfældning af gylle forventes at kunne reducere lugten, da gyllen helt eller delvist dækkes med jord.

En stor del af landbrugets gylle bringes ud om foråret i en etableret afgrøde, hvor der ikke er tradition for at nedfælde. Det blev derfor undersøgt, om skiveskærs-, DGI- og sortjordsnedfældning af svinegylle i vinterhvede kunne reducere lugten i forhold til traditionel slangeudlægning af gylle.

Det blev også undersøgt, om forskellige gyllebehandlingsmetoder havde indflydelse på emissionen af potentielle lugtstoffer i forhold til ubehandlet gylle. De forskellige metoder var afgangning, svovlsyrebehandling og kombineret svovlsyre- + brintoveriltebehandling. Lugtintensiteten og emissionen af lugtstoffer blev målt ved henholdsvis olfaktometri (lugtpanel), MIMS (Membrane Inlet Mass Spektrometry) og ATD-GCMS (Adsorption Thermal Desorption/Gaschromatografi Mass Spektrometry). Det blev desuden undersøgt, om de kemiske metoder, MIMS og ATD-GCMS, kunne supplere eller delvist erstatte olfaktometri.

På baggrund af de opnåede resultater kan følgende konkluderes.

Udbringningsteknik

- DGI-nedfældning har reducerende effekt overfor tunge lugtstoffer såsom phenoler, indoler og sulfider, men ikke overfor de organiske syrer.
- Skiveskærsnedfældning har reducerende effekt på mange af de potentielle lugtstoffer.
- Sortjordsnedfældning reducerer emissionen af potentielle lugtstoffer til et minimum, men sortjordsnedfældning kan ikke praktiseres i en voksende afgrøde på grund af uacceptabel stor afgrødeskade. Der bør derfor arbejdes på at udvikle metoder til lukket nedfældning i vintersæd, hvor afgrødeskaden begrænses til et minimum.

Gyllebehandling

- Afgangning af gylle reducerede emissionen af flere potentielle lugtstoffer.
- Tilsætning af svovlsyre til gylle forøger emissionen af især organiske syrer i forhold til ubehandlet gylle, mens de tunge lugtforbindelser reduceres.
- Ved kombineret svovlsyre- og brintoveriltebehandling reduceres flere forbindelser i forhold til ren svovlsyrebehandling, men emissionen er stadig højere i forhold til slangeudlægning.

Målemetoder

- MIMS kan anvendes i felten til at monitorere grupper af lugtstoffer og i visse tilfælde specifikke lugtstoffer. Resultaterne kan være tilgængelige kort tid efter målingens gennemførelse. MIMS har dog størst anvendelighed i situationer, hvor der ønskes en løbende monitoring af lugtstoffer.
- Der blev fundet korrelation mellem enkelte forbindelser målt ved ATD-GCMS og olfaktometri, hvilket indikerer, at ATD-GCMS kan bruges som supplement eller erstatte olfaktometri ved bestemmelse af lugt. Det anbefales dog, at der udføres yderligere forsøg, hvor der måles med både ATD-GCMS og olfaktometri, da ovenstående er fremkommet på baggrund af meget få resultater.

2. Indledning og baggrund

Traditionel slangeudlægning af gylle på markerne medfører, at lugtstoffer frigives og spredes i omgivelserne. Desuden er der risiko for ammoniakfordampning, når gyllen udlægges oven på jorden i forhold til, når gyllen nedbringes. Udbringning er en af de hyppigste kilder til klager over lugt og den kilde, som generer flest mennesker.

2.1 Hvad er lugt?

Lugt er en blanding af kemiske forbindelser, som er i stand til at binde sig til en receptor på en receptorcelle i næsens lugtepitel. Det vil sige, at stoffer, der ikke kan binde sig til en receptor, ikke kan fremkalde en lugt. En given lugt kan bestå af bare en enkelt kemisk forbindelse eller en blanding af mange forskellige forbindelser i forskellige koncentrationer. Hver især kan de enkelte forbindelser lugte på en bestemt måde, men ved blanding af de forskellige forbindelser kan der opstå helt nye lugte. Det betyder, at en lugts kompleksitet øges, når den består af flere forskellige forbindelser, idet det herved kan være svært at vurdere, hvilke forbindelser der bidrager med hvad til lugten. To forskellige forbindelser, der hver især ikke lugter, kan ved sammenblanding fremkalde en lugt, hvilket vanskeliggør processen med at identificere de enkelte stoffers betydning for lugt, (Hobbs et al 1995).

Det er ikke nødvendigvis de forbindelser, der forefindes i de største koncentrationer, der bidrager med den højeste lugtintensitet. Forbindelser med en meget lav lugttærskel, det vil sige forbindelser, der kan erkendes i meget lave koncentrationer, er potentielle lugtstoffer.

Koncentrationen af de enkelte forbindelser er også bestemmende for, hvor meget og hvordan en lugt opfattes. Ved lave koncentrationer kan en lugt være behagelig, mens den samme forbindelse i høje koncentrationer kan virke ubehagelig.

Opfattelsen af lugte og koncentrationer kan være meget forskellig fra person til person. Der er flere faktorer, som spiller ind i vores opfattelse af lugt blandt andet køn, alder, tidspunkt på dagen, humør og ikke mindst, hvilken type lugt der er tale om, (Bliss et al 1996).

2.2 Lugt fra svinegylle

Ved at udtage lugtprøver over laguner med svinegylle har man identificeret 167 forbindelser, samt en række forbindelser, der forekom i så lav koncentration, at de ikke kunne identificeres, (Schiffman et al 2001). Flere af de identificerede forbindelser forekom i så lave koncentrationer, at de var under de kendte grænseværdier for lugt og irritation. Som nævnt blev der registreret flere forbindelser i så lave koncentrationer, at de ikke kunne identificeres. Teoretisk kunne et eller flere af de uidentificerede stoffer være det største problem med hensyn til lugt.

Ofte vil indholdet og koncentrationen af forskellige kemiske forbindelser være afhængige af gylletype, og hvor længe gyllen har været lagret. Sammensætningen af lugt fra gylle vil nemlig ændres over tid, idet de forskellige organiske forbindelser nedbrydes, og der derved opstår nye i kraft af nedbrydningsprodukterne.

Nedenstående tabel viser de syrer, aromater og svovlholdige forbindelser, der menes at have størst betydning for lugt fra gylle.

Tabel 2.1. Syrer, aromater og svovlholdige forbindelser, der menes at have stor betydning i forbindelse med dannelse af gyllelugt. Grænseværdien for lugt er anført for de enkelte forbindelser.

Systematisk navn	Trivialnavn	Molekylvægt, g/mol	Grænseværdi*, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Ethansyre	Eddikesyre	60	363,0
Propansyre	Propionsyre	74	110,0
Butansyre	Smørsyre	88	14,5
2-methylpropansyre	Isosmørsyre	88	72,4
Pentansyre	Valeriansyre	102	20,4
3-methylbutansyre	Isovaleriansyre	102	10,5
Hexansyre	Capronsyre	116	60,3
4-methylpentansyre	Isocapronsyre	116	75,9
Heptansyre	Enantinsyre	130	148,0
Phenol	-	94	427,0
4-methylphenol	p-cresol	108	8,32
4-ethylphenol	-	122	--
Indol	-	117	0,16
3-methylindol	Skatol	131	3,09
Dihydrogensulfid	Svovlbrinte	34	--
Methantiol	-	48	2,09
Dimethylsulfid	-	62	5,89
Dimethyldisulfid	-	94	47,90
Dimethyltrisulfid	-	126	8,71

*Devos et al (1990).

I luftprøver udtaget over gylle findes der stort set altid ammoniak. Ammoniak har ikke den store indflydelse på lugt ved gylleudbringning, da det har en forholdsvis høj lugttærskelværdi, og ammoniak findes ikke i særlig høje koncentrationer i gylle, (Klasink et al 1991).

2.3 Målemetoder

I forbindelse med lugt og lugtreduktion vil det være nødvendigt at kunne måle lugten. I det følgende vil tre forskellige metoder til bestemmelse af lugt blive gennemgået: Dynamisk olfaktometri, Membrane Inlet Mass Spektrometry, MIMS og Adsorption Thermal Desorption/Gaschromatografi Mass Spektrometry, ATD-GCMS. MIMS og ATD-GCMS adskiller sig fra olfaktometri ved, at de bestemmer lugtens indhold af enkeltstoffer.

2.3.1 Olfaktometri

Olfaktometri er den traditionelle og mest brugte metode til vurdering af lugt og lugtkoncentration.

Princippet bag metoden består i, at et lugtpanel bestående af seks personer udsættes for en stigende koncentration af den pågældende lugt. Lugtens grænseværdi er den fortyndingsgrad, hvor halvdelen af lugtpanelet kan erkende lugten. Fortyndingsgraden opgives i lugtenheder pr. m^3 (LE/ m^3). Hvis en lugt således indeholder 200 LE/ m^3 , betyder det, at den skal fortyndes 200 gange, før lugten forsvinder.

Den olfaktometriske måling siger normalt ikke noget om lugtkvaliteten, altså hvor stærk eller ubehagelig at lugten føles. Det kan altså være, at to slags gylle giver anledning til samme lugtkoncentrationer, men sammensætningen af lugtens kemiske stoffer er så forskellige, at lugten fra den ene vil opleves mere generende.

Fordelen ved olfaktometri er, at man ikke behøver at kende sammensætningen af lugtprøven for at bestemme lugtkoncentrationen. Metoden giver også direkte anvendelige resultater, da man ved, hvor meget en lugt skal fortyndes før den ikke kan erkendes af en person med en gennemsnitlig lugtesans.

Metoden er også omfattet af en række ulemper. Den fortæller ikke noget om, hvilke stoffer der fremkalder lugten og på den måde ikke, hvilke stoffer der skal fjernes fra lugten, for at den ikke er generende. Da det er mennesker, der vurderer lugten, vil der være en vis usikkerhed omkring resultaterne, selvom der laves gentagelser. Metoden er også både dyr og besværlig, da den kræver, at et helt lugtpanel skal være samlet, og at prøverne skal analyseres inden for kort tid efter prøveudtagning.

2.3.2 MIMS

Ved hjælp af Membrane Inlet Mass Spektrometry, MIMS, er det muligt at bestemme de enkelte forbindelser eller grupper af forbindelser i en given lugt. Metoden består i, at den pågældende lugt suges igennem en siliconemembran, hvorved lugten sorteres i de enkelte forbindelser. De enkelte forbindelser identificeres med massespektrometri på baggrund af deres masse/ladningsforhold (m/z -værdier). Fordelen ved metoden er, at der måles online, så man får resultaterne med det samme, og at metoden er relativt billig i forhold til andre målemetoder.



Figur 2.1. MIMS-udstyret er monteret i en varevogn, så det er muligt at foretage feltmålinger.

Svagheden ved MIMS er, at der ikke sker en kromatografisk opdeling af lugtens indholdsstoffer, hvilket betyder, at man ikke med sikkerhed kan relatere en m/z -værdi til en bestemt forbindelse, hvilket kan vanskeliggøre tolkningen af resultaterne.

2.3.3 ATD-GCMS

ATD-GCMS er forkortelsen for Adsorbent Thermal Desorption Gaschromatografi Mass Spektrometry. Metoden går ud på, at lugt suges igennem et rør pakket med en adsorbent bestående af en form for aktivt kul, der fastholder lugtstofferne. Forud for selve GCMS-analysen løsrives de adsorbereede forbindelser ved termisk desorption.



Figur 2.2. Pumpe og flowmåler til udtagning af prøver for ATD-GCMS. Det lille billede viser adsorptionsrøret monteret med propper i begge ender.

Princippet ved gaskromatografi bygger på, at forskellige stoffer i en stofblanding har forskellig vedhængskraft til et passende kromatografisk materiale. Stofblandingen sendes gennem det kromatografiske materiale ved hjælp af bæregas, og de enkelte forbindelser kommer ud i rækkefølge, alt efter hvor kraftigt de binder til materialet. Herved adskilles stofblandingen i de enkelte forbindelser. Identificeringen af de enkelte molekyler sker ved massespektrometri.

Fordelen ved metoden er, at det er nemt at udtage lugtprøver, og det kræves ikke, at prøverne analyseres straks efter udtagning, samt at der opnås et kvantitativt mål for hver enkelt forbindelse. Ulempen er, at man på forhånd skal vide, hvad man søger, så man kan anvende en passende adsorbent til at binde lugtstofferne.

2.4 Udbringningsteknik

Tidligere forsøg har vist, at nedfældning af gylle reducerer ammoniakfordampningen i forhold til traditionel slangeudlægning (Hansen et al 2003). Den reducerede fordampning kan sandsynligvis tilskrives, at nedfældning reducerer overfladen af den udbragte gylle. Da valget af udbringningsteknik har indflydelse på ammoniakfordampningen, vil man umiddelbart formode, at det samme vil gøre sig gældende i forbindelse med lugt. Derfor er forskellige udbringningsteknikkers evne til at reducere lugten blevet afprøvet. De forskellige udbringningsteknikker er følgende: Slangeudlægning, skiveskærsnedfældning, DGI-nedfældning, hvor gyllen spules ned i jorden i punkter og sortjordsnedfældning. Alle udbringningsteknikker blev anvendt i vinterhvede.



Figur 2.3. Tre af de fire forskellige udbringningsteknikker anvendt i forsøgene. Fra venstre er det slangeudlægger, skiveskærnedfælder og DGI-nedfælder. De små billeder viser afgrøden efter overkørsel med de forskellige udbringningsteknikker.

2.5 Behandling af gylle inden udbringning

Da forskellige behandlinger af gylle ændrer den kemiske sammensætning, kan det have indflydelse på lugten. Følgende behandlingsmetoders indflydelse på lugten blev afprøvet: Ubehandlet gylle, afgasset gylle, svovlsyrebehandlet gylle og svovlsyre/brintoverilte behandlet gylle.

Ved afgasning nedbrydes en del af gyllens organiske materiale, så mængden af flygtige, fede syrer reduceres.

Ved svovlsyrebehandling af gylle tilsættes der svovlsyre for at sænke pH, så ammoniakfordampningen reduceres. Samtidig med tilsætning af syrer beluftes gyllen for at undgå udvikling af svovlbrinter og drive kuldioxid ud af gyllen, så gyllens bufferkapacitet nedsættes. Udvikling af svovlbrinter kræver anaerobe forhold.

Ved kombineret svovlsyre og brintoveriltebehandling oxideres lugtstoffer og bakterier, hvorved lugten skulle reduceres.

3. Formål

Formålet med undersøgelsen har været at kvantificere lugten i forbindelse med udbringning af gylle med henblik på at vurdere, hvilke tiltag der kan iværksættes for at reducere lugten forud og i forbindelse med udbringning af gylle.

Følgende blev derfor undersøgt:

- Kan forskellige typer af nedfældning reducere emissionen af potentielle lugtstoffer ved udbringning af gylle i forhold til traditionel slangeudlægning?
- Kan henholdsvis afgangning, forsuring og forsuring/brintoveriltebehandling af gylle reducere emissionen af potentielle lugtstoffer i forhold til ubehandlet gylle?
- Kan MIMS og ATD-GCMS, der måler enkeltstoffer i lugt, helt eller delvist erstatte olfaktometri (lugtpanel)?

4. Materialer og metoder

Forsøgene med lugtmålinger blev udført marts/april 2004 og april 2005. Forsøgsplanerne var forskellige de to år.

4.1 Marts/april 2004

I 2004 blev der udført forsøg på to forskellige lokaliteter og tidspunkter ved henholdsvis Hatting og Gamst. På begge forsøgsarealer var der etableret vinterhvede.

4.1.1 Hatting

Den 31. marts 2004 blev forsøget gennemført ved Hatting ved Horsens. Forsøget blev gennemført på lerjord. Vinterhveden var på forsøgstidspunktet i vækststadiet 20, begyndende buskning. På forsøgstidspunktet var jorden fugtig, men dog acceptabel for gylleudbringning.

Forsøget blev påbegyndt kl. 9 om formiddagen. På det tidspunkt var det tåget og vindstille. I løbet af formiddagen klarede det op, og solen kom frem. Samtidig begyndte det at blæse med en svag til jævn vind.

4.1.2 Gamst

Den 14. april 2004 blev lugtforsøget udført ved Gamst ved Vejen. Jordtypen var en lerblandet sandjord. På trods af en forskel på 14 dage i forhold til Hatting, var vinterhveden i Gamst også i vækststadiet 20. Jordbundsforholdene på udbringningstidspunktet var gode, hvilket vil sige, at jorden var forholdsvis bekvem.

Forsøget blev startet kl. 9 om formiddagen. Først på dagen var det skyet, men i løbet af formiddagen klarede det op. Der blæste en svag til jævn vind hele dagen.

4.1.3 Behandlinger

Følgende behandlinger blev gennemført i forbindelse med lugtforsøgene 2004:

1. Kontrol, ingen gylletildeling
2. Slangeudlægning af ubehandlet gylle
3. Skiveskærsnedfældning af ubehandlet gylle
4. DGI-nedfældning af ubehandlet gylle
5. Slangeudlægning af afgasset gylle (kun Gamst)

Behandling 5 blev ikke gennemført i Hatting. Ved begge forsøg blev der anvendt gylle fra en slagtesvineproduktion, men det stammede ikke fra den samme besætning. Det afgassede gylle, anvendt i behandling 5, kom direkte fra biogasreaktor. De forskellige gylletyper blev ikke analyseret for indhold af næringsstoffer og tørstof. Der blev udbragt gylle svarende til 25 tons pr. ha.

4.1.4 Udbringningsteknik

Gyllen blev i de to forsøg udbragt af lokale maskinstationer. Derfor var det ikke de samme maskiner, der blev anvendt i de to forsøg, men selve udbringningsteknikkerne var de samme. Der blev kørt et træk med hver behandling. Dette blev gjort lige ved siden af hinanden. Rækkefølgen af de forskellige udbringningsteknikker var tilfældig.

Ved slangeudlægning blev slangerne slæbt nede i afgrøden, så gyllen blev udlagt i bånd. Afstanden mellem slangerne var på 30 cm, og der blev udlagt i en samlet bredde på 16 m.

Den anvendte skiveskærnedfælder var en såkaldt åben nedfælder. Det vil sige, at en skive skar en ca. 3-5 cm dyb rille i jorden, hvori gyllen blev placeret. Rillen blev ikke lukket. Denne teknik frembringer en meget begrænset gylleoverflade, hvis rillen ikke overfyldes og løber over, hvilket ikke var tilfældet i forsøgene. Nedfælderskærene havde en indbyrdes afstand på 20 cm, og den samlede bredde på nedfælderens var 8 m.

Princippet ved DGI-nedfældning (Direct Ground Injection) består i, at gyllen ved 8-10 atm tryk spules i jorden i punkter, (Morken and Sakshaug 1998). Afhængig af jordbundsforholdene spules gyllen 5-10 cm ned i jorden. Derved er der ingen direkte kontakt mellem maskine og afgrødens rødder, hvilket skulle begrænse afgrødeskade og reducere trækraftbehovet. Samtidig er der ikke risiko for, at der trækkes sten op af jorden, og idet gyllen spules ned i punkter, reduceres risikoen for, at gyllen løber på skrånende terræn. I forsøgene blev gyllen spulet ned i punkter med en indbyrdes afstand på 30 cm i bredden og 15-20 cm i længderetningen. Den samlede bredde af nedfælderens var på 8 m.

4.1.5 Målemetoder

Ved udtagning af lugtprøver blev der anvendt en metode med opkoncentrering af lugten, som er udviklet ved Forskningscenter Bygholm, (Hansen et al 2004). Erfaringer har vist, at det er nødvendigt at opkoncentrere lugten på et afgrænset areal, for at koncentrationen af lugtstoffer i de udtagne prøver er kraftige nok til den efterfølgende olfaktometrianalyse, (Hansen 2004). Metoden kan vise den relative forskel mellem behandlinger, men ikke den eksakte emission af lugt pr. tidsenhed.

Et kammer med et areal på 1,85 m² og et volumen på 0,79 m³ blev placeret på det areal, hvorpå der var udbragt gylle. Kammeret var udført af kraftigt plastik og var udvendigt beklædt med alufolie for at reducere opvarmningen ved solens indstråling. Indvendigt i kammeret var der monteret en ventilator for at sikre ens koncentration af lugt i hele kammerets volumen. Prøver til analyse blev udtaget fra to huller med en diameter på ca. 12 mm i toppen af kammeret. Der blev i alt anvendt fem ens kamre, et for hver behandling.



Figur 4.1. Billedet viser et prøveudtagningskammer beklædt med alufolie, samt beholder til udtagning af prøver for olfaktometri. Det lille billede viser kammeret indvendigt med den elektriske blæser.

Kamrene blev placeret på tværs af kørselsretningen, hvorefter lugten blev opkoncentreret i 15 minutter inden første prøveudtagning. Temperaturen blev målt ved hver prøveudtagning.

Fra kamrene blev der udtaget prøver til henholdsvis olfaktometri, MIMS og ATD-GCMS.

4.1.6 Olfaktometri

De prøver, der skulle analyseres ved olfaktometri, blev udtaget i 20 liters poser af Tedlar®, der hverken afgiver eller optager lugt. Selve prøveudtagningen blev foretaget ved, at Tedlarposen blev placeret i en lukket beholder. Fra posen gik en slange, også Tedlar®, til selve prøvetagningskammeret. Ved at suge luft ud af beholderen blev Tedlarposen fyldt med luft uden at komme i kontakt med selve pumpen. Det tog 5-7 minutter at fylde poserne med luft. Det udtagne volumen svarede til 2,5 % af kammerets samlede volumen. Inden den egentlige prøveudtagning blev Tedlarposerne "afklimatiseret" ved at fylde dem med prøveluft for derefter at tømme dem igen.

Af hensyn til økonomien blev der ikke udtaget prøver til olfaktometri til alle tidspunkter og for alle behandlinger.

Prøverne blev sendt til analyse hos Eurofins Danmark A/S ved Galten, hvor de blev analyseret inden for 24 timer efter udtagning. Eurofins Danmark A/S har ved olfaktometri en detektionsgrænse på 100 LE/m³.

4.1.7 MIMS

Målingerne blev foretaget online, hvor lugten blev suget direkte fra prøvetagningskammeret til MIMS-apparatet i slanger af teflon. Igennem forsøgsforløbet blev der suget luft fra kammeret med en hastighed på 300 ml luft pr. minut. Instrumentet blev betjent af Anders Feilberg fra Teknologisk Institut.

4.1.8 ATD-GCMS

Til udtagning af prøver for analyse ved ATD-GCMS blev anvendt en metode udviklet af firmaet Lugttek A/S, Tjele, kaldet IQO (Identification and Quantification of Odorants). Lugtstofferne blev opsamlet i et adsorptionsrør af rustfrit stål med en længde på 100 mm og med en indvendig diameter på ca. 6 mm. Røret var pakket med en adsorbent, der bandt relevante organiske forbindelser. Lugten blev suget fra prøveudtagningskammeret igennem det pakkede rør, hvorved de relevante organiske forbindelser blev afsat på adsorbenten. Luften blev suget igennem røret med en hastighed på 200 ml/min, der blev suget i 30 minutter, hvilket gav et samlet prøveudtagningsvolumen på 6 liter. Røret blev derefter lukket i begge ender for at undgå forurening med fremmede lugtstoffer.

Efter udtagning blev prøverne bragt til Lugttek A/S's laboratorium, hvor de senere blev analyseret med ATD-GCMS.

4.2 April 2005

I 2005 blev der kun udført forsøg ved Gamst den 14. april. Derimod blev der udført to forskellige forsøgsserier med henholdsvis forskellige udbringningsteknikker og gylletyper. Prøverne blev udtaget ved samme metode som i 2004, men der blev kun udtaget prøver for MIMS og ATD-GCMS. Det var Teknologisk Institut, der foretog både MIMS og ATD-GCMS analyserne. I 2005 blev der også målt for lugtens indhold af svovlbrinte. Da svovlbrinte er en meget flygtig forbindelse, kan den ikke bestemmes ved hjælp af MIMS eller ATD-GCMS. Svovlbrinteindholdet blev bestemt med en svovlbrintemåler, Jerome 631X, fra Arizona Instruments.

Der blev udtaget prøver for lugtanalyse en, fem og 29 timer efter udbringning af gyllen. Lugten blev målt med MIMS og ATD-GCMS til alle tidspunkter og behandlinger.

4.2.1 Udbringningsteknik

Følgende behandlinger blev udført med henblik på at vurdere udbringningsteknikkens betydning for lugtudbredelsen. Ved alle behandlinger blev der udbragt ubehandlet svinegylle, der stammede fra en slagtesvinsbesætning:

1. Kontrol, ingen gylletildeling
2. Slangeudlægning
3. Skiveskærsnedfældning
4. DGI-nedfældning
5. Sortjordsnedfældning

Der blev udbragt gylle svarende til 25 tons pr. ha. I forhold til 2004 blev der ydermere anvendt en sortjordsnedfælder i vinterhveden. Dette blev gjort for at se om en fuldstændig dækning af gyllen med jord kunne fjerne lugten. Der blev kørt et træk med hver af de forskellige behandlinger ved siden af hinanden. Rækkefølgen mellem behandlingerne var tilfældig.

Forsøget blev startet kl. 9.00 om morgenen, hvor vejret var klart og solrigt. Boniteten blev vurderet til værende lerblandet sandjord. På udbringningstidspunktet var jorden tør, og vinterhveden var omkring vækststadiet 30.

4.2.2 Gylletyper

For at vurdere hvorledes forskellige behandlinger af gyllen influerede på lugten, blev der målt lugt ved følgende behandlinger:

1. Kontrol, ingen gylletildeling
2. Ubehandlet svinegylle
3. Svovlsyrebehandlet svinegylle
4. Svovlsyre-/brintoveriltebehandlet svinegylle
5. Afgasset gylle, lagret

Ved alle behandlinger blev gyllen udbragt med vandkande i småparceller, hvilket skulle imitere slangeudlægning.



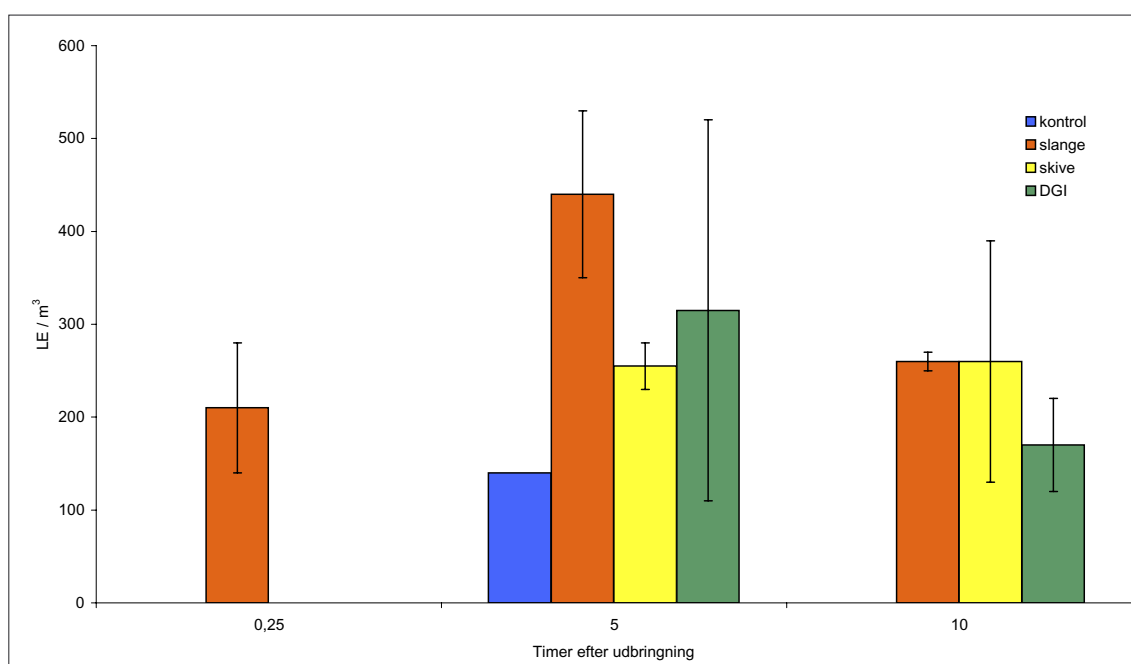
Figur 4.2. "Slangeudlægning" af de forskellige gylletyper i småparceller.

5. Resultater

I dette afsnit er medtaget de vigtigste resultater fra de to forsøgsår. De resterende resultater kan findes i bilagene bagerst i rapporten.

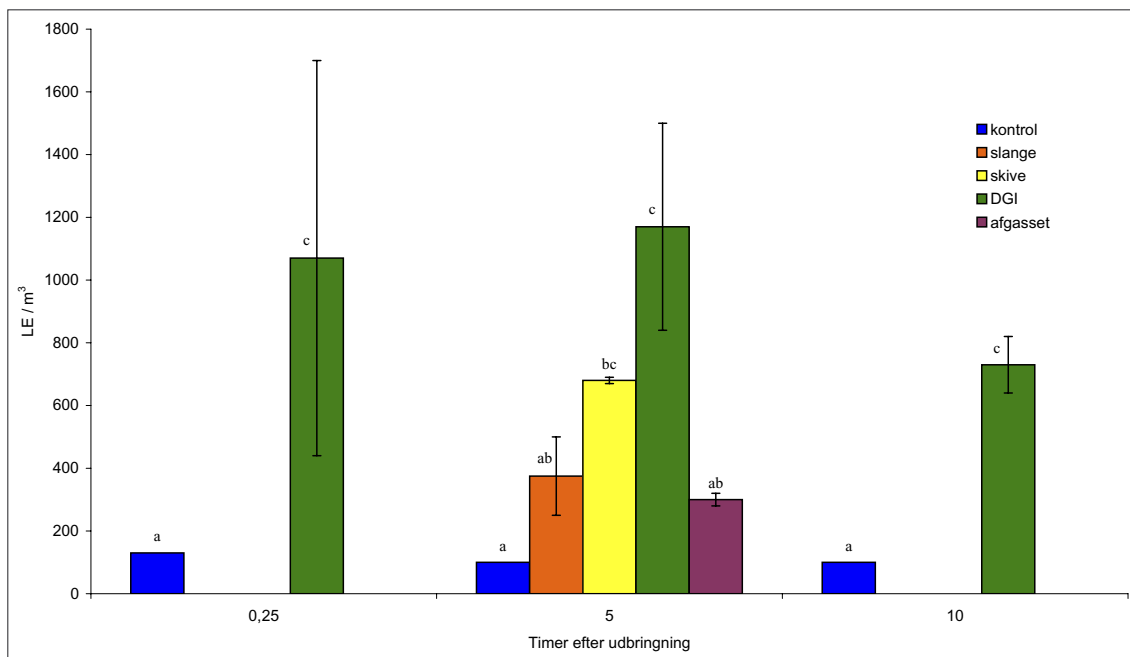
5.1 Olfaktometri

Som nævnt under kapitel 4 Materialer og metoder blev der kun udtaget prøver for olfaktometrianalyse til et begrænset antal behandlinger og tider.



Figur 5.1. Resultater for olfaktometri fra forsøget ved Hatting 2004. Fejllinjerne angiver maksimum-minimum af $n = 2$. Hvor der ikke er anført fejllinjer, er der ikke udført gentagelser.

Den statistiske analyse af resultaterne fra Hatting viste, at der ikke var nogen signifikant effekt af hverken behandlingerne eller tiden efter udbringning på lugtemissionen. Der var tendens til, at slangeudlægning lugtede mest fem timer efter udbringning.



Figur 5.2. Resultater for olfaktometri fra forsøget ved Gamst 2004. Fejllinjerne angiver maksimum-minimum af $n = 2$. Hvor der ikke er anført fejllinjer, er der ikke udført gentagelser. Bogstaverne over de enkelte søjler angiver, om der er signifikant forskel mellem behandlingerne på 95 %-niveau.

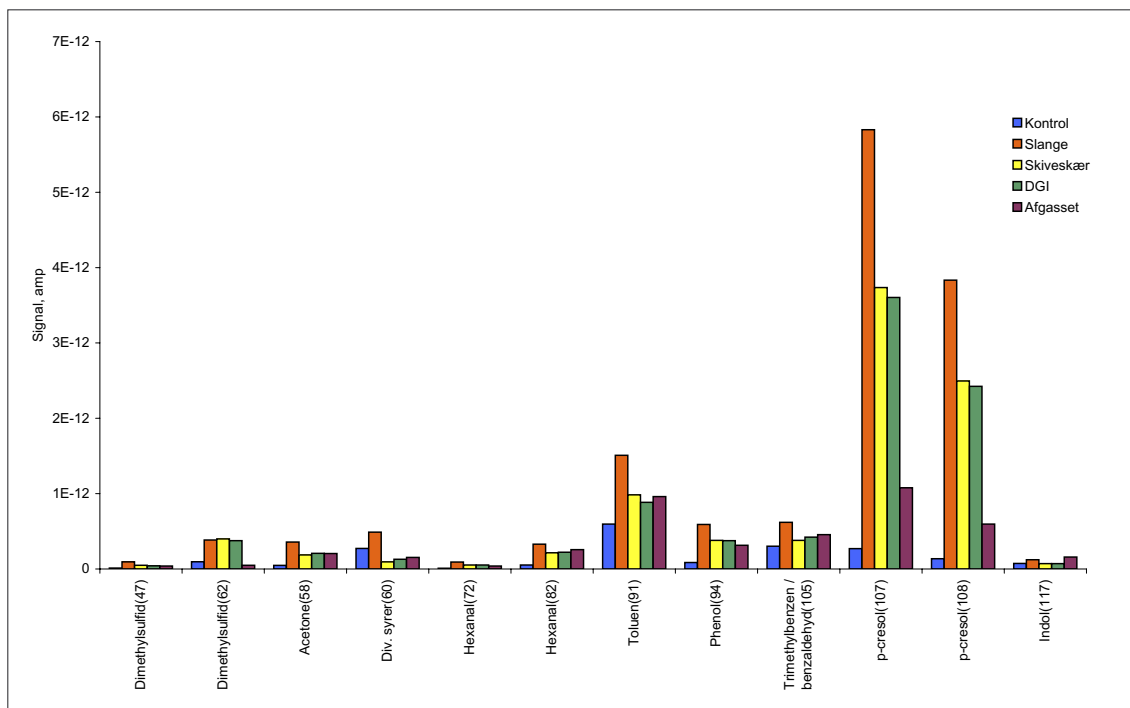
I forsøget ved Gamst var der ikke signifikant effekt af tiden efter udbringning. Der var derimod signifikant effekt af behandlingerne. Der forekom signifikant højere lugtemission ved DGI-nedfældning i forhold til både kontrol og slangeudlægning af henholdsvis ubehandlet og afgasset gylle. Til gengæld var der ikke signifikant forskel på lugtemissionen mellem kontrol og traditionel slangeudlægning af ubehandlet gylle.

De store udsving mellem gentagelser af målingerne viser, at olfaktometri kan være omfattet af stor usikkerhed, og derfor bør resultaterne omgås med en vis forsigtighed.

5.2 MIMS

Da der ikke sker en kromatografisk opdeling af forbindelserne ved MIMS, kan man ikke altid med sikkerhed sige, fra hvilke forbindelser de pågældende m/z -værdier stammer fra. Derfor er det omfattet af en vis usikkerhed, når en forbindelse er identificeret alene ud fra m/z -værdien. Ved massespektrometri kan der forekomme flere forskellige afledte ioner af den samme forbindelse og herved forskellige m/z -værdier, som indikator for det pågældende stof. Det kan også forekomme, at en bestemt m/z -værdi er indikator for flere forskellige forbindelser, der ikke kan skelnes imellem.

I 2004 blev der målt med MIMS ved både Hatting og Gamst til tiderne 15 minutter, fem og ti timer efter udbringning. I 2005 blev der målt med MIMS ved de forskellige udbringningsteknikker og gylletyper til tiderne en, fem og 29 timer efter udbringning. I nedenstående er der kun medtaget resultaterne fra målingen ved Gamst fem timer efter udbringning. Resultaterne fra de andre tidspunkter og lokaliteter kan ses i bilag 1 til 11.



Figur 5.3. Resultater fra Gamst 2004 fem timer efter udbringning af gylle. Forbindelsernes m/z-værdi er anført i parentes.

Den statistiske analyse af data fra Gamst 2004 viste, at der for flere af forbindelserne var signifikant effekt af behandlingerne. Tabel 5.1 viser de pågældende forbindelser.

Tabel 5.1. Forbindelser, hvor der var signifikant effekt af behandlinger. Den behandling med lavest emission står først. Bogstaverne angiver imellem, hvilke behandlinger der var signifikant forskel på 95 %-niveau inden for hver enkelt forbindelse.

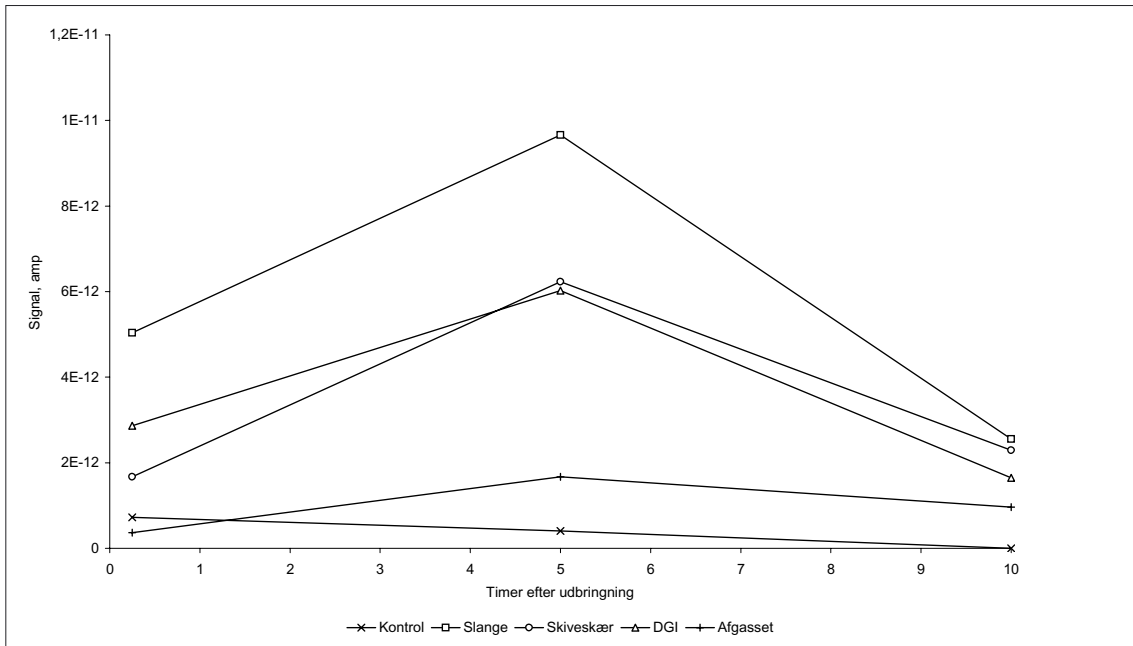
Forbindelse (m/z-værdi)	Behandling
Dimethylsulfid (62)	afgasset ^a < kontrol ^a < skiveskær ^{ab} < DGI ^{ab} < slange ^b
Phenol (94)	kontrol ^a < afgasset ^b < skiveskær ^{bc} < DGI ^{bc} < slange ^c
p-cresol (107, 108)	kontrol ^a < afgasset ^{ab} < skiveskær ^{bcd} < DGI ^{bcd} < slange ^d
Indol (117)	kontrol ^a < DGI ^a < skiveskær ^a < slange ^a < afgasset ^b

Det generelle billede er, at der forekommer den laveste emission ved kontrollen og den højeste emission ved slangeudlægning af ubehandlet gylle. I flere af tilfældene kan der dog ikke rent statistisk skelnes mellem kontrollen og enkelte af behandlingerne. Hvis der tages udgangspunkt i slangeudlægning af ubehandlet gylle, er der ikke signifikante forskelle på behandlingerne med slange, DGI og skiveskær. Emission er dog signifikant lavere ved slangeudlægning af afgasset gylle i forhold til slangeudlægning af ubehandlet gylle.

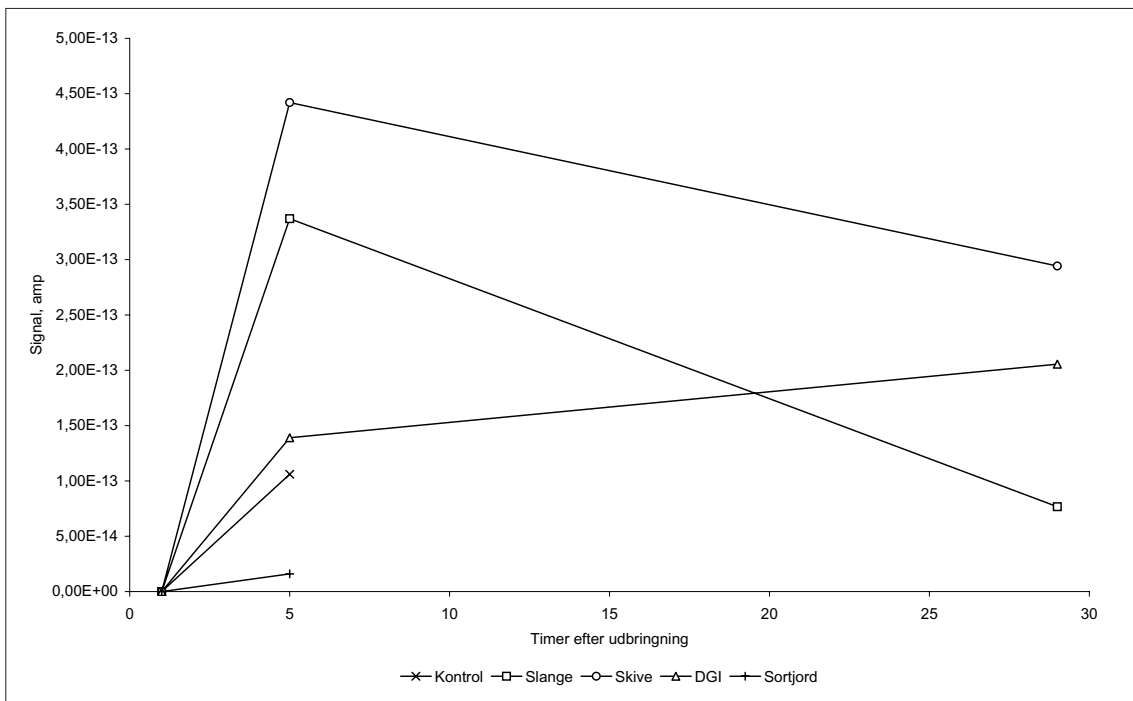
Indol falder lidt udenfor de andre tre forbindelser, idet slangeudlægning af afgasset gylle gav en signifikant højere emission i forhold til de andre behandlingsmetoder. Der var her ikke signifikant forskel mellem kontrollen og de tre udbringningsteknikker med ubehandlet gylle.

Resultaterne med MIMS fra 2005 var af varierende kvalitet som følge af, at forsøgsbetingelserne ikke var optimale og gav ikke noget entydigt billede af emissionen af potentielle lugtstoffer.

Ved emissionen over tid var det generelle billede, at der var lav emission lige efter udbringning, hvorefter emissionen steg midt på dagen for derefter at falde henunder aften og den følgende dag. Emissionen over tid er illustreret ved p-cresol i nedenstående figurer.



Figur 5.4. Emissionen af p-cresol over tid i 2004.



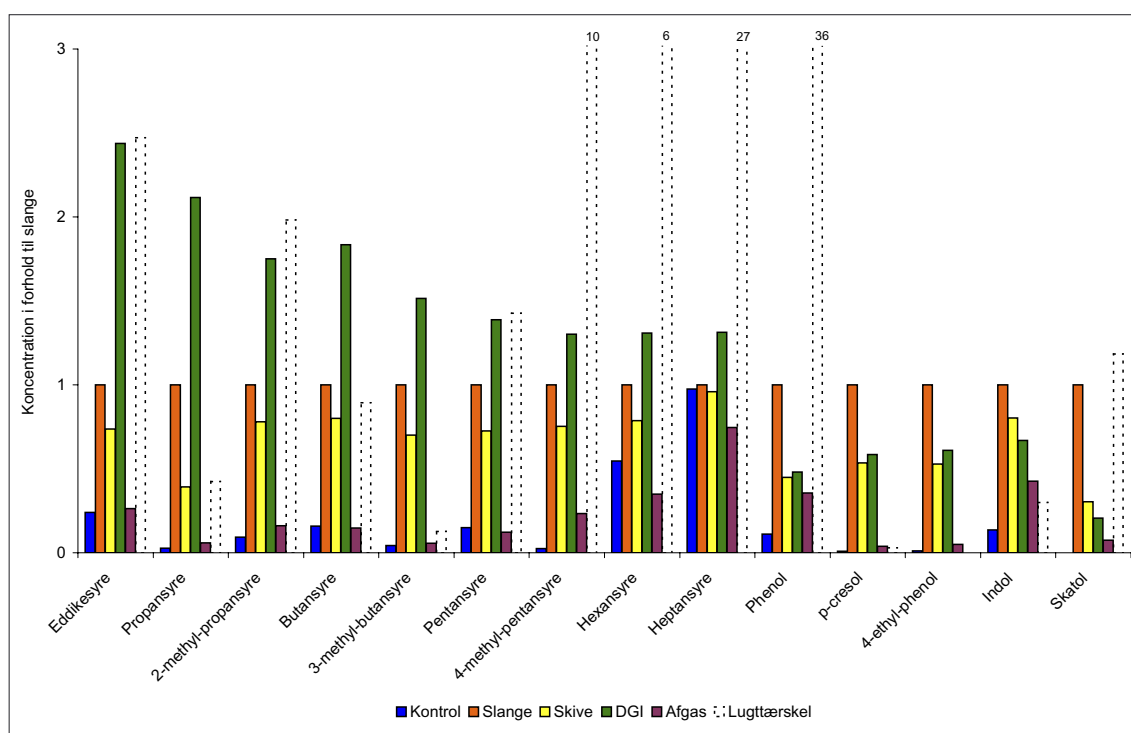
Figur 5.5. Emissionen af p-cresol over tid i 2005.

5.3 ATD-GCMS

Ved analyse af ATD-GCMS målingerne fra forsøget ved Hatting 2004 viste det sig, at resultaterne ikke kunne fortolkes (Adamsen 2005).

Således forekommer der kun resultater fra ATD-GCMS for en enkelt forsøgsdag i 2004.

ATD-GCMS resultaterne i figur 5.6-5.8 er angivet i forhold til koncentrationen ved slangeudlægning, som således er sat til 1. Desuden er der for hver enkelt forbindelse angivet dens lugttærskel ligeledes i forhold til slangeudlægning. Her er kun medtaget resultaterne for målingerne fem timer efter udbringning. De resterende resultater kan ses i bilag 12 til 20.



Figur 5.6. Resultater for ATD-GCMS 2004 fem timer efter udbringning af gylle. Resultaterne er angivet i forhold til slangeudlægning, hvor koncentrationen er sat til 1. Den forholdsmæssige lugttærskel for de enkelte forbindelser er angivet ved den stiplede søjle. Tallene over de brudte søjler angiver koncentrationen i forhold til slangeudlægning for den pågældende forbindelse.

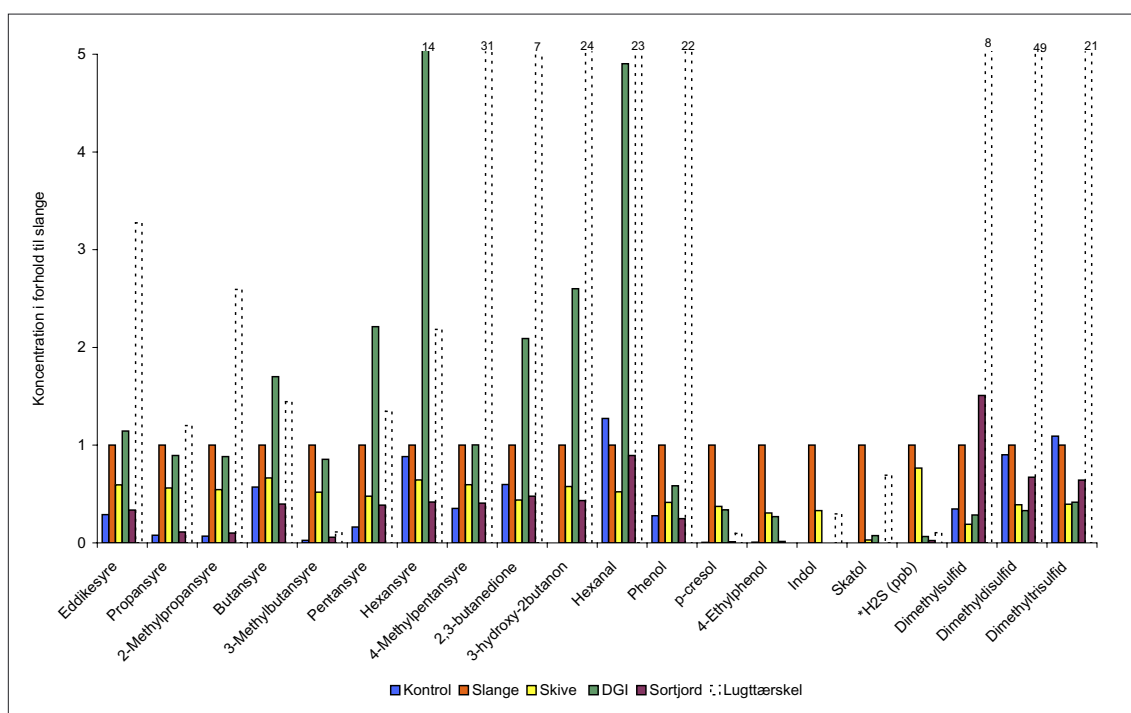
Ved den statistiske analyse blev det for hver enkelt forbindelse undersøgt, om der var nogen effekt af behandling eller tiden efter udbringning på emissionen. Tabel 5.2 viser resultaterne af den statistiske analyse for 2004.

For alle forbindelser, med undtagelse af 2-methylpropansyre, var der signifikant forskel mellem behandlingerne. Tendensen er, at kontrollen og afgasset gylle giver den laveste emission. Det kan umiddelbart være svært at skelne imellem de tre udbringningsteknikker, hvor der har været udbragt ubehandlet gylle, men der er tendens til, at den højeste emission forekommer ved slangeudlægning og DGI-nedfældning.

Tabel 5.2. Resultaterne af den statistiske analyse for ATD-GCMS-resultaterne 2004. Behandlinger er anført i stigende rækkefølge afhængig af emissionen. Bogstaverne angiver, om der er signifikant forskel mellem behandlingerne for de enkelte forbindelser på 95 %-niveau.

Forbindelse	Behandling
Eddikesyre	afgasset ^a < kontrol ^a < skiveskær ^{ab} < slange ^b < DGI ^b
Propansyre	kontrol ^a < afgasset ^a < skiveskær ^b < slange ^c < DGI ^c
Butansyre	afgasset ^a < kontrol ^a < skiveskær ^{ab} < DGI ^{bc} < slange ^c
3-methylbutansyre	kontrol ^a < afgasset ^a < skiveskær ^b < slange ^c < DGI ^c
Pentansyre	afgasset ^a < kontrol ^a < skiveskær ^b < DGI ^c < slange ^c
4-methylpentansyre	kontrol ^a < afgasset ^a < skiveskær ^{ab} < DGI ^b < slange ^b
Hexansyre	afgasset ^a < kontrol ^a < skiveskær ^a < slange ^b < DGI ^b
Heptansyre	afgasset ^a < kontrol ^{ab} < skiveskær ^{ab} < slange ^{bc} < DGI ^c
Phenol	kontrol ^a < afgasset ^b < DGI ^{bc} < skiveskær ^{bc} < slange ^c
p-cresol	kontrol ^a < afgasset ^b < skiveskær ^c < DGI ^c < slange ^d
4-ethylphenol	kontrol ^a < afgasset ^b < skiveskær ^c < DGI ^c < slange ^d
Indol	kontrol ^a < afgasset ^{ab} < skiveskær ^b < DGI ^b < slange ^c
Skatol	kontrol ^a < afgasset ^b < DGI ^c < skiveskær ^c < slange ^d

I 2005 blev der målt ATD-GCMS ved forskellige udbringningsteknikker og gyllebehandlinger.

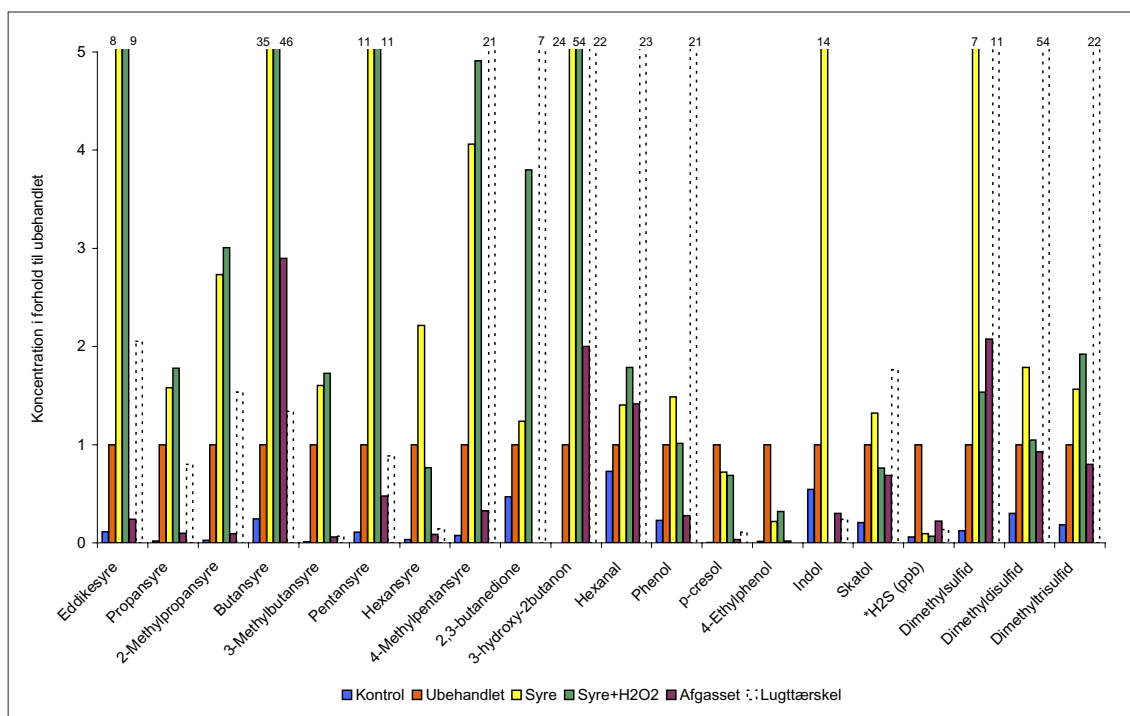


Figur 5.7. Resultater for ATD-GCMS fem timer efter udbringning ved forskellige udbringningsteknikker. Resultaterne er angivet i forhold til slangeudlægning, hvor koncentrationen er sat til 1. Den forholdsmaessige lugttærskel for de enkelte forbindelser er angivet ved den stiplede søjle. Svovlbrinte (H₂S) er målt med svovlbrintemåler. Tallene over de brudte søjler angiver koncentrationen i forhold til slangeudlægning for den pågældende forbindelse.

Den statistiske analyse viste, at der kun var signifikant effekt af udbringningsteknikker ved eddike- og butansyre. Her gav DGI-nedfældning signifikant højere emission i forhold til både kontrol, sortjords- og skiveskærnsnedfældning.

Tabel 5.3. Resultaterne af den statistiske analyse for ATD-GCMS, 2005. Udbringningsteknikkerne er anført i stigende rækkefølge afhængig af emissionen. Bogstaverne angiver, om der er signifikant forskel mellem behandlingerne for de enkelte forbindelser på 95 %-niveau.

Forbindelse	Behandling
Eddikesyre	kontrol ^a < sortjord ^a < skive ^a < slange ^{ab} < DGI ^b
Butansyre	kontrol ^a < sortjord ^a < skive ^a < slange ^a < DGI ^b



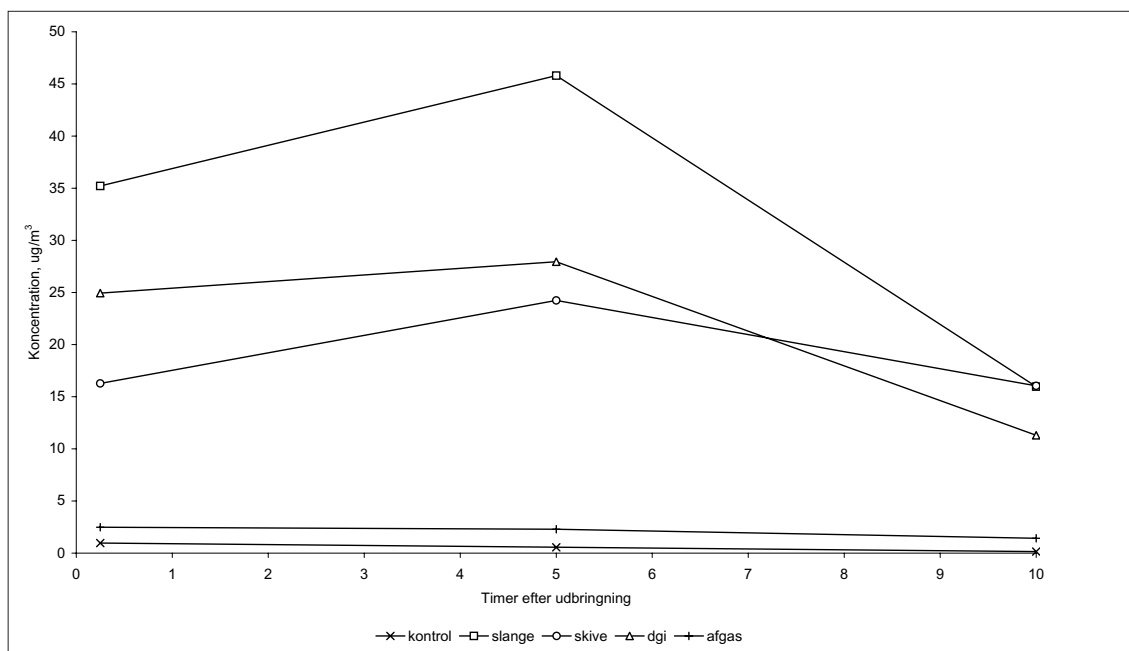
Figur 5.8. Resultater for ATD-GCMS fem timer efter udbringning ved forskellige gylletyper. Resultaterne er angivet i forhold til ubehandlet gylle, hvor koncentrationen er sat til 1. Den forholdsvis lugttærskel for de enkelte forbindelser er angivet ved den stiplede søjle. Svovlbrinte (H_2S) er målt med svovlbrintemåler. Tallene over de brudte søjler angiver koncentrationen i forhold til slangeudlægning for den pågældende forbindelse.

Den statistiske analyse viste, at for flere af forbindelserne forekom der signifikant højere emission efter behandling med svovlsyre. Afgasning af gylle gav den laveste emission af potentielle lugtstoffer.

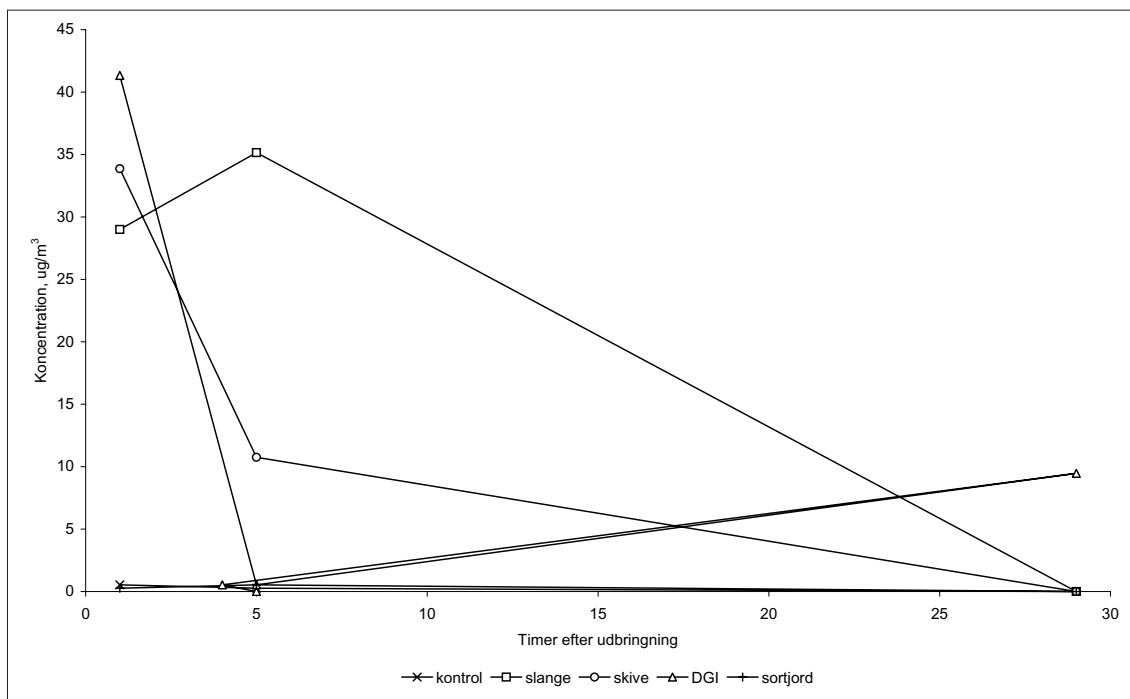
Tabel 5.4. Resultaterne af den statistiske analyse for ATD-GCMS, 2005. Gylletyperne er anført i stigende rækkefølge afhængig af emissionen. Bogstaverne angiver om der er signifikant forskel mellem behandlingerne for de enkelte forbindelser på 95 %-niveau.

Forbindelse	behandling
Propansyre	kontrol ^a < afgas ^a < ubehandlet ^{ab} < syre/H ₂ O ₂ ^{bc} < syre ^c
2-methylpropansyre	kontrol ^a < afgas ^a < ubehandlet ^a < syre/H ₂ O ₂ ^b < syre ^b
Butansyre	kontrol ^a < ubehandlet ^a < afgas ^{ab} < syre/H ₂ O ₂ ^{bc} < syre ^c
3-methylbutansyre	kontrol ^a < afgas ^a < ubehandlet ^{ab} < syre/H ₂ O ₂ ^{bc} < syre ^c
Pentansyre	kontrol ^a < afgas ^a < ubehandlet ^a < syre/H ₂ O ₂ ^b < syre ^b
Hexansyre	kontrol ^a < afgas ^a < ubehandlet ^a < syre/H ₂ O ₂ ^a < syre ^b
4-methylpentansyre	kontrol ^a < afgas ^a < ubehandlet ^a < syre/H ₂ O ₂ ^b < syre ^b
4-methylphenol	kontrol ^a < afgas ^a < syre/H ₂ O ₂ ^b < ubehandlet ^b < syre ^b

Emission over tid de to forsøgsår gav blandede resultater. I 2004 steg emissionen i løbet af dagen for derefter at falde hen under aften. I 2005 var emissionen højest en time efter udbringning for både skiveskærs- og DGI-nedfældning.



Figur 5.9. Emissionen af 4-ethylphenol over tid i 2004 målt ved ATD-GCMS.



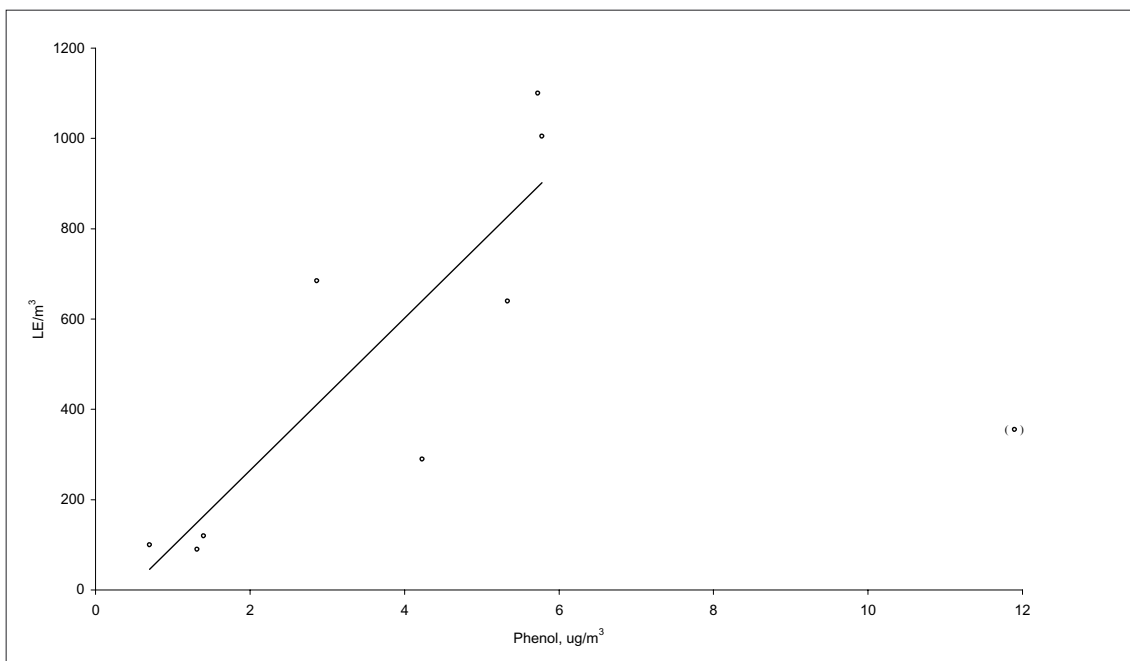
Figur 5.10. Emissionen af 4-ethylphenol over tid i 2005 målt ved ATD-GCMS.

5.4 Sammenligning af olfaktometri med MIMS og ATD-GCMS 2004

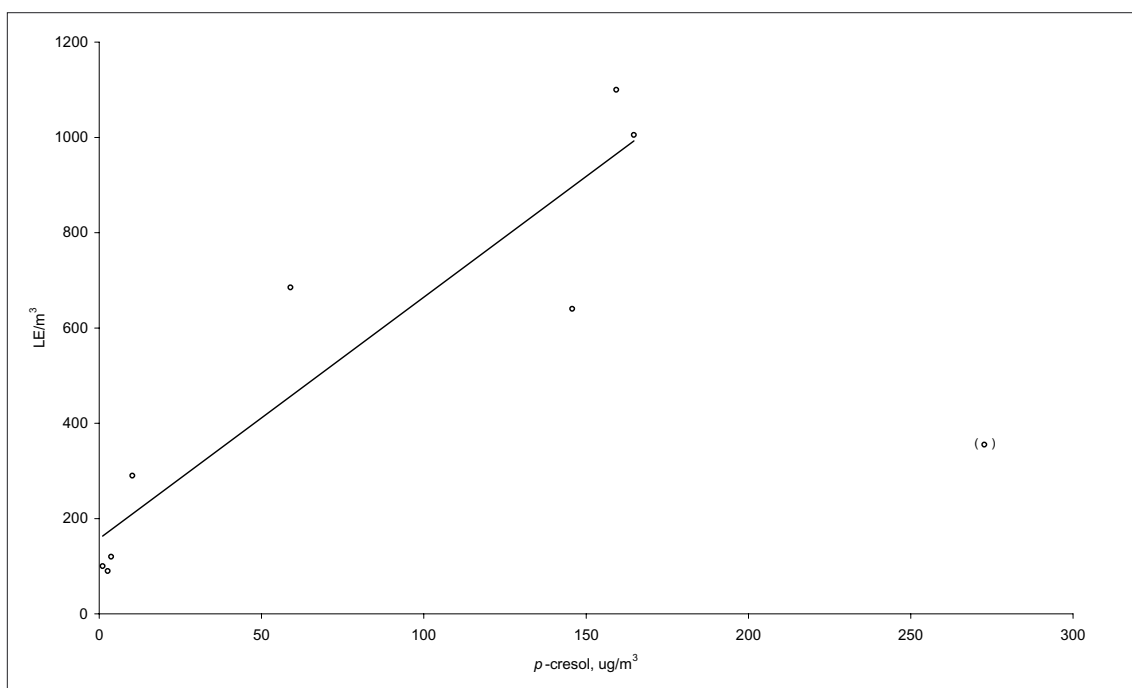
Ved hjælp af variansanalyse blev det undersøgt, om der var sammenhæng mellem emission af de enkelte forbindelser og selve lugten bestemt ved olfaktometri. Olfaktometri var responsvariabel, og hver af de enkelte forbindelser fundet ved henholdsvis MIMS og ATD-GCMS, samt behandlingerne og tiden efter udbringning var forklarende variable. Der blev udført en variansanalyse for hver enkelt forbindelse.

Der blev ikke fundet signifikant sammenhæng mellem emissionen af de enkelte forbindelser fra MIMS-målingerne og olfaktometrimålingerne.

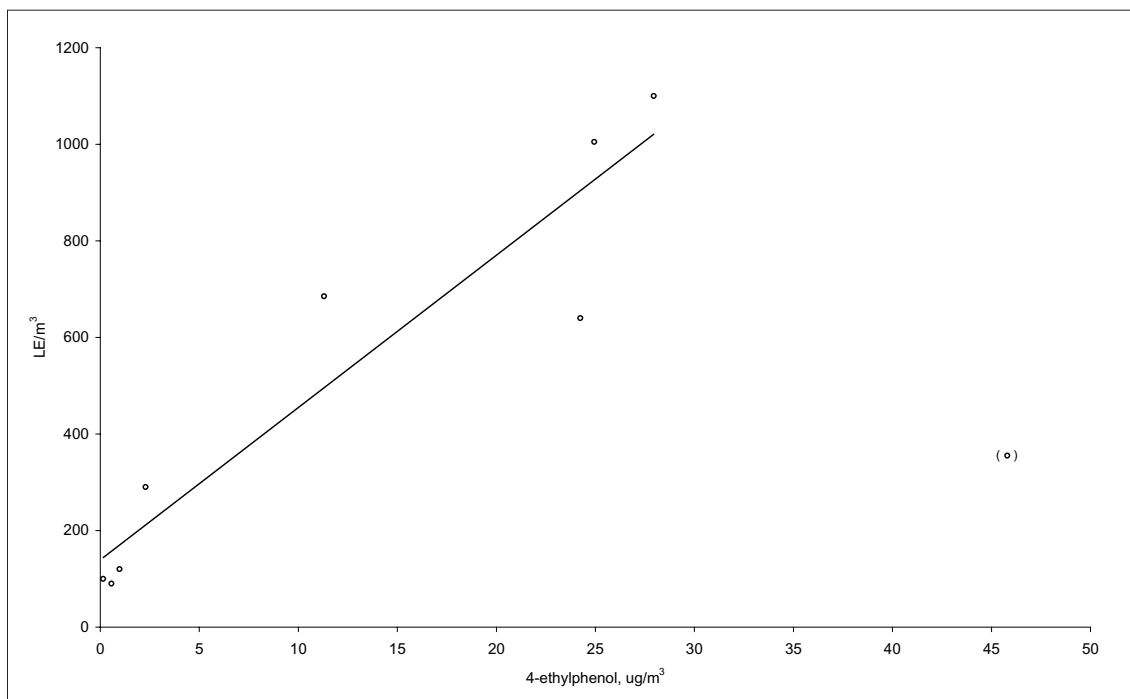
For ATD-GCMS var der derimod en signifikant sammenhæng mellem emissionen af henholdsvis phenol, p-cresol og 4-ethylphenol og olfaktometrimålingerne. I figur 5.11-5.13 er olfaktometrimålingerne plottet mod koncentrationen af henholdsvis phenol, p-cresol og 4-ethylphenol. For alle tre forbindelser gælder, at hvis der ses bort fra de afvigende punkter målt ved knap 400 LE/m³, danner de resterende punkter for hver forbindelse en rimelig ret linje. De afvigende punkter er målt ved slangeudlægning af ubehandlet gylle til tiden fem timer efter udbringning.



Figur 5.11. Olfaktometrimålingerne plottet mod koncentrationen af phenol. Punktet i parentes yderst til højre er ikke medtaget ved beregningen af den indlagte tendenslinje.



Figur 5.12. Olfaktometrimålingerne plottet mod koncentrationen af p-cresol. Punktet i parentes yderst til højre er ikke medtaget ved beregningen af den indlagte tendenslinje.



Figur 5.13. Olfaktometrimålingerne plottet mod koncentrationen af 4-ethylphenol. Punktet i parentes yderst til højre er ikke medtaget ved beregningen af den indlagte tendenslinje.

Der blev foretaget endnu en variansanalyse med olfaktometrimålingerne som responsvariabel, og hvor de tre forbindelser, der hver især var signifikante, var forklarende variable. Ved den samlede analyse viste det sig, at phenol og p-cresol ikke havde signifikant indflydelse på olfaktometriresultaterne, således var der kun effekt af 4-ethylphenol koncentrationen. Da datasættet var meget begrænset, var det ikke muligt at teste for eventuelle vekselvirkninger mellem de enkelte forbindelser.

5.5 Sikkerhed ved resultatbestemmelse

Ved olfaktometrimålingerne i 2004 blev der ved næsten alle målinger foretaget dobbeltbestemmelse, hvilket er angivet som fejllinjer i figurerne. Der kunne forekomme store afvigelser mellem de to gentagelser, hvilket gør resultaterne meget usikre.

Ved MIMS målingerne i 2004 blev der udført parallelle målinger på tre kamre, hvor der blev målt på forskellige forbindelser. I tabel 5.5 er anført den relative standardafvigelse mellem de tre parallelle målinger. Resultaterne viser, at den relative usikkerhed er i intervallet 9,3 til 14 %, hvilket må betragtes som meget tilfredsstillende taget i betragtning af, at der er tale om feltmålinger.

Tabel 5.5. Relativ standardafvigelse for MIMS-målingerne 2004 ved måling på tre parallelle kamre.

Forbindelse (m/z-værdi)	% RSD
Acetone (58)	11,5
Diverse syrer (60)	9,8
Toluen (91)	14,0
Phenol (94)	10,7
p-cresol (108)	9,3

I 2005 blev der ikke foretaget parallelle test af MIMS-apparatet.

Ved ATD-GCMS blev der i 2004 udført to gentagelser ved hver måling, hvilket er anført med fejllinjer i figurerne. I 2005 blev udført paralleltest mellem tre kamre, jf. tabel 5.6. Resultaterne viser, at den relative usikkerhed var på mellem 1,0 og 14,6 %, hvilket må siges at være meget tilfredsstillende.

Tabel 5.6. Relativ standardafvigelse for ATD-GCMS målingerne 2005 ved måling på tre parallelle kamre.

Forbindelse (m/z-værdi)	% RSD
Propansyre	8,5
3-Methylbutansyre	7,7
p-cresol	9,1
Dimethylsulfid	14,6
Dimethyldisulfid	1,0
Skatol	3,6
Eddikesyre	4,2
Dimethyltrisulfid	2,2
Pentansyre	7,7
3-hydroxy-2-butanone	5,2
4-Ethylphenol	8,4

6. Diskussion

6.1 Olfaktometri

Resultaterne fra Hatting viste, at hverken behandlingerne eller tiden efter udbringning havde signifikant effekt på lugtemissionen. Dette kan til dels skyldes, at der kun blev analyseret på et begrænset antal behandlinger og tider, og det faktum, at der forekom store afvigelser mellem gentagelserne. Således kan det på den baggrund ikke vurderes, om den ene behandling reducerer lugten mere end den anden.

Resultaterne fra Gamst, jf. figur 5.2, viser, at der ikke var signifikant forskel i lugtemission mellem kontrol og slangeudlægning af henholdsvis ubehandlet og afgasset gylle, hvilket er meget overraskende. Det skyldes formentlig usikkerhed ved selve olfaktometrianalysen, og at selve niveauet af resultaterne er meget lave i forhold til detektionsgrænsen på 100 LE/m³.

Der var ikke forskel mellem slangeudlægning af både ubehandlet og afgasset gylle og skive-skærsnedfældning, men det var der derimod ved DGI-nedfældning. Lugten blev således ikke reduceret ved nedfældning af gylle i forhold til slangeudlægning. Dette tyder på, at hvis nedfældningen skal have en positiv effekt på lugten, skal gyllen dækkes fuldstændigt med jord, hvilket kan være svært at praktisere i en voksende afgrøde.

Af de fire behandlinger udover kontrollen, er der tendens til, at slangeudlægning af afgasset gylle lugter mindst. Ved afgasning af gylle nedbrydes en del af gyllens flygtige, fede syrer, der menes at være vigtige komponenter i gyllelugt. Desuden medfører afgasning, at pH i gyllen stiger, hvilket betyder, at en faldende andel af de organiske syrer findes på fri form, hvorved syrernes fordampningspotentialer falder.

For at opnå mere sikre resultater fra olfaktometri bør der ved fremtidige målinger udtages flere gentagelser.

6.2 MIMS

6.2.1 2004

Resultaterne fra Gamst gav et mere entydigt billede af emissionen. Her var der i flere tilfælde effekt af både behandlingerne og tiden efter udbringning. Generelt var signalerne kraftigst midt på dagen, hvorefter de faldt hen under aften. Forløbet af emissionen over tid kan muligvis forklares ved en kombination af stigende temperatur i løbet af dagen, og at efterhånden som tiden går, reduceres mængden af flygtige forbindelser i det udbragte gylle.

Af de målte forbindelser menes dimethylsulfid, diverse syrer, phenol, p-cresol og indol at være vigtige komponenter i gyllelugt. De kraftigste signaler blev frembragt af p-cresol, men alene ud fra de målte signaler er det ikke muligt at sige, i hvor høj koncentration p-cresol forekom, og således heller ikke om koncentrationen oversteg lugttærsklen, jf. tabel 2.1. Hvis koncentrationen af de enkelte forbindelser ønskes, kræves der en standardkurve for hver enkelt forbindelse.

Rent statistisk kunne der ikke skelnes mellem slangeudlægning af ubehandlet gylle, skive-skærsnedfældning og DGI-nedfældning, så umiddelbart var der ingen effekt af nedfældning på emissionen af mulige lugtstoffer. Der var tendens til, at emissionen var lavest ved slangeudlægning af afgasset gylle.

6.2.2 2005

I 2005 blev forsøgsplanen udvidet, så der udover udbringningsteknikker også blev udført forsøg med forskellige typer gylle. Desuden blev der målt på et mindre antal m/z-værdier i forhold til 2004.

Resultaterne for udbringningsteknik varierede meget, således fremkom der ikke et klart billede af de forskellige udbringningsteknikkers indvirkning på emissionen af potentielle lugtforbindelser. Tendensen var dog, at emissionen fem timer efter udbringning var højest ved skiveskærnsnedfældning, men der er reelt ikke den store forskel mellem de forskellige teknikker. Resultaterne korrelerer ikke specielt godt med resultaterne fra 2004, hvor der var tendens til, at emissionen var højest ved slangeudlægning af gylle. Der kan være flere forskellige årsager til, at resultaterne ikke korrelerer, blandt andet at gyllen ikke har været den samme, forskellige vejrforhold før, under og efter udbringning og forskellige jordbundsforhold. Desuden var der blandt andet problemer med strømudfald i løbet af forsøgsperioden, hvilket sandsynligvis forklarer de blandede resultater.

Med hensyn til resultaterne opnået ved anvendelse af forskellige gylletyper var tendensen, at lige efter udbringning var emissionen højest ved det afgassede gylle. Dette ændrede sig over tid, så det syrebehandlede og syre + brintoveriltebehandlede gylle frembragte den højeste emission. Den højere emission forekom hovedsageligt for de organiske syrer, hvilket kan forklares ved, at pH i den syre og syre + brintoveriltebehandlede gylle er lavere i forhold til ubehandlet og især afgasset gylle. Dette bevirker, at en stigende andel af de organiske syrer er på fri form, hvorved fordampningspotentialet forøges.

Set over de to forsøgsår er MIMS-resultaterne af varierende kvalitet, hvilket gør det svært at komme med en samlet fortolkning af resultaterne. Da der ikke sker en kromatografisk opdeling af de enkelte forbindelser ved MIMS, er det med en vis usikkerhed, at de enkelte forbindelser bestemmes. Da formålet med forsøget blandt andet er at bestemme gyllelugts indhold af enkeltstoffer, vil det være en stor fordel, hvis bestemmelsen af enkeltstoffer er omfattet af en så lille usikkerhed som muligt.

Det tyder umiddelbart på, at MIMS ikke er særlig egnet til den her type forsøg, men den vil derimod være egnet i tilfælde, hvor niveauet af bestemte forbindelser løbende monitoreres.

6.3 ATD-GCMS

6.3.1 2004

ATD-GCMS-resultaterne viste, at for alle de målte forbindelser var der signifikant effekt af tiden efter udbringning, og for alle forbindelser på nær én var der signifikant effekt af behandlingerne på emissionen. Det generelle billede af emissionen over tid viste, at for de organiske syrer og 4-ethylphenol var emissionen lavest lige efter udbringning.

Ved flere af behandlingerne forekom enkelte af forbindelserne i så høje koncentrationer, at de oversteg den olfaktometriske lugttærskel. Det gjaldt propansyre, butansyre, 3-methylbutansyre, p-cresol og indol. Lugttærsklen for 4-ethylphenol kendes ikke.

Med hensyn til behandlingerne var det overordnede billede, at kontrollen og afgasset gylle gav den laveste emission, mens der rent statistisk ikke umiddelbart kunne skelnes imellem slangeudlægning, skiveskærnsnedfældning og DGI-nedfældning af ubehandlet gylle. Tendensen var dog, at DGI-nedfældning forøgede emissionen af organiske syrer i forhold til slangeudlægning, mens emissionen af phenoler, indoler blev reduceret.

Den forøgede emission af organiske syrer ved DGI-nedfældning kan skyldes flere ting. Når gyllen spules ned i jorden, kan det ikke undgås, at der sker en mindre grad af forstøvning af gyllen, hvilket fremmer fordampningen af de meget flygtige organiske syrer.

Ved DGI-nedfældning sker der skade på planterne, når gyllen spules ned i jorden, hvilket kan medføre, at der sker emission af stoffer fra både jord og planter.

For skiveskærnsnedfældning var tendensen, at emissionen blev reduceret uanset typen af forbindelse. Ved skiveskærnsnedfældning er afgrødeskaden på plantens overjordiske dele meget begrænset i forhold til DGI-nedfældning, hvilket delvist kan forklare den reducerede emission.

Den primære forklaring er dog sandsynligvis, at gyllen ikke i samme grad piskes op, idet den kommer i kontakt med jorden i forhold til DGI-nedfældning.

Den lave emission ved slangeudlægning af afgasset gylle skyldes sandsynligvis, at en del af de potentielle lugtstoffer nedbrydes ved afgasning. Ved afgasning forøges gyllens pH, hvilket medfører, at en faldende andel af de organiske syrer er på fri form og derved disponible for fordampning.

6.3.2 2005

Som i 2004 forekom flere forbindelser i så høje koncentrationer, at de oversteg lugttærsklen. Det gjaldt for butansyre, 3-methylbutansyre, pentansyre, hexansyre, p-cresol, indol, skatol og svovlbrinte. Samlet set var der i 2005 således flere forbindelser, der oversteg lugttærsklen i forhold til 2004. Dette skyldes formentlig forskel på gyllen og forskellige vejrforhold omkring udbringning de to år imellem.

I enkelte tilfælde blev der fundet signifikant højere emission ved DGI-nedfældning, men ellers var der ikke den store forskel imellem udbringningsteknikkerne. Tendensen var den samme som i 2004, hvor DGI-nedfældning fremmede emissionen af organiske syrer, mens den reducerede de resterende forbindelser. Sortjordsnedfældning reducerede som ventet emissionen til et minimum, men på grund af den omfattende afgrødeskade, kan den ikke praktiseres i en etableret afgrøde. Som i 2004 var der også tendens til, at skiveskærnsnedfældning havde en reducerende effekt på emissionen af alle de målte forbindelser i forhold til slangeudlægning.

Over tid var emissionen afhængig af de enkelte forbindelser, men tendensen var, at emissionen var højest fem timer efter udbringning og lavest 29 timer efter udbringning. Som nævnt tidligere blev der i 2005, udover udbringningsteknik, også udført forsøg med forskellige typer gylle. Ved tilsætning af syre steg emission af alle de målte forbindelser med undtagelse af p-cresol, 4-ethylphenol og svovlbrinte. Emissionen af de organiske syrer blev forøget i et sådan omfang, at de alle på nær 4-methylpentansyre oversteg lugttærsklen. Ved at kombinere syretilsætning med brintoveriltebehandling steg emissionen af de fleste forbindelser også, men der var tendens til, at brintoveriltetilsætningen alligevel havde en reducerende effekt på emissionen i forhold til syrebehandling alene.

Den forhøjede emission af organiske syrer ved tilsætning af svovlsyre til gyllen skyldes sandsynligvis, at når gyllens pH reduceres, vil en stigende andel af de organiske syrer være på fri form. Herved forøges fordampningspotentiallet. Tilsætning af svovlsyre medførte også stigende emission af flere af svovlforbindelserne, men dog ikke i et omfang, så det oversteg lugttærsklen.

Som i 2004 medførte afgasning af gyllen i 2005 også reduceret emission af potentielle lugtstoffer.

6.4 Sammenhæng mellem olfaktometri og ATD-GCMS

Der blev ikke fundet nogen statistisk sammenhæng mellem signalerne målt ved MIMS og olfaktometriresultaterne. Den statistiske analyse påviste derimod korrelation mellem olfaktometriresultaterne og emissionen af henholdsvis phenol, p-cresol og 4-ethylphenol bestemt ved ATD-GCMS. Ved at tilpasse en ret linje til de plottede punkter i figur 5.11-5.13, skulle det således i teorien være muligt at bestemme antallet af lugtenheder fra gyllen, når man kender koncentrationen af enten phenol, p-cresol og 4-ethylphenol. Ved samlet statistisk analyse af de tre forbindelser blev det fundet, at der kun var signifikant effekt på emissionen af 4-ethylphenol, hvilket tyder på, at de tre forbindelser interkorrelerer. Det kan sandsynligvis også være forklaringen på, at der blev fundet sammenhæng mellem phenol og olfaktometriresultaterne, selvom phenol forekommer i meget lave koncentrationer i forhold til grænseværdien for lugt.

At der ikke findes korrelation mellem flere forbindelser og olfaktometriresultaterne kan skyldes, at der ikke måles på alle betydende forbindelser, eller det faktum, at olfaktometriresultaterne er omfattet af stor usikkerhed.

Ud fra sammenligningen mellem olfaktometri og ATD-GCMS er der noget, der tyder på, at der især kan være usikkerhed omkring olfaktometrimålingen for slangeudlægning af gylle, der er det afvigende punkt i figur 5.11-5.13. Ifølge de indlagte tendenslinjer, burde slangeudlægning af gylle have frembragt mellem 1.600 og 1.900 LE/m³, men der blev i gennemsnit kun målt ca. 400 LE/m³. På den baggrund burde slangeudlægning således have frembragt den kraftigste lugt.

7. Konklusioner og anbefalinger

På baggrund af resultaterne og diskussionen kan følgende konkluderes og anbefales:

Udbringningsteknik

- På baggrund af olfaktometrimålingerne blev der ikke fundet signifikant lugtreduktion ved hverken skiveskærs- eller DGI-nedfældning i forhold til traditionel slangeudlægning. Dette er dog fremkommet på baggrund af meget usikre resultater. Ved fremtidige olfaktometrianalyser bør der derfor udføres flere gentagelser, for at opnå en tilfredsstillende sikkerhed omkring resultaterne.
- DGI-nedfældning forøgede emissionen af organiske syrer og dimethylsulfid i forhold til slangeudlægning, mens phenoler, indoler og de resterende svovlforbindelser blev reduceret. Dette tyder på, at DGI-nedfældning har positiv effekt overfor de såkaldte tunge lugtstoffer, men ikke ved de organiske syrer.
- Skiveskærnedfældning reducerede emissionen af alle de målte forbindelser. Dette tyder på, at skiveskærnedfældning har potentiale til at reducere lugten ved gylleudbringning.
- Sortjordsnedfældning reducerede emissionen af alle de målte forbindelser til et minimum, men sortjordsnedfældning kan ikke praktiseres i en voksende afgrøde på grund af uacceptabel stor afgrødeskade. Der bør derfor arbejdes på at udvikle metoder til lukket nedfældning i vintersæd, hvor afgrødeskaden er begrænset til et minimum.

Behandling af gylle

- Afgasning af gylle reducerede emission af potentielle lugtstoffer i forhold til ubehandlet gylle.
- Tilsætning af svovlsyre til gylle forøgede emissionen af især organiske syrer i forhold til ubehandlet gylle, mens emissionen af p-cresol og 4-ethylphenol blev reduceret.
- Ved kombineret svovlsyre- og brintoveriltebehandling blev flere forbindelser reduceret i forhold til ren svovlsyrebehandling, men emissionen var stadig højere i forhold til slangeudlægning.

Målemetode

- MIMS kan anvendes i felten til at monitere grupper af lugtstoffer og i visse tilfælde specifikke lugtstoffer. Resultaterne kan være tilgængelige kort tid efter målingens gennemførelse. MIMS har dog størst anvendelighed i situationer, hvor der ønskes en løbende monitoring af lugtstoffer.
- Der blev fundet korrelation mellem enkelte forbindelser målt ved ATD-GCMS og olfaktometri, hvilket indikerer, at ATD-GCMS kan bruges som supplement eller erstatte olfaktometri ved bestemmelse af lugt. Det anbefales dog, at der udføres yderligere forsøg, hvor der måles med både ATD-GCMS og olfaktometri, da ovenstående er fremkommet på baggrund af meget få resultater.

8. Litteraturliste

Adamsen, A.P. (2005), *Personlig meddelelse*. Biolog. Lugttek A/S, Niels Pedersens Allé 2, 8830 Tjele, Tlf. 89 99 25 15, email lugttek@lugttek.dk.

Bliss, P.J., Schulz, T.J., Senger, T. og Kaye, R.B. (1996), *Odour measurement - Factors affecting olfactometry panel performance*, *Water Science and Technology* 34: 549-556.

Devos, M., Patte, F., Rouault, J., Laffort, P. og Van Gemert, L.J. (1990), *Standardized human olfactory thresholds*, Oxford University Press, New York p 1-165.

Hansen, M.N., Birkmose, T.S., Mortensen, B. og Skaaning, K. (2004), *Miljøeffekter af bioforgasning og separering af gylle - Indflydelse på lugt, ammoniakfordampning og kvælstofudnyttelse*, Grøn Viden - Markbrug nr. 296.

Hansen, M.N., Sommer, S.G. og Madsen, N.P. (2003). *Reduktion af ammonia emission by shallow slurry injection, Injection efficiency and additional energy demand*. *Journal of Environmental Quality* 32: 1099-1104.

Hansen, M.N. (2004), *Personlig meddelelse*. Danmarks JordbrugsForskning, Forskningscenter Bygholm, Tlf. 76 29 60 36, e-mail MartinN.Hansen@agrsci.dk.

Hobbs, P.J., Misselbrook, T.H. og Pain, B.F. (1995), *Assessment of Odors from Livestock Wastes by A Photoionization Detector, An Electronic Nose, Olfactometry and Gas-Chromatography Mass-Spectrometry*, *Journal of Agricultural Engineering Research* 60: 137-144.

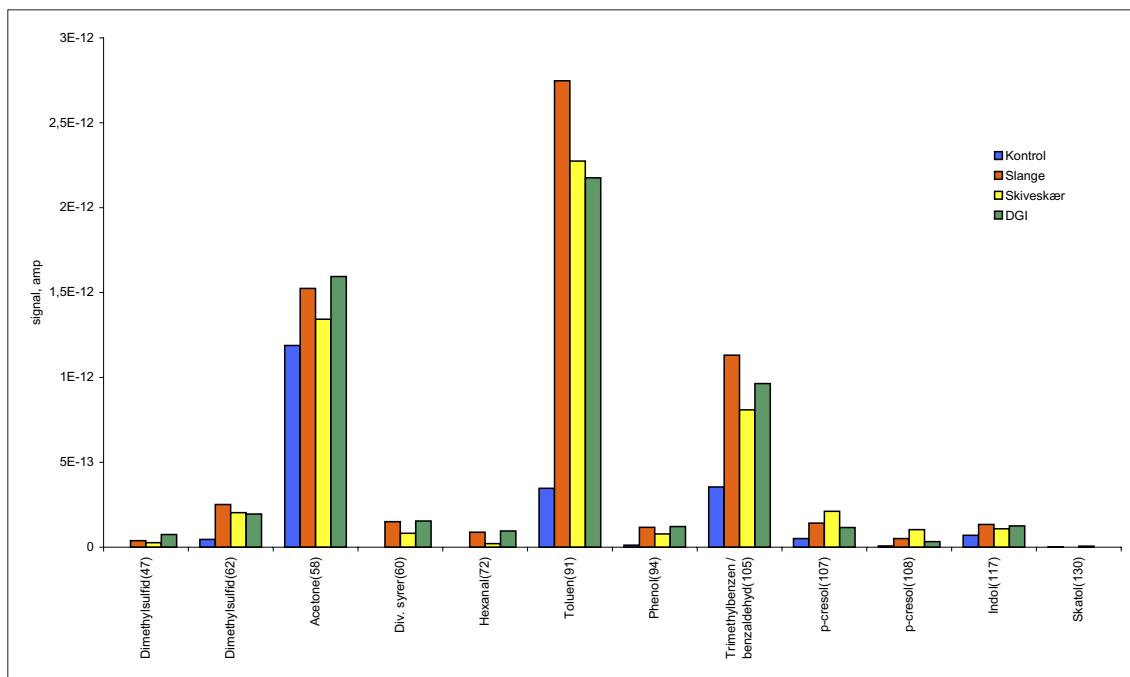
Klasink, A., Steffens, G. og Kowalewsky, H.H. (1991), *Odour and ammonia emissions from grassland and arable land*, in *Odour and Ammonia Emissions from Livestock Farming*, ed. Nielsen VC, Voorburg JH, and L'Hermité P, Elsevier Applied Science, London p 170-176.

Morken, J. og Sakshaug, S. (1998), *Direct Ground Injection of livestock waste slurry to avoid ammonia emission*, *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 51: 59-63.

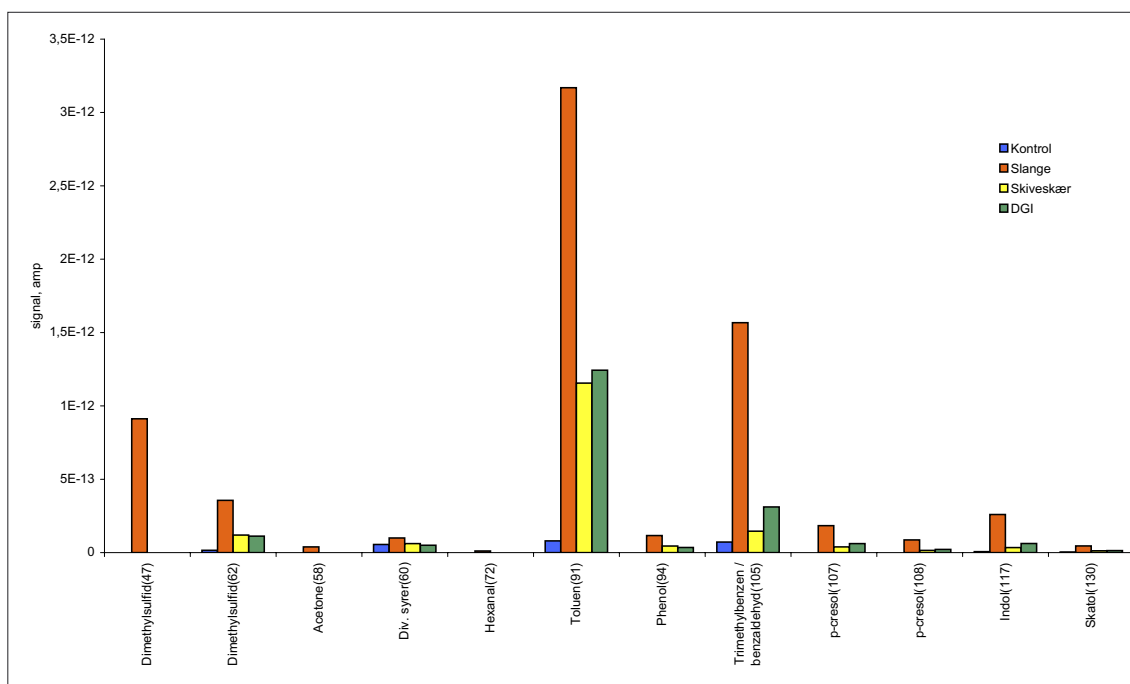
Schiffman, S.S., Bennett, J.L. og Raymer, J.H. (2001), *Quantification of odors and odorants from swine operations in North Carolina*, *Agricultural and Forest Meteorology* 108: 213-240.

9. Bilagsliste

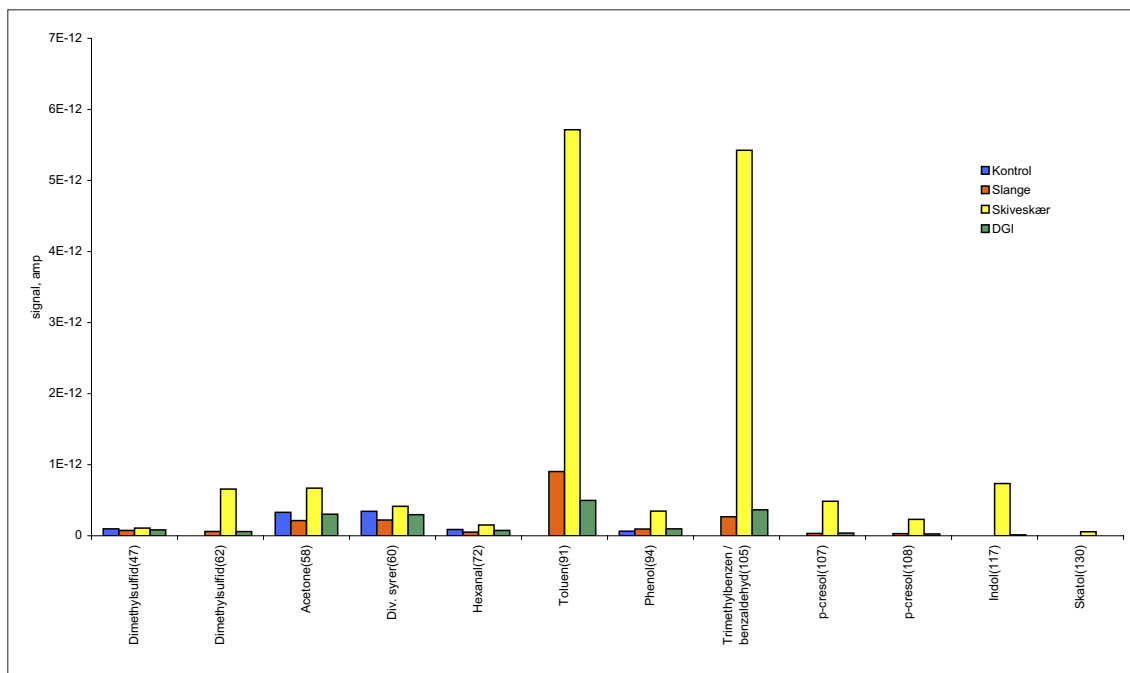
- Bilag 1. Resultater for MIMS (Hatting 2004) 15 minutter efter udbringning af gylle.
- Bilag 2. Resultater for MIMS (Hatting 2004) fem timer efter udbringning af gylle.
- Bilag 3. Resultater for MIMS (Hatting 2004) ti timer efter udbringning af gylle.
- Bilag 4. Resultater for MIMS (Gamst 2004) 15 minutter efter udbringning af gylle.
- Bilag 5. Resultater for MIMS (Gamst 2004) ti timer efter udbringning af gylle.
- Bilag 6. Resultater for MIMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) en time efter gylleudbringning.
- Bilag 7. Resultater for MIMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) fem timer efter gylleudbringning.
- Bilag 8. Resultater for MIMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) 29 timer efter gylleudbringning.
- Bilag 9. Resultater for MIMS (Gamst 2005, gylletype) en time efter gylleudbringning.
- Bilag 10. Resultater for MIMS (Gamst 2005, gylletype) fem timer efter gylleudbringning.
- Bilag 11. Resultater for MIMS (Gamst 2005, gylletype) fem timer efter gylleudbringning.
- Bilag 12. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2004) 15 minutter efter udbringning af gylle.
- Bilag 13. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2004) fem timer efter udbringning af gylle.
- Bilag 14. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2004) ti timer efter udbringning af gylle.
- Bilag 15. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) en time efter udbringning af gylle.
- Bilag 16. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) fem timer efter udbringning af gylle.
- Bilag 17. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) 29 timer efter udbringning af gylle.
- Bilag 18. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, gylletype) en time efter udbringning af gylle.
- Bilag 19. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, gylletype) fem timer efter udbringning af gylle.
- Bilag 20. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, gylletype) 29 timer efter udbringning af gylle.



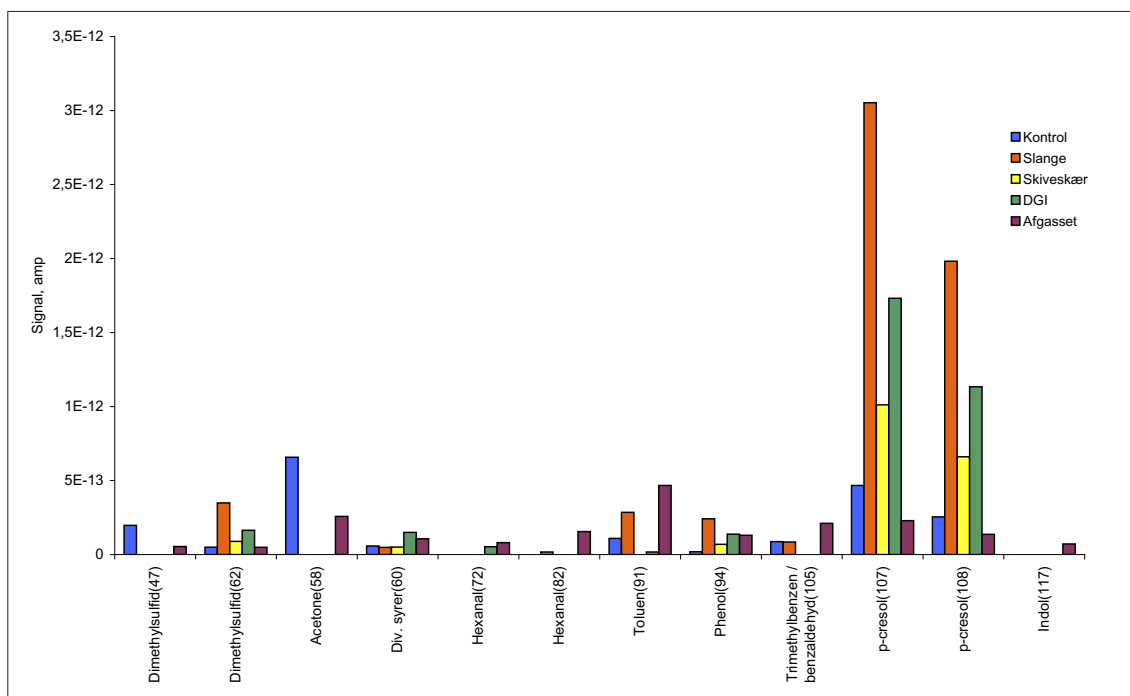
Bilag 1. Resultater for MIMS (Hatting 2004) 15 minutter efter udbringning af gylle. Forbindelsernes m/z-værdi er anført i parentes.



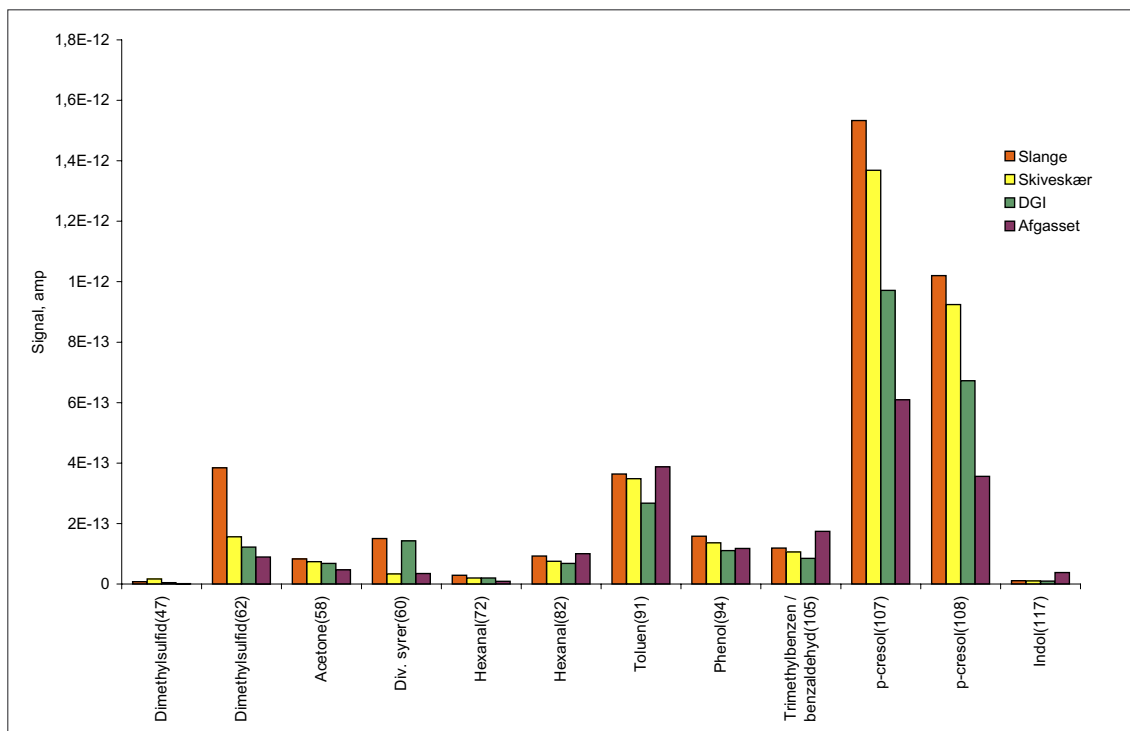
Bilag 2. Resultater for MIMS (Hatting 2004) fem timer efter udbringning af gylle. Forbindelsernes m/z-værdi er anført i parentes.



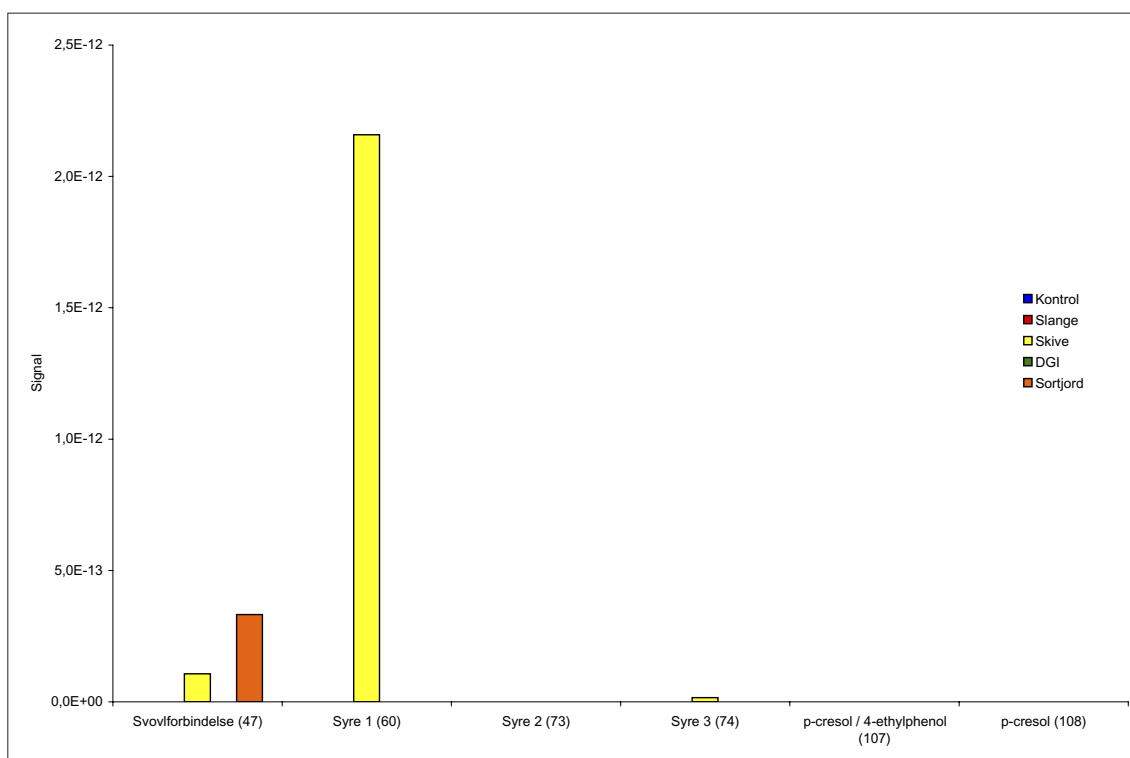
Bilag 3. Resultater for MIMS (Hatting 2004) ti timer efter udbringning af gylle. Forbindelsernes m/z-værdi er anført i parentes.



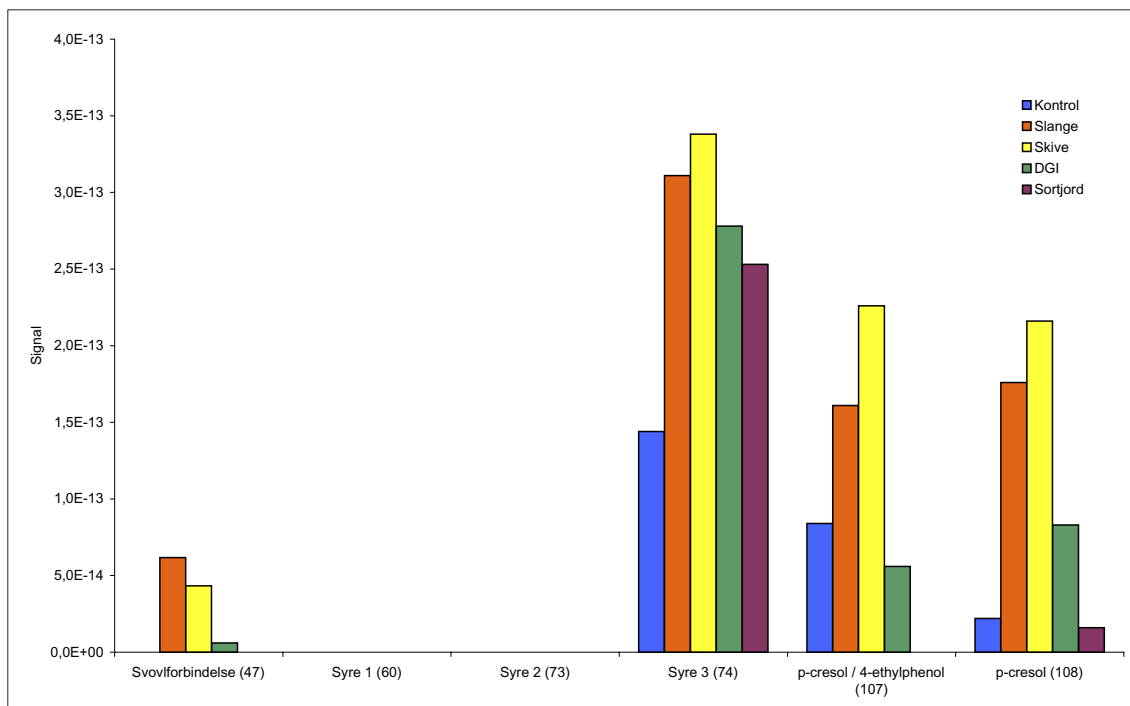
Bilag 4. Resultater for MIMS (Gamst 2004) 15 minutter efter udbringning af gylle. Forbindelsernes m/z-værdi er anført i parentes.



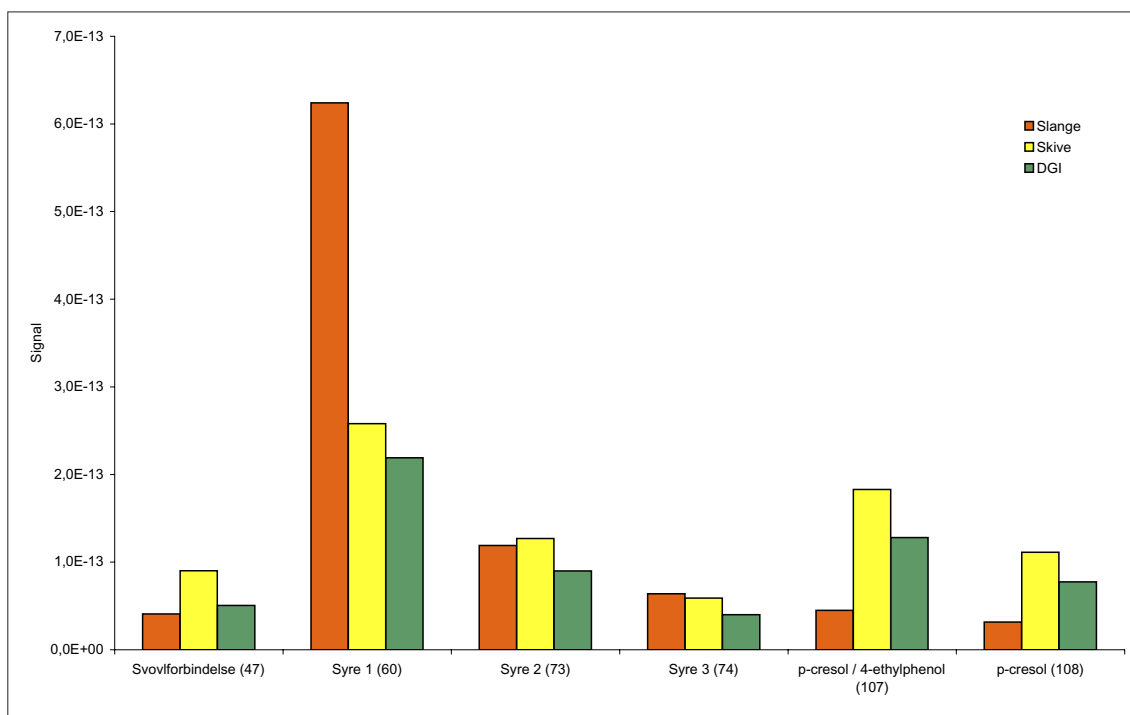
Bilag 5. Resultater for MIMS (Gamst 2004) ti timer efter udbringning af gylle. Der er ikke målt på kontrol-len efter ti timer. Forbindelsernes m/z-værdi er anført i parentes.



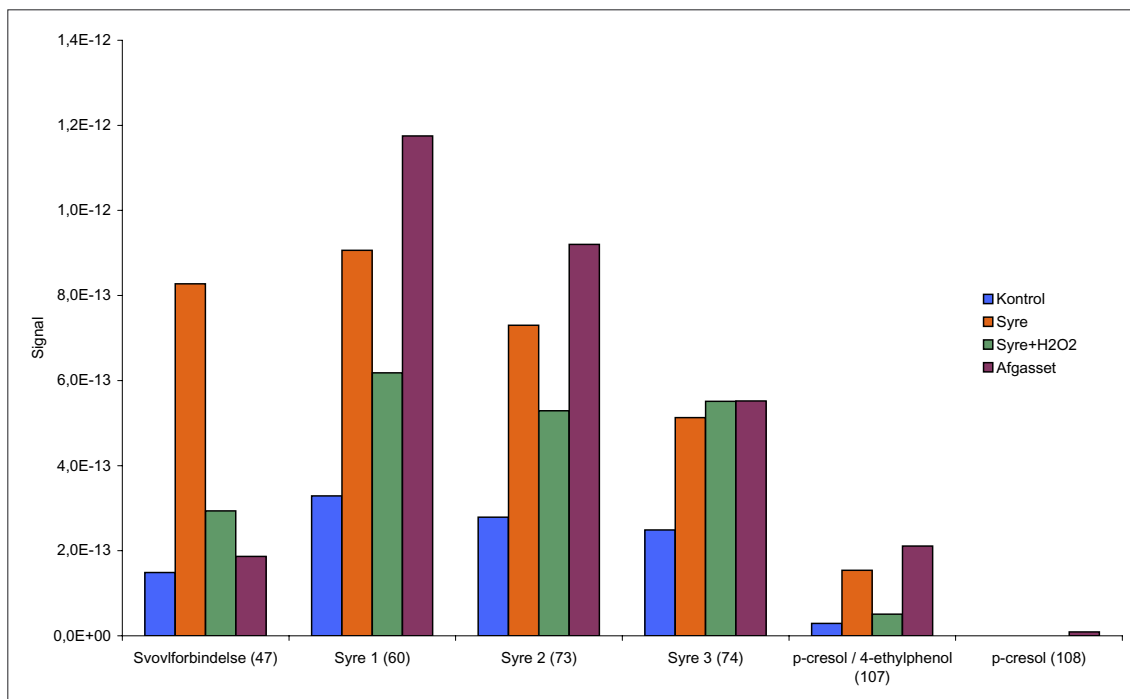
Bilag 6. Resultater for MIMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) en time efter gylleudbringning. Flere af forbindelserne frembragte så lave signaler, at de var under MIMS-apparaturets detektionsgrænse. Forbindelsernes m/z-værdi er vist i parentes.



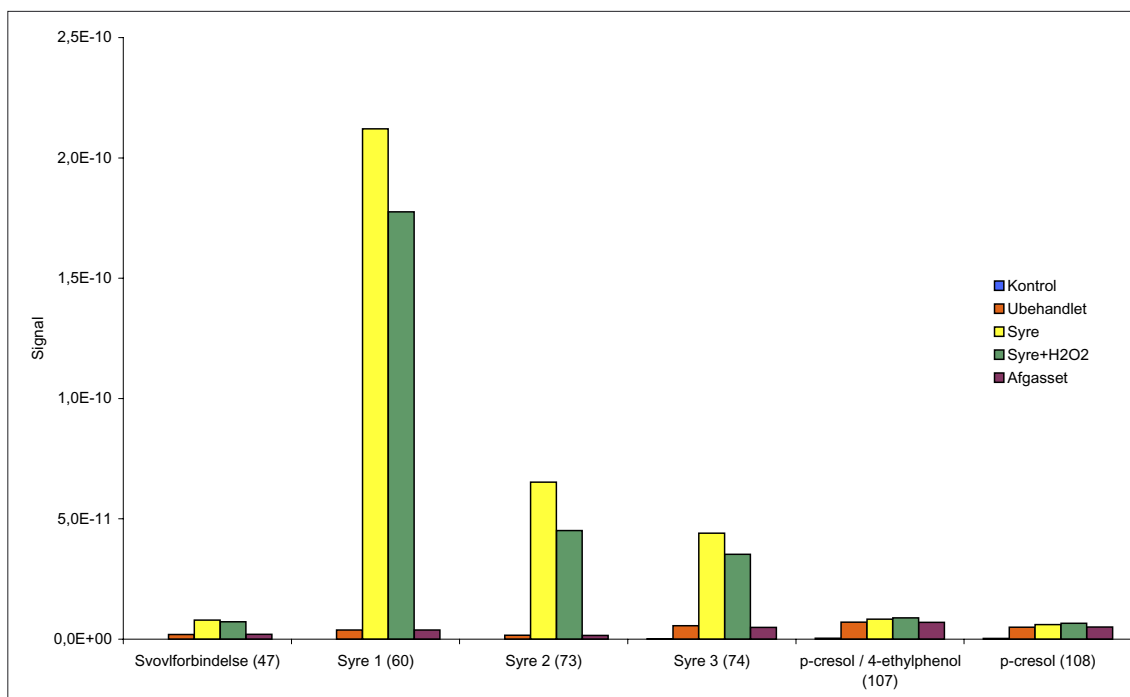
Bilag 7. Resultater for MIMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) fem timer efter gylleudbringning. Flere af forbindelserne frembragte så lave signaler, at de var under MIMS-apparaturets detektionsgrænse. Forbindelsernes m/z-værdi er vist i parentes.



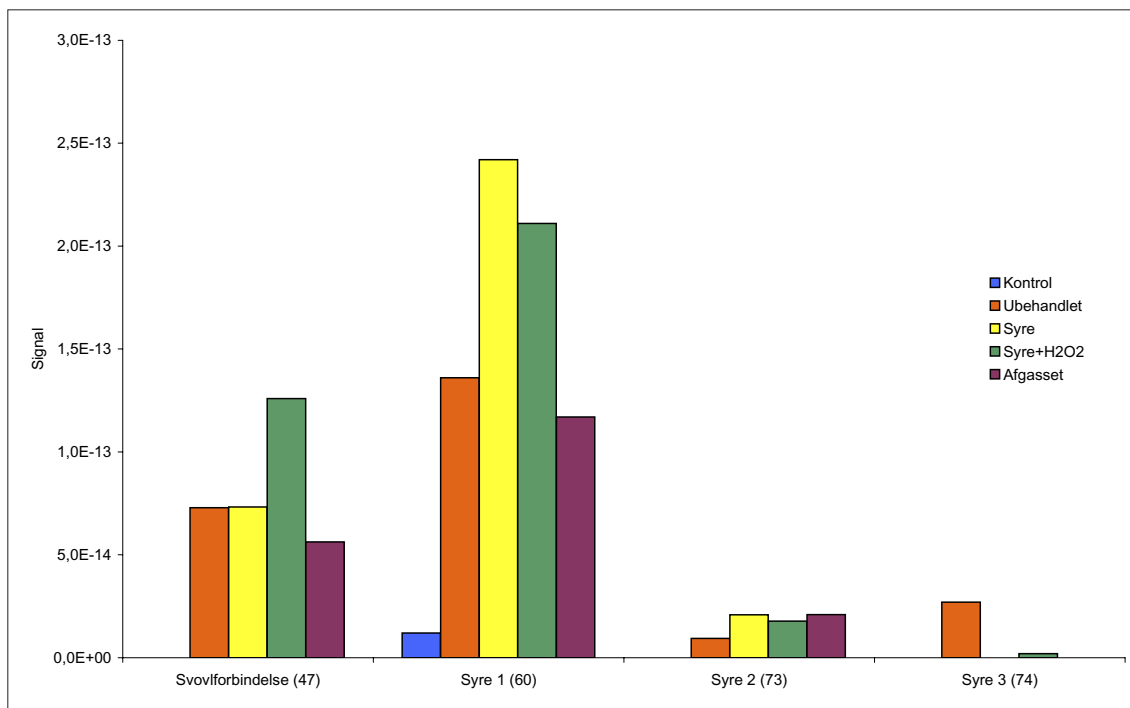
Bilag 8. Resultater for MIMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) 29 timer efter gylleudbringning. Efter 29 timer var der fejl ved målingen af kontrol og sortjord. Forbindelsernes m/z-værdi er vist i parentes.



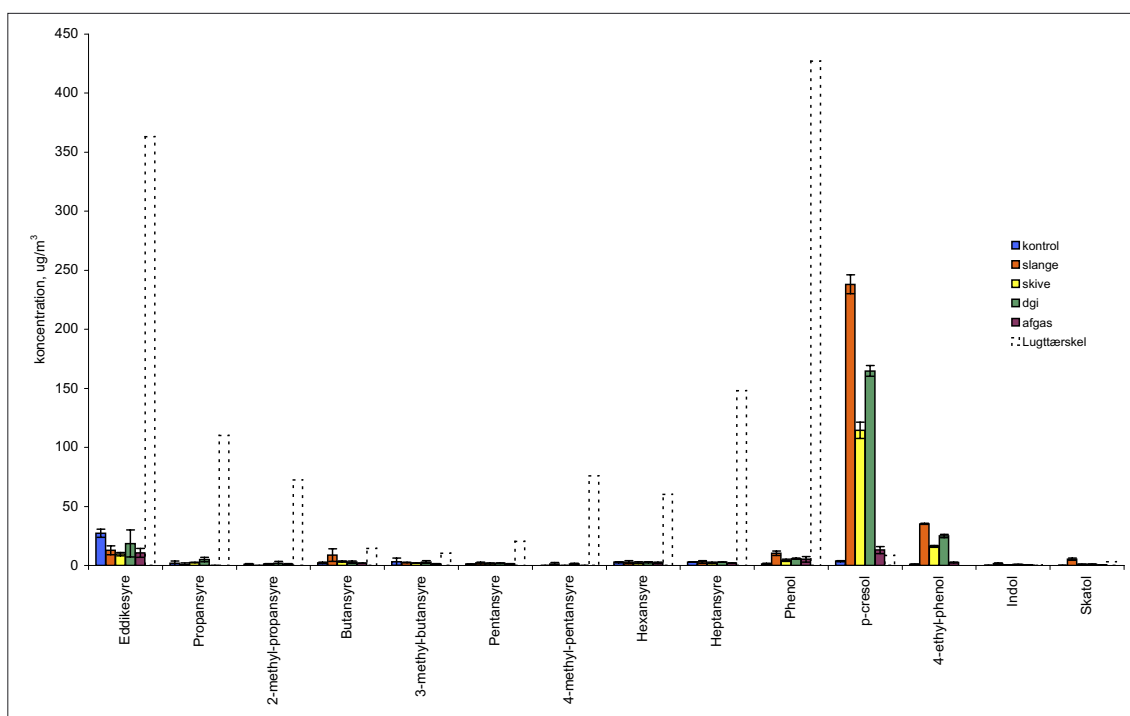
Bilag 9. Resultater for MIMS (Gamst 2005, gylletype) en time efter gylleudbringning. Der var fejl ved måling af ubehandlet gylle. Forbindelsernes m/z-værdi er vist i parentes.



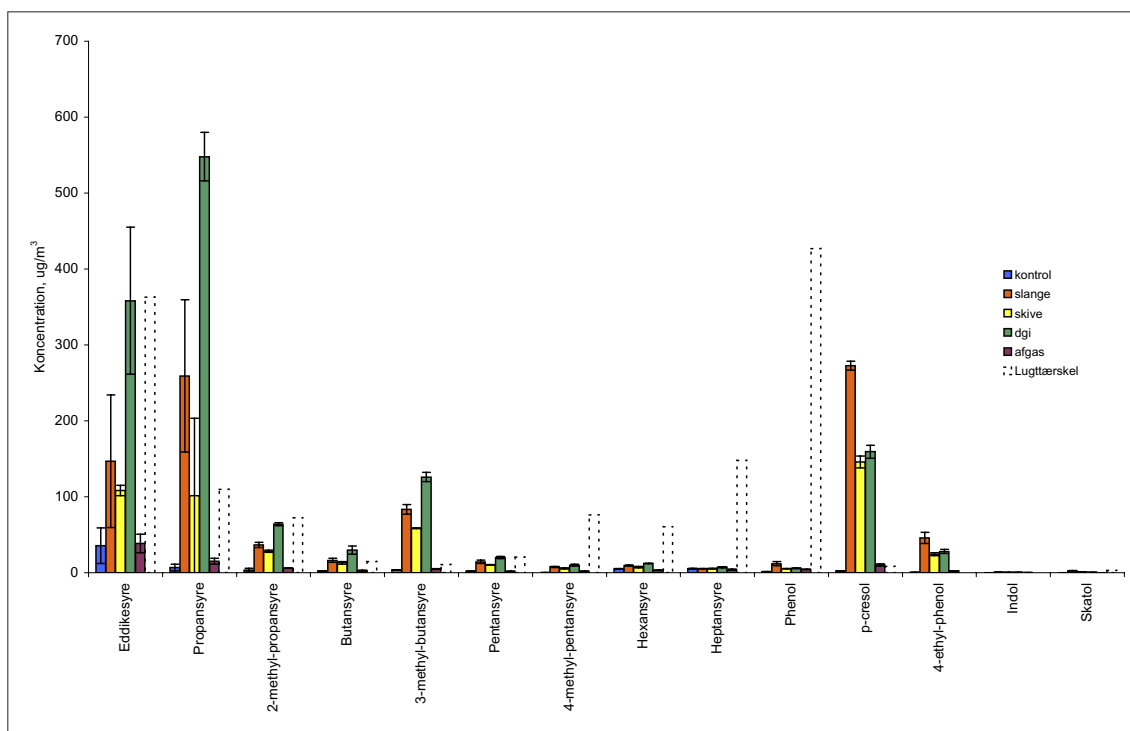
Bilag 10. Resultater for MIMS (Gamst 2005, gylletype) fem timer efter gylleudbringning. Forbindelsernes m/z-værdi er vist i parentes.



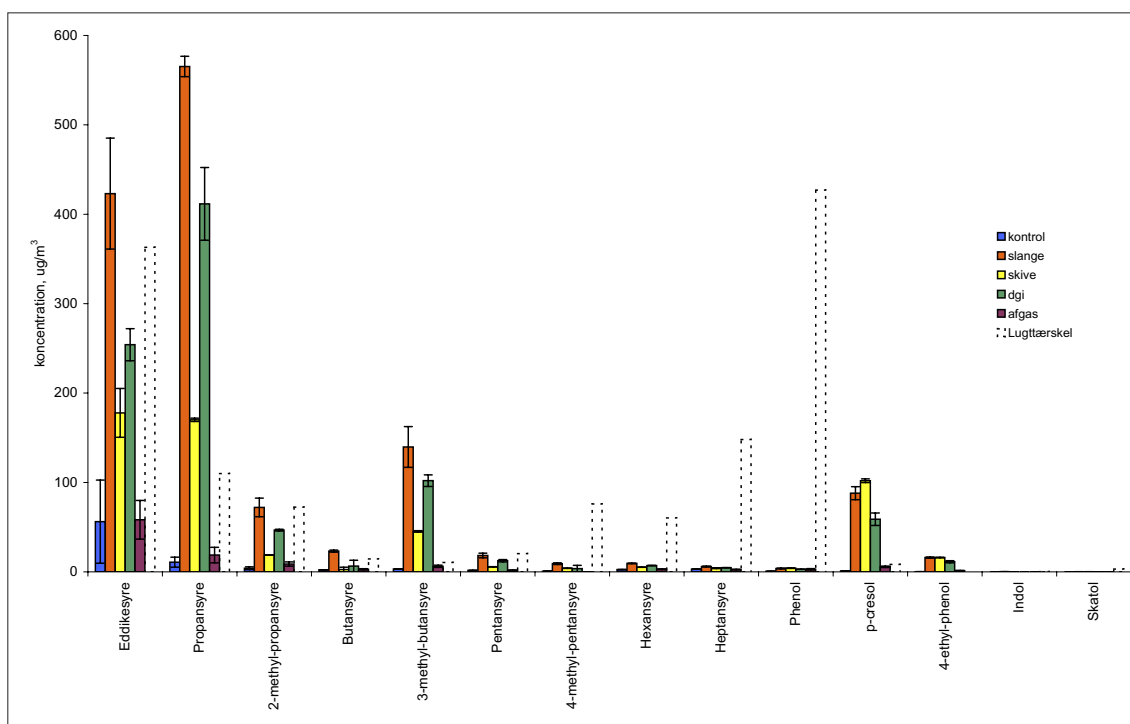
Bilag 11. Resultater for MIMS (Gamst 2005, gylletype) fem timer efter gylleudbringning. Forbindelsernes m/z-værdi er vist i parentes.



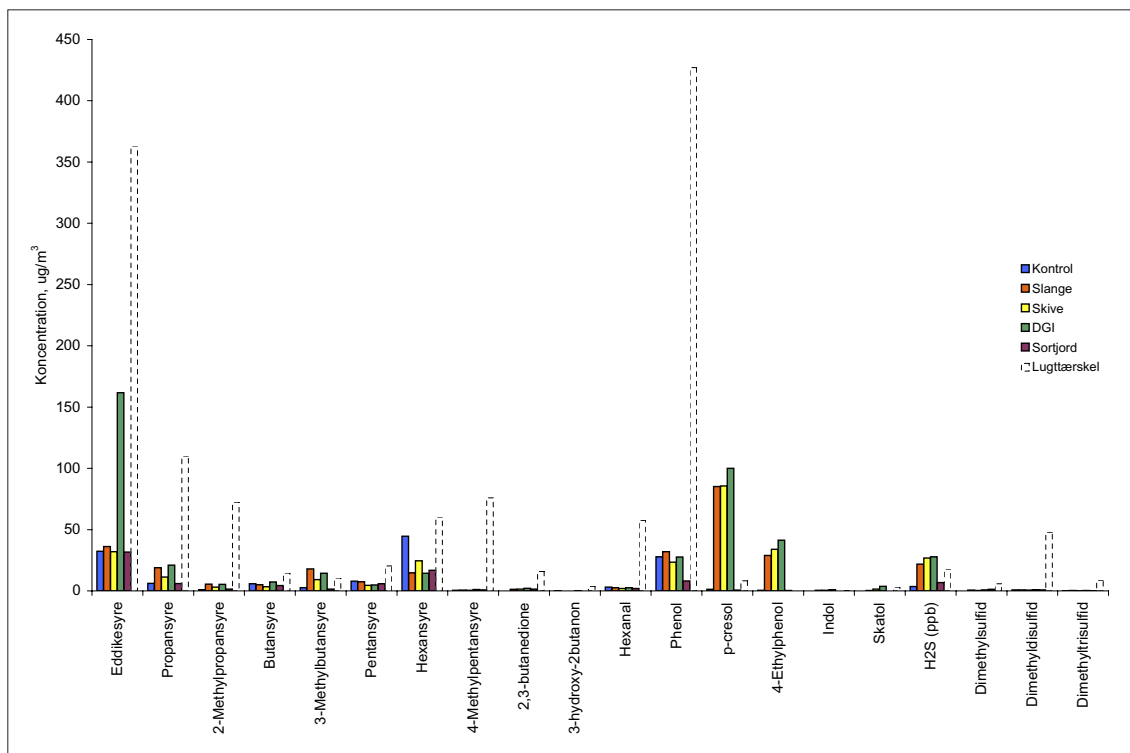
Bilag 12. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2004) 15 minutter efter udbringning af gylle. Fejllinjerne viser min-max for n = 2.



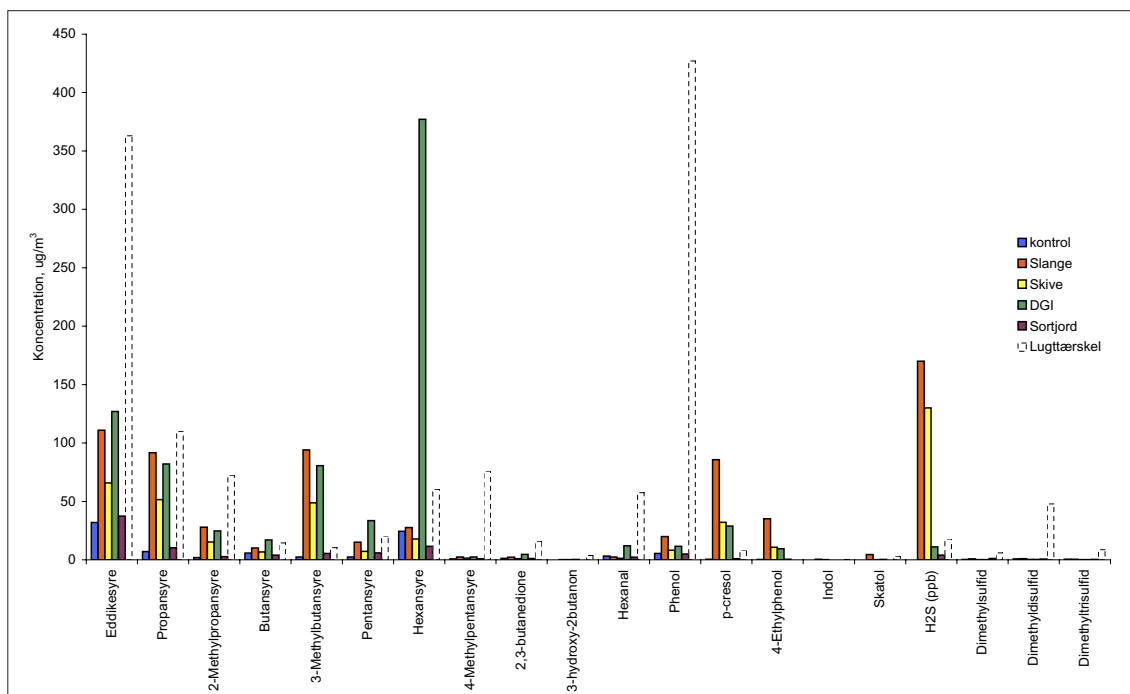
Bilag 13. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2004) fem timer efter udbringning af gylle. Fejllinjerne viser minimum-maksimum for $n = 2$.



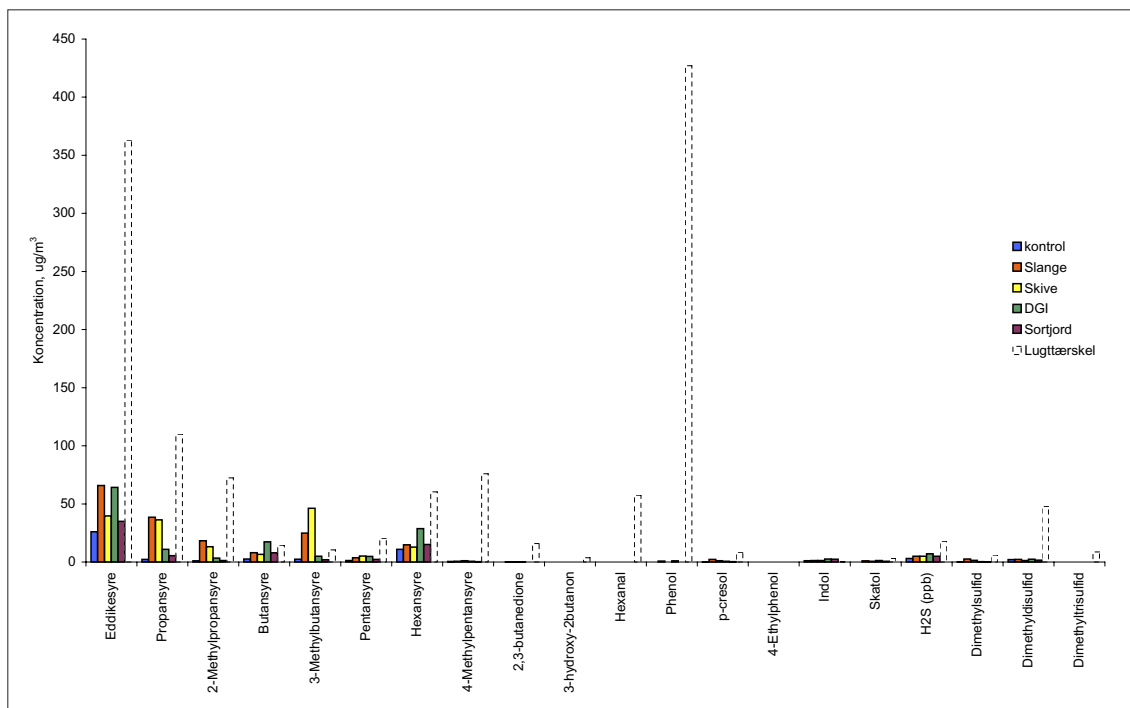
Bilag 14. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2004) ti timer efter udbringning af gylle. Fejllinjerne viser minimum-maksimum for $n = 2$.



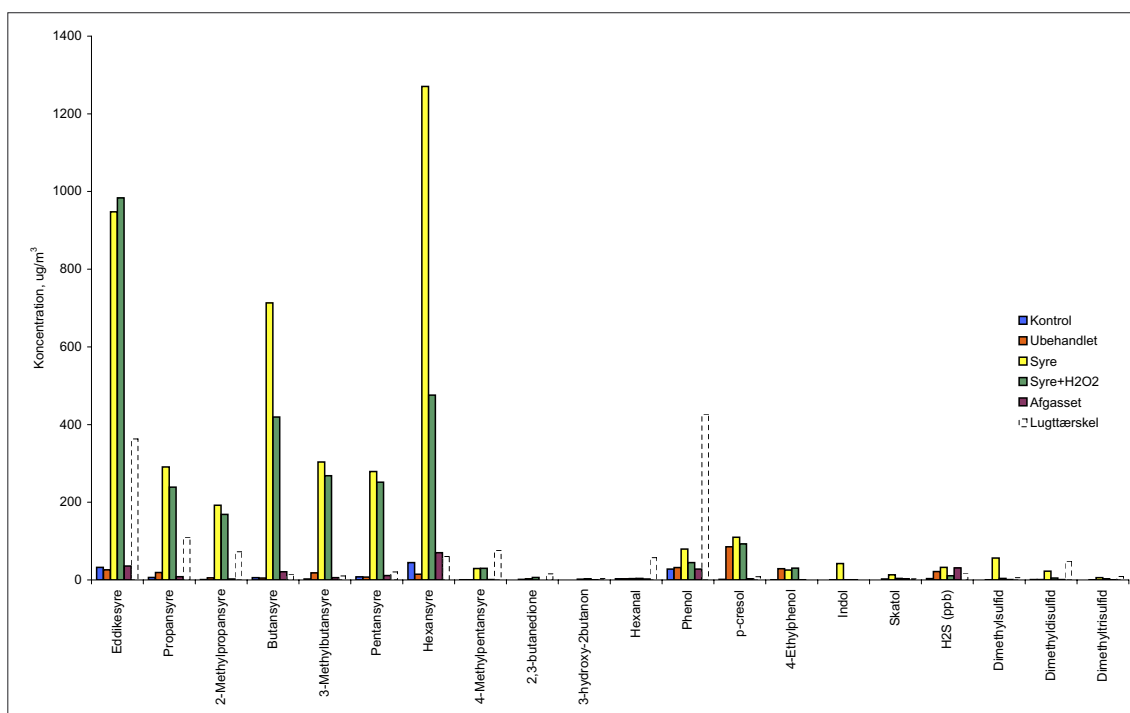
Bilag 15. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) en time efter udbringning af gylle. Den stiplede søjle angiver de enkelte forbindelsers lugttærskel. Svovlbrinte (H_2S) er målt med svovlbrintemåler i enheden ppb.



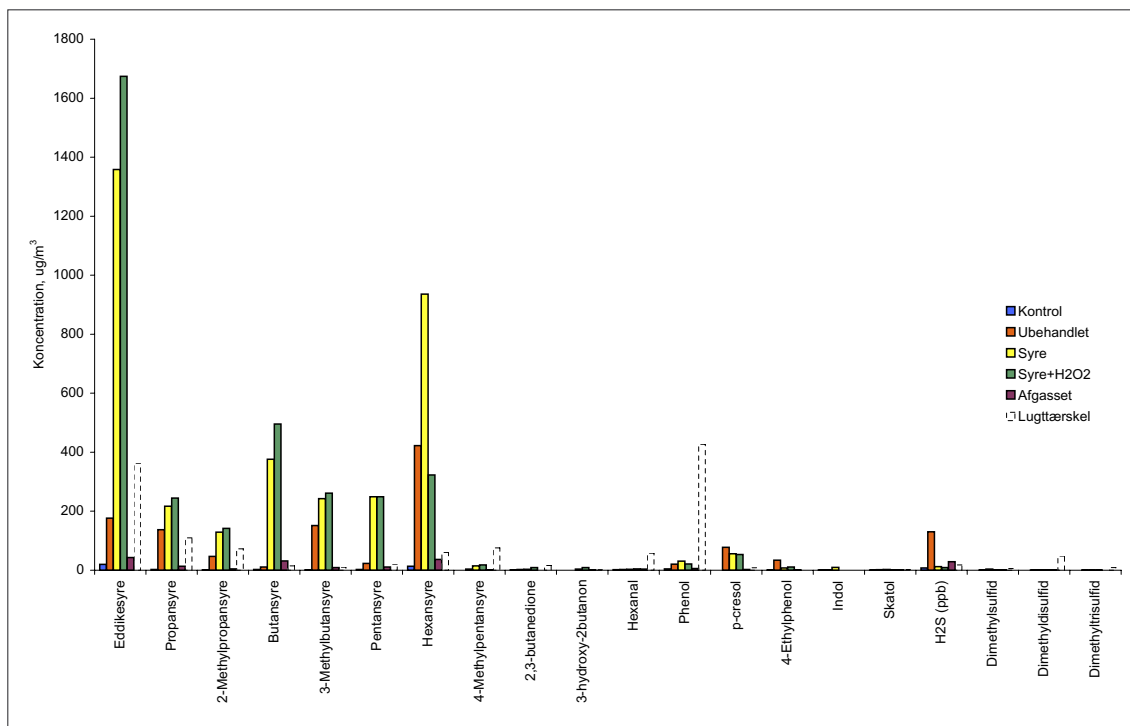
Bilag 16. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) fem timer efter udbringning af gylle. Den stiplede søjle angiver de enkelte forbindelsers lugttærskel. Svovlbrinte (H_2S) er målt med svovlbrintemåler i enheden ppb.



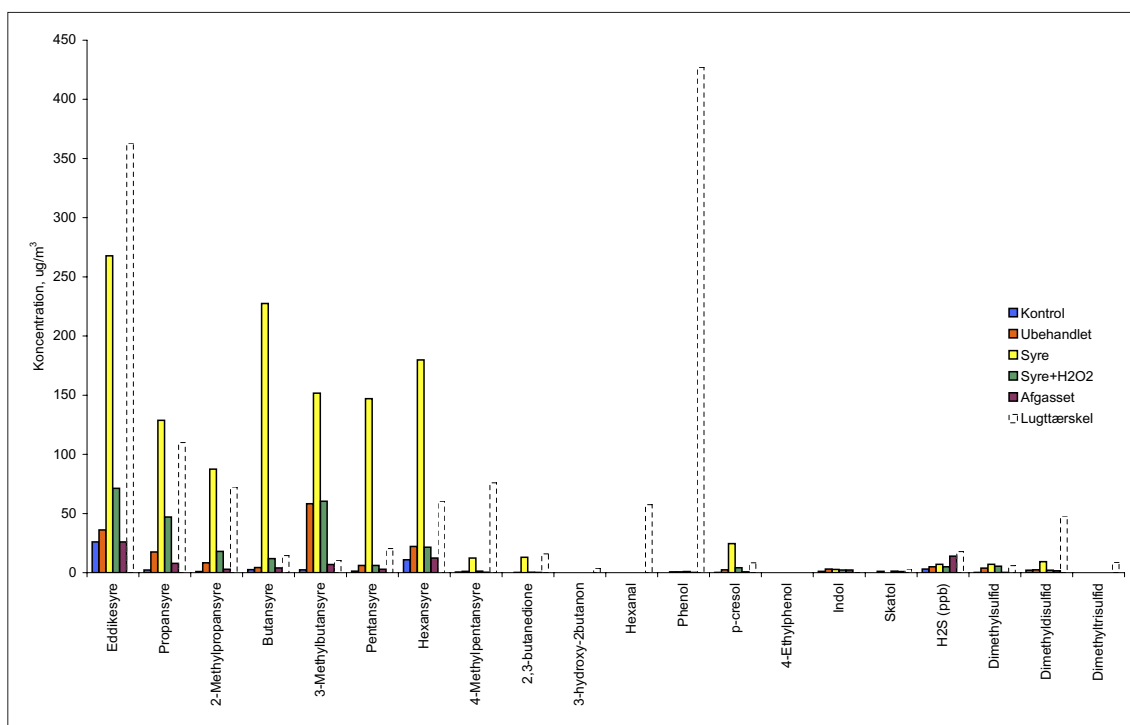
Bilag 17. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, udbringningsteknik) 29 timer efter udbringning af gylle. Den stiplede søjle angiver de enkelte forbindelsers lugttærskel. Svovlbrinte (H_2S) er målt med svovlbrintemåler i enheden ppb.



Bilag 18. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, gylletype) en time efter udbringning af gylle. Den stiplede søjle angiver de enkelte forbindelsers lugttærskel. Svovlbrinte (H_2S) er målt med svovlbrintemåler i enheden ppb.



Bilag 19. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, gylletype) fem timer efter udbringning af gylle. Den stippled søjle angiver de enkelte forbindelsers lugttærskel. Svovlbriente (H_2S) er målt med svovlbriente-måler i enheden ppb.



Bilag 20. Resultater for ATD-GCMS (Gamst 2005, gylletype) 29 timer efter udbringning af gylle. Den stippled søjle angiver de enkelte forbindelsers lugttærskel. Svovlbriente (H_2S) er målt med svovlbriente-måler i enheden ppb.