

Udvikling af måleteknik for optimering og beskrivelse af lugtbegrænsende teknologier til husdyrbrug

Anders Feilberg
Teknologisk Institut

Annette Schäfer
Slakteriernes Forskningsinstitut

Merete Lyngbye
Landsudvalget for svin

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	13
1 FORMÅL OG INTRODUKTION	18
1.1 FORMÅL	18
1.2 FREMGANGSMÅDE	18
1.3 INTRODUKTION	18
2 DEFINITION AF SKABELONER, METODER OG PROJEKTTEAM	20
2.1 PROJEKTTEAM	20
2.2 DATABEHANDLING OG STATISTIK	20
2.2.1 <i>Kvalitetssikring</i>	21
2.2.2 <i>Statistisk databehandling</i>	21
2.3 NOTAT- OG RAPPORTSKABELON	21
3 MÅLEMETODER	22
3.1 OLFAKTOMETRI	22
3.2 MIMS	22
3.2.1 <i>Introduktion</i>	22
3.2.2 <i>Test af MIMS på en blanding af relevante lugtstoffer</i>	24
3.3 TD-GC/MS-O	28
3.3.1 <i>Dynamisk headspace-opsamling og termisk desorption</i>	29
3.3.2 <i>GC/MS</i>	29
3.3.3 <i>GC/Olfaktometri</i>	29
3.4 INDLEDENDE SAMMENLIGNING AF MÅLETEKNIKKER	30
4 BESKRIVELSE AF FORSØGSPLAN	32
4.1 OVERORDNET PLAN	32
4.2 MÅLINGER VED BIOLOGISK LUFTRENSNING	32
4.3 MÅLINGER I KLIMASTALD	33
4.3.1 <i>Undersøgelser af effekten af reduceret luftskifte på lugtemission</i>	33
4.3.2 <i>Undersøgelse af effekten af tilsætning af inulin til foder</i>	33
5 RESULTATER	35
5.1 EFFEKT AF REDUCERET VENTILATIONSYDELSE	35
5.1.1 <i>Olfaktometriske analyser</i>	35
5.1.2 <i>MIMS-målinger</i>	35
5.1.3 <i>GC/MS-O</i>	38
5.1.4 <i>Sammenfatning af målinger ved reduceret ventilation</i>	38
5.2 BIOLOGISK LUFTRENSNING	39
5.2.1 <i>Olfaktometriske analyser</i>	39
5.2.2 <i>MIMS-målinger</i>	40
5.2.2.1 <i>Periode 1. Sensommer/efterår</i>	40
5.2.2.2 <i>Vintermålinger</i>	44
5.2.3 <i>GC/MS og GC/O</i>	49

5.2.3.1	GC/MS ved biologisk luftrensning september 2004	49
5.2.3.2	TD-GC/MS-O ved biologisk luftrensning marts 2005	49
5.2.4	<i>Sammenfatning af målinger ved biologisk luftrensning</i>	54
5.3	TILSÆTNING AF INULIN TIL FODER	55
5.3.1	<i>Olfaktometriske analyser</i>	55
5.3.2	<i>MIMS-målinger</i>	56
5.3.3	<i>GC/MS og GC/O</i>	58
5.3.4	<i>Sammenfatning af målinger ved tilsætning af inulin til foder</i>	62
6	STATISTISK SAMMENLIGNING AF MÅLETEKNIKKER	63
6.1	FORMÅL	63
6.2	DATABEHANDLING	63
6.2.1	<i>Beregning af reduktion</i>	64
6.2.2	<i>Undersøgelse for outliers</i>	64
6.3	RESULTATER	67
6.3.1	<i>Forudsigelse af reduktion i olfaktometriske resultater ved hjælp af reduktion i resultater fra MIMS</i>	67
6.3.2	<i>Forudsigelse af olfaktometriske resultater ved hjælp af resultater fra GC/MS</i>	68
6.3.3	<i>Forudsigelse af olfaktometriske resultater ved hjælp af resultater fra GC-snif</i>	69
6.3.4	<i>Forudsigelse af resultater fra MIMS ved hjælp af resultater fra GC/MS og GC-snif</i>	69
7	KONKLUSIONER	71
7.1	VURDERING AF MÅLETEKNIKKER	71
7.2	ANVENDELSE AF MIMS	72
7.3	VURDERING AF DEMONSTRATIONSTEKNOLOGIER	73

Forord

Projektet *Udvikling af måleteknik for optimering og beskrivelse af lugtbegrænsende teknologier til husdyrbrug* er gennemført i perioden februar 2004-april 2005 som et samarbejde mellem Teknologisk Institut, Landsudvalget for Svin og Slagteriernes Forskningsinstitut. Projektet har primært haft et eksperimentelt indhold med en række gennemførte målekampagner i to udvalgte staldsystemer.

Projektet har været støttet økonomisk af Miljøstyrelsen under Program for Renere Produkter.

Skov- og Naturstyrelsen, ved Hans Kjær, har været administrator på projektet.

Projektets faglige styregruppe har i den indledende fase bestået af Hans Kjær og Bjarne Langdahl Riis. Efterfølgende har Anders Feilberg, Teknologisk Institut, afløst Bjarne Langdahl Riis i styregruppen, ligesom Anders Feilberg har fungeret som projektleder.

Projektansvarlig for Landsudvalget for Svin har været Merete Lyngbye og projektansvarlig for Slagteriernes Forskningsinstitut har været Annette Schäfer.

Ud over de nævnte personer har en række andre personer bidraget med praktiske og/eller faglige input. Der skal hermed rettes en tak til: John Lund, Thomas Ladegaard Jensen, Maibritt Friis-Nielsen og Anders Leegaard Riis, Landsudvalget for Svin; Laurids Frandsen, Svineproducent; Jesper Blom-Hanssen og Anne-Marie Nielsen, Slagteriernes Forskningsinstitut; Karen Vestergaard, Teknologisk Institut.

Sammenfatning og konklusioner

Nye kemiske målemetoder til vurdering af lugtproblemer og lugtreduktion er afprøvet i forbindelse med lugt fra svineproduktion. Måleteknikken MIMS (Membran-inlet MasseSpektrometri) har vist sig som en brugbar online målemetode til lugtstoffer. Denne teknik kan således anvendes til løbende optimering af lugtreducerende tiltag og til dokumentation af tidslig stabilitet. MIMS kan med fordel suppleres med målinger udført ved hjælp af GC/MS og GC/O, der giver detaljeret viden om forekomsten og betydningen af lugtstoffer.

Baggrund for projektet

Lugt fra husdyrproduktion udgør et stigende samfundsmæssigt problem som følge af, at landbruget bliver intensiveret. Især svineproduktion giver anledning til lugtgener både fra stalde og under håndtering af gylle, hvilket formentlig skyldes en kombination af en intensiv produktion og tilstedeværelse af lugtstoffer med en ubehagelig karakter. Der arbejdes derfor på at udvikle driftsøkonomiske teknologier til reduktion af lugt fra staldes ventilationssystemer. Udviklingen af lugtreducerende teknologier foregår primært i regi af mindre, private virksomheder understøttet af landbrugets organisationer og med inddragelse af offentlige og private videninstitutioner. For at kunne udvikle effektive lugtreducerende teknologier er det nødvendigt at kunne benytte objektive målemetoder til dokumentation heraf. I en udviklingsfase er det endvidere nødvendigt at opnå hurtige og præcise evalueringer af de iværksatte justeringer af teknologien.

Traditionelt måles lugt ved hjælp af en såkaldt olfaktometrisk målemetode. Metoden er baseret på den menneskelige næse og består i, at et lugtpanel på typisk seks individer udsættes for varierende fortyndinger af luft udtaget i særlige prøveposer. På baggrund heraf estimeres en lugttærskel defineret som den fortyndingsgrad, der svarer til, at 50 % af en gennemsnitsbefolkning kan detektere lugten. Metoden er forholdsvis langsommelig og omkostningskrævende, og den er desuden behæftet med forholdsvis stor usikkerhed, eftersom den er baseret på en subjektiv vurdering.

Som følge af de begrænsninger, der er i den olfaktometriske målemetode, er der iværksat forskellige initiativer til udvikling af nye og mere objektive målemetoder. I dette projekt er måleteknikken MIMS (Membran-inlet MasseSpektrometri) videreudviklet og afprøvet som online målemetode til hurtig og objektiv måling af karakteristiske lugtstoffer fra svinestalde. Endvidere er gaskromatografi med massespektrometrisk detektion (GC/MS) og gaskromatografi med olfaktometrisk detektion (GC/O) anvendt som supplement til MIMS-målinger.

Undersøgelsens forløb

Undersøgelsen har været bygget op omkring igangværende afprøvninger af lugtreducerende foranstaltninger iværksat af Danske Slagterier, Landsudvalget

for Svin. De afprøvede tiltag er biologisk luftrensning, køling af ventilationsluft og tilsætning af fodertilskud.

Indledningsvis er der lavet sammenligninger mellem de anvendte måleteknikker på kunstige lugtprøver sammensat af kendte lugtstoffer fra svineproduktion.

Efterfølgende er der gennemført 5 målekampanjer af en varighed på 1-4 uger, hvor der så vidt muligt er målt kontinuert med MIMS og udført enkeltmålinger ved de øvrige måleteknikker.

Teknologisk Institut har udført MIMS-målinger og enkelt GC/MS-målinger, Slagteriernes Forskningsinstitut har udført øvrige GC/MS-målinger samt GC/O og Landsudvalget for Svin har forestået afprøvninger samt olfaktometrisk analyser, der er udført på Slagteriernes Forskningsinstituts lugtlaboratorium.

Hovedkonklusioner

Hovedvægten i projektet har været lagt på udvikling og vurdering af MIMS som analyseværktøj i forbindelse med lugtreduktion. Resultaterne opnået i projektet viser, at MIMS er anvendeligt til måling af de fleste af de stofgrupper, der er repræsenteret i lugt fra svinestalde.

En del strukturelt beslægtede stoffer måles som en samlet parameter. Målinger med MIMS kan på den baggrund bruges til at estimere effekten af en renseteknologi på koncentrationen af stofferne/stofgrupperne. MIMS-instrumentet har vist sig at have en passende robusthed til at kunne anvendes som on site måleinstrument i eller ved staldsystemer.

De gennemførte MIMS-målinger stemmer godt overens med samtidige GC/MS-målinger vurderet på estimering af lugtstofreduktion.

Der er opnået en statistisk signifikant korrelation mellem målt reduktion i lugtintensiteten og reduktion i lugtintensitet estimeret ud fra MIMS-målinger. MIMS-målingerne kan ikke forklare hele lugtreduktionen målt olfaktometrisk, men i lyset af den notoriske usikkerhed, der er forbundet med olfaktometri, må resultatet opfattes som perspektivrigt.

GC/MS giver en sikker og specifik stofidentifikation og -kvantificering, men kan på nuværende tidspunkt ikke gennemføres som kontinuerte on site målinger. Enkelte stoffer, specielt dimethylsulfid og methyl-mercaptan, kan ikke opsamles kvantitativt

GC/O-analyser baseret på olfaktometrisk detektion af enkeltstofferne i en lugtblanding har givet værdifuld viden om, hvilke enkeltstoffer der isoleret fra den komplekse lugtblanding, vurderes at have stor betydning for lugten.

De indledende forsøg viste overraskende ingen reduktion i olfaktometri selv ved store fortyndinger af en syntetisk blanding af lugtstoffer. Resultaterne viste endvidere, at der for prøver analyseret olfaktometrisk på samme dag, dvs. af samme lugtpanel, var rimelig god reproducerbarhed, hvorimod der er noget større variation mellem identiske prøver analyseret af forskellige lugtpaneller.

Projektræsultater

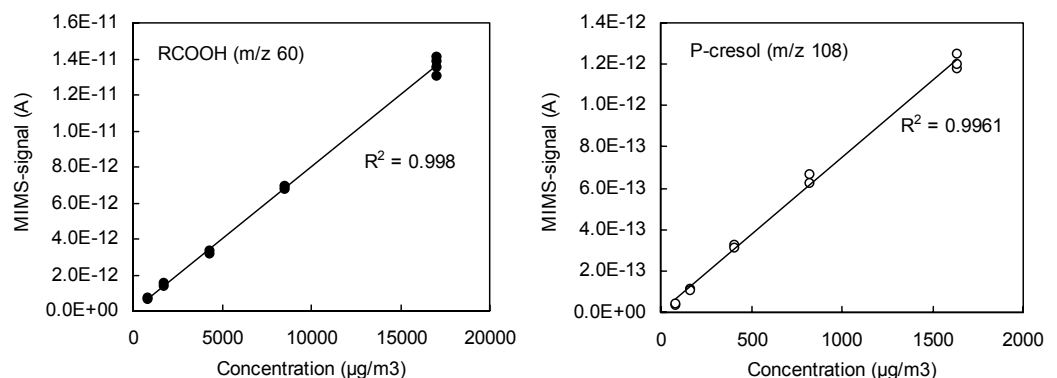
Grundlæggende undersøgelser

Indledningsvis er udført undersøgelser af MIMS-metodens respons på blandinger af udvalgte lugtstoffer. Det blev eftervist, at de fleste MIMS-signaler kunne tilskrives vigtige lugtstoffer eller grupper af strukturelt beslægtede stoffer. Visse signaler er mindre specifikke og derfor mindre anvendelige til at monitorere lugtstoffer. Sammensætningen af stoffer blev bekræftet af GC/MS-målinger.

Der er en række carboxylsyrer til stede i typiske prøver fra svinestalde. Disse giver anledning til delvist overlappende signaler (m/z 60, 73 og 74). Carboxylsyrer måles derfor primært som grupper af stoffer i henhold til disse signaler. Tilsvarende detekteres reducerede organiske svovlforbindelser ved et fælles signal (m/z 47) svarende til stoffer, der indeholder molekylfragmentet CH_3S -, hvilket primært svarer til methyl-mercaptan, dimethyl-sulfid og dimethyl-disulfid. Disse svovlforbindelser giver hver især anledning til andre MS-signaler, der imidlertid ikke er entydige pga. overlap med andre stoffer. Stoffer som 4-methylphenol, indol og skatol giver anledning til entydige signaler og kan således detekteres på enkeltstofniveau.

MIMS-instrumentets følsomhed er stofspecifik og er relateret til flygtighed og polaritet af det pågældende stof og dermed dets evne til at blive optaget i den apolære silikonemembran, der adskiller prøvematrixen fra den massespektrometriske detektion. Carboxylsyrer, for eksempel, er ofte til stede i meget høje koncentrationer i staldluft (kvantificeret ved GC/MS), men giver ikke anledning til de højeste MIMS-signaler pga. høj polaritet af organiske syrer.

Et vigtigt karakteristika ved MIMS er den høje grad af linearitet af instrumentets signal som funktion af koncentration. I Figur 0.1 er vist kalibreringskurver for carboxylsyrer (RCOOH ; summen af carboxylsyrer, der giver anledning til det massespektrometriske fragment m/z 60), og p-cresol (4-methylphenol). Data er opnået ved at injicere varierende mængder af en syntetisk blanding af 10 lugtstoffer i en Tedlar-pose og analysere med MIMS. Det er forsøgt at vælge realistiske koncentrationsniveauer i forhold til staldprøver.

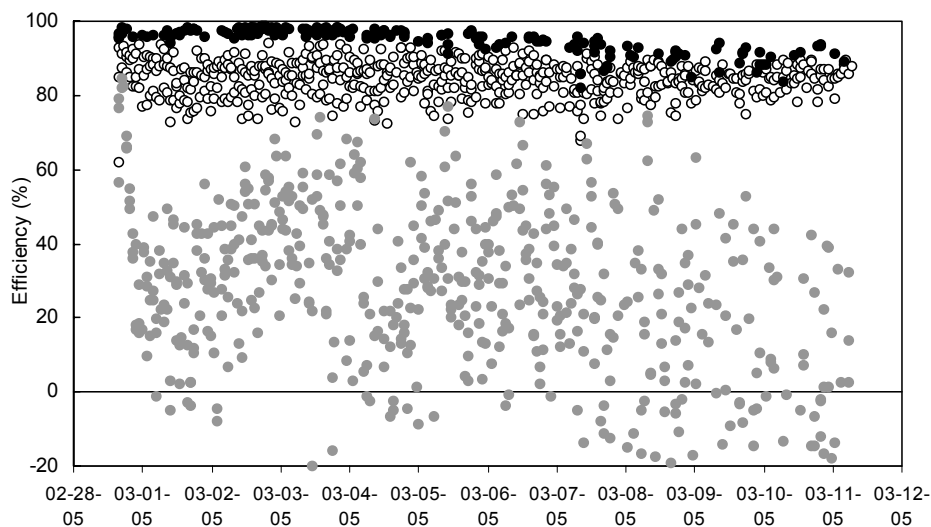


Figur 0.1 Kalibreringskurver for RCOOH (carboxylsyrer) og p-cresol. Kurverne repræsenterer lineære regressioner.

Anvendelse af MIMS til monitoring af lugtreduktion

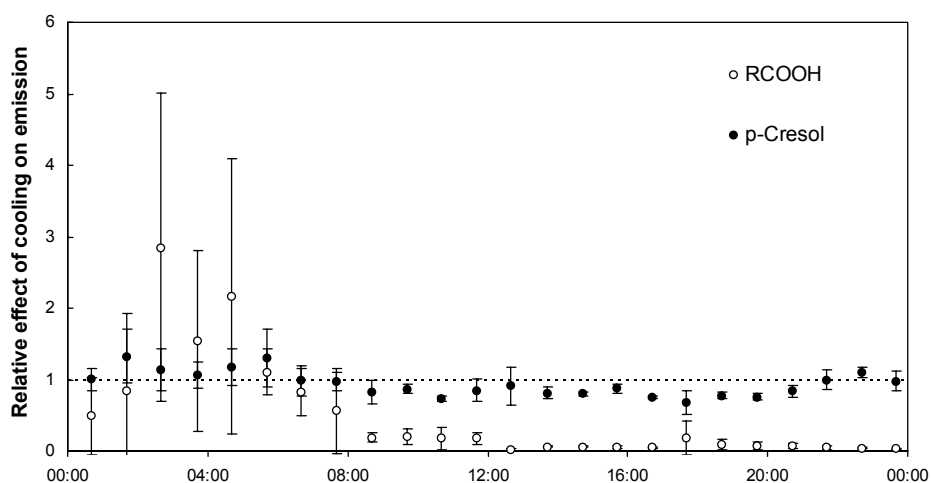
Et eksempel på resultater opnået ved anvendelse af MIMS til overvågning af effektiviteten af et biofilter er vist i Figur 0.2. Som det fremgår, fjernes p-cresol og carboxylsyrer forholdsvis effektivt, hvorimod de organiske svovlforbindelser reduceres i mindre grad og med meget større tidlig variation. Disse resultater er ikke overraskende, eftersom det er en væsentlig

forudsætning for en effektiv fjernelse, at lugtstofferne optages i biofiltrets vandige fase. Organiske svovlforbindelser, fx dimethyl-sulfid, er meget mindre vanopløselige end carboxylsyrer og p-cresol.



Figur 0.2 Biofil ter-effektivitet med hensyn til p-cresol (sort), RCOOH (hvid) og reducerede, organiske svovl forbindelser (grå). Data er fra Marts 2005. Effektiviteterne er estimeret ud fra MIMS-siganler før og efter fil tret.

Et andet eksempel på anvendelse af MIMS er vist i Figur 0.3. I dette tilfælde er det effekten af at køle ventilationsluften, inden den tages ind i stalden, der undersøges. To staldsektioner blev sammenlignet. I den ene sektion blev luften kølet med henblik på at opnå en reduktion i ventilationsrate på 50 % i forhold til den anden sektion, der fungerede med normal ventilation. I Figur 0.3 er den relative effekt af køling på emissionen af carboxylsyrer og p-cresol vist som en gennemsnitlig døgnvariation for måleperioden på fire dages varighed. En relativ effekt på < 1 er således udtryk for en reduktion i emissionen i den stald, hvor der er etableret køling.



Figur 0.3 Gennemsnitlig døgnvariation af den relative effekt af at køle ventilationsluften på emissionen af carboxylsyrer (RCOOH) og p-cresol. En relativ effekt på < 1 er udtryk for en reduktion i emissionen i den stald, hvor der er etableret køling. Fejllinierne repræsenterer variationen i data fra døgn til døgn.

Effekten af køling på p-cresol er forholdsvis lille med en svag reduktion i dagtimerne og en lille stigning om natten. Emissionen af carboxylsyrer er derimod kraftigt reduceret i dag- og aften timerne og kraftigt forøget om

natten dog med en højere grad af variation i data. De mekanismer, der forårsager dette mønster, kan ikke udledes på nuværende tidspunkt, men resultaterne viser tydeligt mulighederne for at kortlægge temporære variationer ved hjælp af kontinuerede målinger. Sådanne variationer identificeres ikke ved olfaktometriske analyser eller kemiske laboratorieanalyser af enkeltstående prøver.

Sammenligning med olfaktometri

Et datasæt bestående af olfaktometriske målinger og MIMS-målinger blev underkastet multivariat statistisk analyse med det formål at udlede statistiske sammenhænge mellem lugtreduktion målt ved hjælp af olfaktometri og lugtreduktion forudsagt ud fra MIMS-målinger. Analysen er baseret på 23 datapunkter fra 3 forskellige typer lugtreduktionstiltag og resulterede i en korrelationskoefficient (R^2) på 0.56. Om end dette er statistisk signifikant ($P < 0.001$), viser resultatet også, at et mere omfattende datasæt er nødvendigt til dette formål. En del af problematikken ved den statistiske fremgangsmåde er den usikkerhed, der er behæftet ved de olfaktometriske analyser, der ved denne fremgangsmåde anvendes som reference.

Summary and conclusions

New chemical measurement techniques to evaluate odour problems and odour reduction have been tested in relation to odours from pig production. Membrane Inlet Mass Spectrometry (MIMS) has proven to be a useful online measurement technique for odour compounds. This technique is applicable for optimization of odour abatement technologies and for documentation of temporal variation. By supplementing MIMS with GC/MS and GC/O analyses, valuable detailed information about the occurrence and significance of odour compounds can be obtained.

Background

Odour nuisance from animal production is an increasing problem in many communities due to intensified livestock production. Especially pig production causes odour nuisance both from livestock buildings and from management and application of manure. This is probably a result of a combination of intensive production and the presence of particularly offensive odour compounds. As a consequence, economically realistic technologies for reducing odour emission from pig facilities are currently being developed. This development is primarily being carried out by small private enterprises supported by agricultural organizations and with the help of public and private knowledge institutions.

In order to develop efficient odour abatement technologies, it is necessary to have access to objective measurement methods for documentation. In a development and optimization process it is furthermore necessary to obtain fast and accurate evaluations of the changes implemented by the technology.

Traditionally, odour is measured by a so-called olfactometric analysis. This method is based on human nasal perception and involves an odour panel of typically six individuals. These are exposed to various dilutions of air sampling in special sampling bags. Based on this, an odour threshold is determined, which is defined as the dilution factor corresponding to the level at which the odour can be detected by 50 % of an average population. The method is relatively complicated and resource-consuming and is furthermore associated with great uncertainty since it is based on a subjective judgment.

As a consequence of the limitations of the olfactometric approach, initiatives towards development of new and more objective methods for measuring odour have been instigated. In this project, the measurement technique MIMS (Membrane Inlet Mass Spectrometry) has been further developed and tested as an online method for fast and reliable detection of characteristic odour compounds from pig facilities. In addition, gas chromatography with mass spectrometric detection (GC/MS) and gas chromatography with olfactometric detection (GC/O) has been used for supplemental measurements.

Course of the project

This investigation has been coordinated with ongoing tests of odour reduction initiated by the Danish National Committee for Pig Production. The

technologies tested consist of biological air filtration, cooling of ventilation air, and application of a feed additive.

Initially, the measurement techniques have been compared with respect to artificial odour samples consisting of known odour compounds from pig production.

Subsequently, a total of five measurement campaigns with duration of 1 to 4 weeks have been carried out in which continuous MIMS-measurements have been undertaken together with point samples analysed by the other techniques.

MIMS measurements together with a limited number of GC/MS measurements have been performed by the Danish Technological Institute, while the Danish Meat Research Institute has carried out the rest of the GC/MS measurements as well as GC/O analyses and the National Committee for Pig Production has been responsible for practical tests as well as olfactometric analyses, which have been carried out by the odour laboratory at the Danish Meat Research Institute.

Main conclusions

The project has focussed on development and evaluation of MIMS as an analysis tool in relation to reduction of odour. The results obtained in the project demonstrate that MIMS is useful for measuring most of the odour compound groups present in odour emissions from pig facilities.

Certain structurally related compounds are measured as a common parameter. MIMS measurements can therefore be used for obtaining online results of the effect of an odour reduction technology on compound groups or individual compounds.

The instrument has turned out to be sufficiently robust to be used onsite as a field instrument in animal production facilities.

Results obtained with MIMS are in good agreement with concurrent results obtained with GC/MS with respect to estimation of odour reduction.

A statistically significant correlation between the measured reduction in odour intensity and odour intensity estimated from MIMS measurements has been observed. The MIMS results cannot explain all of the odour reduction measured olfactometrically, but in light of the well-known uncertainty associated with human perception of odour, the results must be regarded as promising.

GC/MS gives a reliable specific compound identification and quantification but cannot in its present form be used continuously onsite. Certain compounds, particularly dimethyl sulphide and methyl-mercaptan, cannot at present not be sampled quantitatively for GC/MS measurement.

GC/O-analysis based on olfactometric detection of odour compounds in a complex mixture gives very valuable information about the significance of single odour compounds when isolated from the complex matrix.

In the initial basic studies, a reduction in odour intensity was surprisingly not seen, even for large dilutions of a synthetic mixture of odour compounds. The results showed reproducible results for samples analysed by olfactometry on the same day by the same odour panel, whereas for identical samples analyzed

on different days by different odour panels, there was a quite large amount of variation.

Project results

Basic studies of MIMS response to odour compounds

In the initial phase, the response of the MIMS instrument towards mixtures of selected odour compounds was investigated. It was demonstrated that several of the major MIMS signals can be assigned to important odour compounds or structurally related groups of compounds. Some signals are less specific and therefore less useful for monitoring odour compounds. The composition of the samples was confirmed by GC/MS.

There are a number of carboxylic acids present in typical samples from pig facilities. These give rise to overlapping MIMS-signals at m/z 60, 73 and 74. Therefore carboxylic acids are mainly measured as groups of compounds according to these signals. Likewise, reduced organic sulphur compounds are detected by a common signal at m/z 47, corresponding to compounds containing the CH_3S moiety, which mainly comprises methyl mercaptan, dimethyl sulphide and dimethyl disulphide. These sulphur compounds give rise to other MS fragments that are not, however, unambiguous due to overlapping with other compounds. Other odour compounds, like skatol and indol, possess more specific MS signals.

The sensitivity of MIMS is compound-specific and is related to the volatility and polarity of the compound and hence its ability to be absorbed into the non-polar membrane. Carboxylic acids, for example, are highly abundant (as quantified by GC/MS) but do not give rise to the largest MIMS signals due to their high polarity.

An important feature of MIMS is the linearity of the response as a function of concentration. In Figure 0.1, examples of calibration curves for carboxylic acids (RCOOH ; the sum of carboxylic acids containing the mass spectrometric fragment with m/z 60) and p-cresol (4-methylphenol) are shown. The data in Figure 0.1 was obtained by injecting various amounts of a synthetic mixture of 10 important odour compounds into a Tedlar sampling bag and analyzing by MIMS. The concentration levels were selected in order to cover real-world concentration levels.

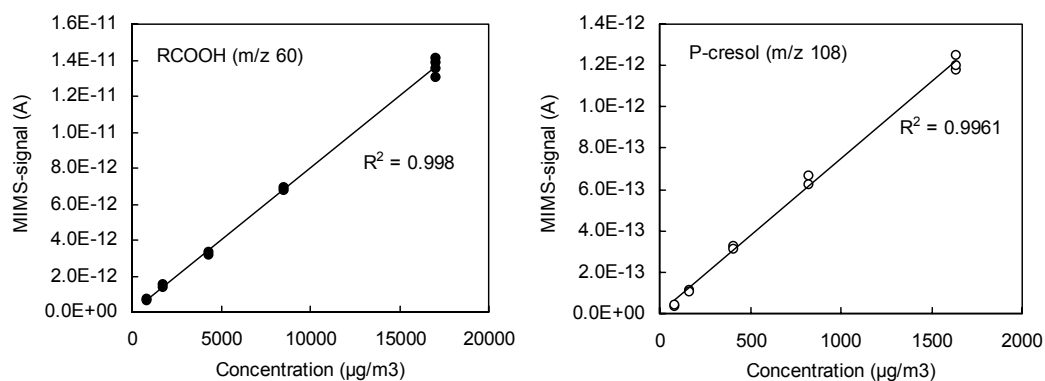


FIGURE 0.1 CALIBRATION CURVES OF RCOOH (CARBOXYLIC ACIDS) AND P-CRESOL. THE STRAIGHT CURVES ARE LINEAR REGRESSION DATA.

Application of MIMS for monitoring odour reduction

An example of results from the application of MIMS for monitoring the efficiency of a biofilter is presented in Figure 0.2. It appears that the efficiency of the filter towards different compounds is quite stable, whereas there is more variation regarding the efficiency towards different types of compounds. P-cresol and carboxylic acids are efficiently removed, whereas organic sulphur compounds are less reduced and with much more variability in the results. These results are not surprising since a prerequisite for efficient removal is that the odour compounds are absorbed into the aqueous phase of the biofilter. Organic sulphur compounds, such as dimethyl sulphide, are much less water soluble than carboxylic acids or p-cresol.

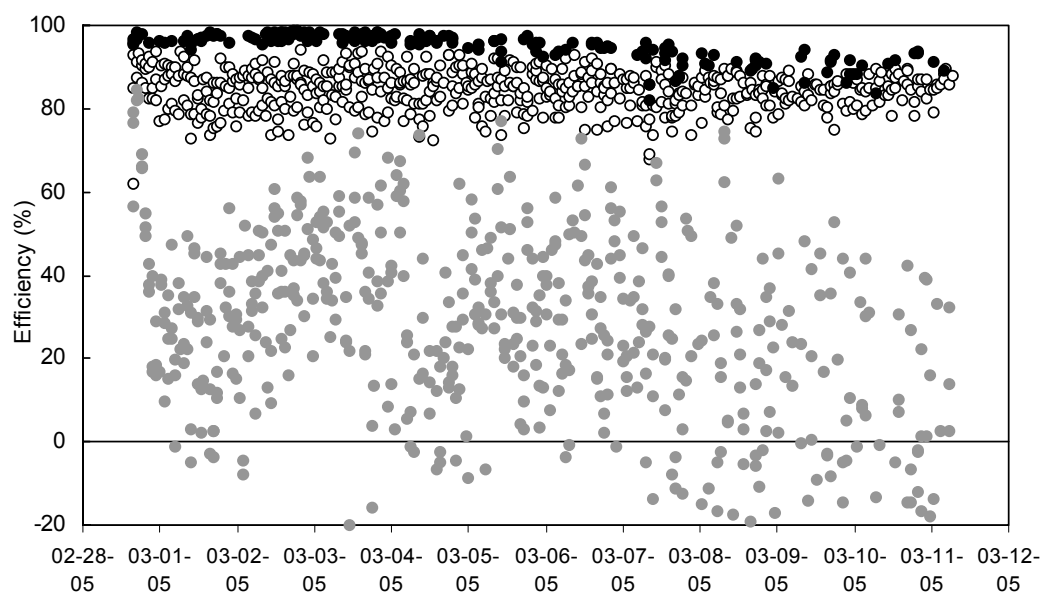


FIGURE 0.2 BIOFILTER EFFICIENCIES TOWARDS P-CRESOL (BLACK CIRCLES), RCOOH (OPEN CIRCLES) AND REDUCED ORGANIC SULPHUR COMPOUNDS (ROS; GREY CIRCLES). DATA FROM MARCH 2005. THE EFFICIENCY IS ESTIMATED FROM THE MIMS SIGNALS BEFORE AND AFTER THE FILTER.

Another example of application of MIMS is presented in Figure 0.3. In this case, the effect of cooling ventilation air on odour emission was investigated. Two pig stable sections were compared. In one section, the intake ventilation air was cooled in order to reduce the ventilation rate to about 50 %, whereas the other section had a normal ventilation rate. In Figure 0.3, the relative effect of cooling on the emissions of carboxylic acids and p-cresol are presented as the average diurnal variation of the measurement period of four days. A relative effect of <1 corresponds to a reduction in the emission caused by cooling.

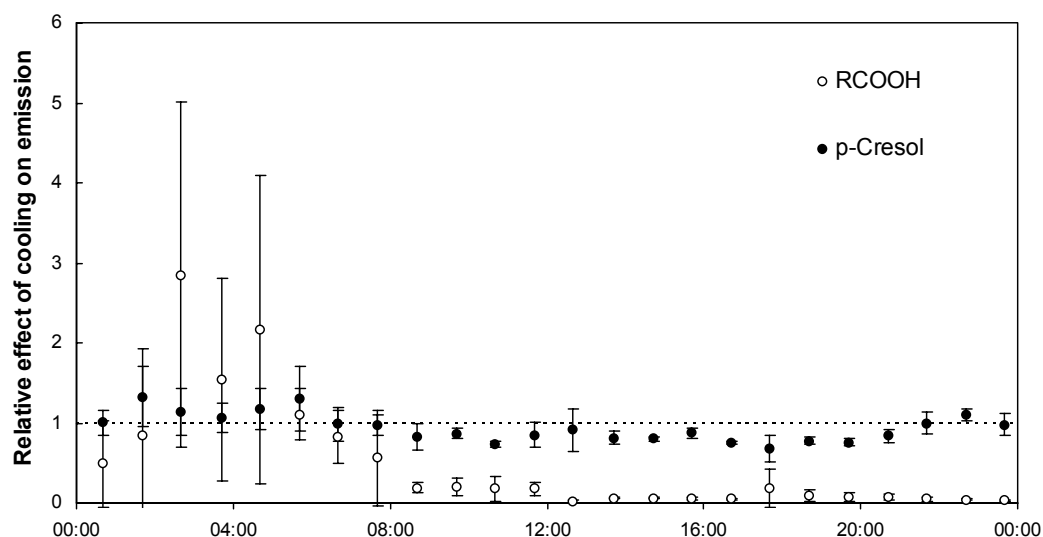


FIGURE 0.3 AVERAGE DIURNAL VARIATION OF THE RELATIVE EFFECT OF COOLING VENTILATION AIR ON THE EMISSIONS OF CARBOXYLIC ACIDS (RCOOH) AND P-CRESOL. A RELATIVE EFFECT OF <1 CORRESPONDS TO A REDUCTION CAUSED BY COOLING. ERROR BARS REPRESENT THE VARIATION IN THE DATA.

The effect of cooling on p-cresol is relatively small, with a small reduction during daytime and small increase during night time in the section with cooling. Contrary to this, emission of carboxylic acids was significantly reduced during daytime and evening, but was more strongly increased during night time, although the variability in the data is quite large. The mechanisms behind these patterns cannot be elucidated from the current work, but the results demonstrate the ability of continuous measurements to demonstrate temporal variations that cannot be observed from single samples for olfactometric analysis or laboratory chemical analysis.

Comparison with olfactometry

A dataset consisting of olfactometric measurements and MIMS measurements was subject to multivariate statistical analysis in order to attempt to elucidate a statistical relationship between odour reduction observed by olfactometry and odour reduction predicted from MIMS measurements. The analysis was based on 23 data points from 3 different types of abatement technologies and resulted in a correlation coefficient (R^2) of 0.56. Although this is statistically significant ($P < 0.001$), it is also clear that a more extensive dataset is needed for this purpose. Part of the difficulty with this approach is the inherent uncertainty associated with olfactometry.

1 Formål og Introduktion

1.1 Formål

Formålet med denne undersøgelse er at afprøve og sammenligne nye og eksisterende måleteknikker med hensyn til at dokumentere og overvåge lugtreducerende teknologier til husdyrbrug.

1.2 Fremgangsmåde

Der er gennemført forsøg med tre forskellige lugtreducerende foranstaltninger i forbindelse med svineproduktion: biologisk luftrensning, reduktion af ventilationsydelse gennem køling af indtagsluft og tilsætning af inulin til svinefoder. Effekten af disse tiltag overvåges og analyseres ved hjælp af:

1. traditionel olfaktometri
2. en forholdsvis ny online teknik: Membran-Inlet MasseSpektrometri (MIMS)
3. gaskromatografi med massespektrometrisk detektion kombineret med olfaktometrisk detektion (GC/MS-O)

Den sidstnævnte teknik kombineres med termisk desorption af lugtstoffer opsamlet på passende adsorptionsrør. Målemetoderne sammenlignes indbyrdes, og traditionel olfaktometri anvendes som reference, idet denne målemetode danner grundlag for myndighedsbehandling i forbindelse med lugtemission.

Projektet har en naturlig grænseflade i forhold til VMP3-projektet "Kemisk bestemmelse af lugtstoffer fra husdyr og udvikling af målemetoder", hvori projektets parter ligeledes deltager. Det blev derfor på projektets opstartsmøde afholdt den 3. februar 2004 med deltagelse af projektets parter samt Skov- og Naturstyrelsen besluttet at gøre fordel af den synergi, der ville kunne opnås ved at koordinere aktiviteterne i de to projekter. Dette er i praksis opnået ved at samkøre måleaktiviteterne i forbindelse med svineproduktion i de to projekter. Der er som følge heraf opnået et mere omfattende datamateriale, end hvad der ville have været muligt, hvis målingerne i de to projekter havde været gennemført separat.

1.3 Introduktion

Lugt fra husdyrbrug volder i stigende grad problemer i takt med, at besætningerne bliver større og større. Nogle husdyrproduktioner ligger i nærheden af beboelser og giver ofte anledning til klager over lugtgener, ligesom emission af ammoniak kan give anledning til uønskede ændringer i følsomme naturtyper som heder, moser, mv.

Inden for landbruget og dets organisationer er der en stor interesse for at reducere lugt- og ammoniakemission til omgivelserne. Der er derfor i de senere år iværksat en række undersøgelser og udviklingsprojekter med det

sigte dels at undersøge mulighederne for at begrænse udslippet direkte fra husdyrene, dels via ændrede foderstrategier og ændrede staldformer og dels gennem effektivisering og nyudvikling af renseteknikker. Her har der specielt været interesse for biologiske luftrensprincipper pga. af disses relativ høje renseseffektivitet sammenholdt med en billig driftsøkonomi.

Lugtemission er vanskelig at kvantificere og bliver traditionelt foretaget som olfaktometriske målinger baseret på retningslinierne i Miljøstyrelsens Vejledning nr. 4/1985, Olfaktometriske målinger. Der udføres i dag akkrediterede olfaktometriske analyser efter den europæiske norm, EN 13725, på 3 laboratorier i Danmark. Metoden er baseret på den menneskelige lugtoplevelse under anvendelse af et udvalgt lugtpanel og er derfor naturligt forbundet med store usikkerheder. Endvidere giver metoden ingen information om de enkelte lugtstoffer, hvilket gør det overordentlig vanskeligt at anvende den til foderudvikling og optimering af renseteknikker, hvor netop detaljeret viden om de enkelte lugtstoffer og deres skæbne gennem husdyr, stald og rensesforanstaltning er af væsentlig betydning. Metoden er tillige forholdsvis omkostningsfuld.

De olfaktometriske målinger, der foretages på akkrediterede lugtlaboratorier, er imidlertid på Slagteriernes Forskningsinstitut udvidet, så der ud over traditionel olfaktometri benyttes gaskromatografi med massespektrometri udstyret med to snif-porte (GC/MS-O). Prøven analyseres derved samtidig ved massespektrometri og bedømmes af to personer (dommere), der sidder og sniffer til hver sin delstrøm af prøven. De enkelte kemiske stoffer i staldluften har forskellige lugttærskelværdier, som er et udtryk for, hvor lav en koncentration af stoffet der skal til for at det kan lugtes. Derfor behøver et enkelt stof i en meget høj koncentration ikke at have den afgørende betydning for lugten. Ved den anvendte teknik kombineres styrken ved identifikationen ved massespektrometri med rangering af de identificerede stoffer med betydning for lugten.

Membran-Inlet MasseSpektrometri (MIMS) er en kemisk analyseteknik, som er afprøvet på biologiske luftrensfiltere i forbindelse med reduktion af lugt fra svineproduktion. Teknikken har vist sig egnet til at karakterisere repræsentative lugtstoffer. Måleapparatet kan anvendes som feltinstrument og placeres ved filtret og måle direkte online på flere relevante indikatorforbindelser på en gang. Resultatet af MIMS-målingerne kan umiddelbart aflæses på stedet. Dette medfører en væsentligt forbedret mulighed for dels at følge lugtstoffernes skæbne fra stald til omgivelser, dels at optimere den pågældende rensesforanstaltning sammenlignet med traditionelle analyser, hvor man må vente dage til uger for at få resultatet af en justering af filtret.

2 Definition af skabeloner, metoder og projektteam

Første fase af projektet "Udvikling af måleteknik for optimering og beskrivelse af lugtbegrænsende teknologier til husdyrbrug" er gennemført i henhold til den reviderede kvalitetssikringsplan (herunder tidsplan) udarbejdet på baggrund af opstartsmøde afholdt den 3. februar 2004. Fase 1 indeholdt en definition af projektets grundlæggende værktøjer til databehandling/beregning og udarbejdelse af rapporter samt udvælgelse af projektteam.

2.1 Projektteam

Det udvalgte projektteam består af følgende personer:

Landsudvalget for Svin (LU):

Merete Lyngbye
Maibritt Friis-Nielsen

Slagteriernes Forskningsinstitut (SF):

Annette Schäfer
Anne-Marie Nielsen
Jesper Blom-Hanssen

Teknologisk Institut (TI):

Anders Feilberg
Bjarne Langdahl Riis (til 31. marts 2005)

2.2 Databehandling og statistik

Som grundlæggende platform for lagring af den genererede datamængde er anvendt regnearksprogrammet Excel. I forbindelse med statistisk databehandling er der udarbejdet en regnearksskabelon til datahåndtering. Følgende kriterier er anvendt:

- Resultaterne skal umiddelbart kunne udveksles mellem projektdeltagerne.
- Resultaterne skal opstilles med en kort beskrivelse/stikord hørende til mellemregninger og delresultater på en måde, så det er gennemskueligt for de øvrige projektdeltagere.
- De endelige resultater skal opstilles med angivelse af tidspunkt for måling, lokalitet, prøvetype og evt. anden relevant information.
- Usikkerhedsparametre og detektionsgrænse hørende til den enkelte måling eller til et sæt af målinger skal fremgå.

Excel anvendes ligeledes til grafisk præsentation af data.

2.2.1 Kvalitetssikring

Såvel SFs kemi- og lugtlaboratorier som TIs kemilaboratorium udfører DANAK-akkrediterede analyser. I projektet vil der blive anvendt en grad af kvalitetssikring, der lever op til de krav, der stilles til akkrediterede analyser mht. til usikkerhedsbudgetter, bestemmelse af detektionsgrænser, sporbarhed, udelukkelse af interferenser, blindprøver og lignende.

2.2.2 Statistisk databehandling

Multivariat statistik til undersøgelse af mulige signifikante sammenhænge mellem lugtmålinger og forekomst af lugtstoffer er udført under anvendelse af statistikprogrammerne Unscrambler og SAS.

2.3 Notat- og rapportskabelon

Der er udarbejdet en notat- og rapportskabelon baseret på Miljøstyrelsens normale rapportskabelon. Skabelonen foreligger elektronisk og er fordelt til projektdeltagerne af TI.

3 Målemetoder

3.1 Olfaktometri

De olfaktometriske målinger foretaget i dette projekt er foretaget efter den gældende standard og vil derfor ikke blive detaljeret gennemgået her. Lugtmålingerne blev foretaget ved opsamling af en repræsentativ luftmængde. I ventilationsafkastet var isat en Teflon-slange, som var monteret til en 30 liter Teflon-pose. Opsamlingen blev foretaget efter CEN-norm (CEN/TC264/WG2/N222/e – analyseforskrift 66009-ANF-016-udgave 05). I CEN-normen stilles ingen krav om, hvor hurtigt luftprøverne skal opsamles, men det blev valgt at fylde poserne med 0,7 liter pr. minut, det vil sige i løbet af 40 minutter.

Poserne med luftprøver blev fragtet til Slagteriernes Forskningsinstituts Lugtlaboratorium, Roskilde. Lugtkoncentrationen blev bestemt ved Olfaktometermetoden efter CEN-norm (CEN/TC264/WG2/N222/e – analyseforskrift 66009-ANF-012-udgave 05).

3.2 MIMS

3.2.1 Introduktion

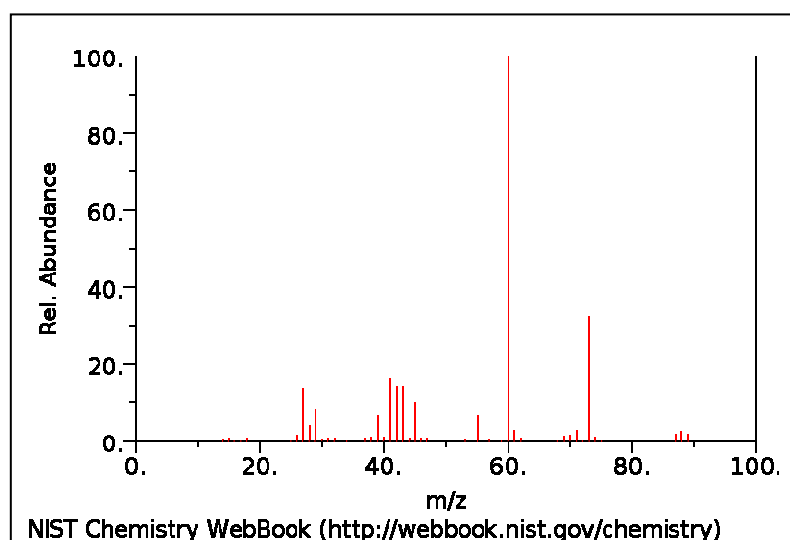
MIMS er en forkortelse for membran-inlet massespektrometri. Denne målemetode er baseret på, at flygtige stoffer absorberes i en silikonemembran, der er placeret umiddelbart foran ionkilden på et massespektrometer. Som følge af det meget lave tryk, der findes i massespektrometret ($< 10^{-5}$ mbar), vil disse stoffer diffundere gennem membranen og afgasse på indersiden. Forbindelserne ioniseres i gasfasen, og de dannede ioner detekteres ved hjælp af et quadropol massespektrometer (Balzer QMA 125).

Teknikken giver anledning til massespektroskopiske signaler udtrykt som en intensitet (et elektrisk signal, fx Ampere) som funktion af forholdet mellem masse og ladning m/z . Normalt opnår de dannede ioner kun en ladning på 1, således at den detekterede m/z -værdi svarer til massen af en molekylar- eller fragment-ion.

Ioniseringen af de kemiske forbindelser giver anledning til dannelse af molekylar-ioner eller fragment-ioner afhængig af stabiliteten af de dannede ioner. Som eksempel er i Tabel 1 vist de vigtigste massespektroskopiske fragmenter og det resulterende massespektrum (Figur 1) for butansyre (smørsyre).

Tabel 1 Udvalgte masse-spektroskopiske fragmenter for butansyre med tilhørende m/z-værdier.

Struktur	M/z-værdi	Type
	88	Molekylar-ion
	73	Fragment-ion
	71	Fragment-ion
	60	Fragment-ion
	45	Fragment-ion
	43	Fragment-ion



Figur 1 Standard masse-spektrum af butansyre.

Fragmenteringsmønstret for et givet stof er reproducerbart for den ioniseringstype, der anvendes, og kan således anvendes til at detektere og identificere stoffet.

Lugtkomponenterne kan enten måles ved selektiv ion-monitoring (SIM), hvor et antal udvalgte molekylar- eller fragment-ioner monitoreres over et passende tidsrum (typisk 5-20 sekunder ad gangen) eller ved at måle hele masse-spektre, hvor der fx scannes fra m/z 45 til m/z 200 i løbet af 1-2 minutter. SIM-teknikken giver den klart bedste følsomhed (lavere detektionsgrænse), eftersom der kan måles længere tid på hver enkelt ion, og er mere velegnet til kontinuerede målinger. Der kræves til gengæld et vist forhåndskendskab til sammensætningen af kemiske forbindelser.

3.2.2 Test af MIMS på en blanding af relevante lugtstoffer

For at afprøve MIMS-teknikkens muligheder mht. måling af lugtstoffer blev der gennemført en indledende laboratorieundersøgelse af instrumentets respons over for en udvalgt blanding af lugtstoffer, der typisk findes i gylle og afkast fra svinestalde.

Stofferne blev udvalgt på baggrund af et litteraturstudie (Hartung og Hilliger, 1111; Hartung og Phillips, 1994; Hobbs et al., 1997; Hobbs et al., 2005; Persaud et al., 2005; Schiffman et al., 2001; Zahn et al., 1997) samt tidligere GC/MS-analyser af svinestaldsluft udført af Teknologisk Institut.

De udvalgte stoffer er præsenteret i Tabel 2 sammen med koncentrationen i den kraftigste blanding og stoffets lugttærskelværdi fra Devos et al. (1990). Der er anvendt de af Devos et al. (1990) foreslåede standardiserede lugttærskelværdier opstillet på baggrund af en vægtning af de på det pågældende tidspunkt kendte målinger af lugttærskler for enkeltstoffer. Der findes desværre ikke nyere kompilerede opslagsværker for lugttærskler på trods af, at der er gennemført talrige bestemmelser af lugttærskelværdier siden udgivelsen af Devos et al. (1990). De anvendte lugttærskelværdier skal generelt omfattes med en vis forsigtighed, da der for mange stoffer er stor spredning på de målte tærskelværdier. Desuden er lugttærsklen for visse stoffer baseret på få målte værdier.

I Tabel 2 er endvidere medtaget stoffets relative bidrag til den samlede lugt, hvis det antages, at stoffernes effekt er additiv. De relative bidrag er beregnet ud fra stoffets "kemiske lugtenhed" (COU; *Chemical Odour Units*), hvor COU er defineret som koncentration divideret med lugttærskel. Dette bidrag er omfattet af en betydelig usikkerhed som følge af den førnævnte usikkerhed, der er på bestemmelsen af de anvendte standardiserede lugttærskelværdier. Specielt skal det bemærkes, at lugttærskelværdien for indol opgivet i Tabel 2 er usikker, idet den er baseret på en enkelt undersøgelse af ældre dato, og at lugttærsklen for skatol er påvirket af en enkelt afvigende undersøgelse af ældre dato. En enkelt undersøgelse, hvor lugttærsklerne for disse to stoffer blev bestemt under identiske betingelser, indikerer, at lugttærsklen for skatol er lavere end lugttærsklen for indol (van Gemert, 2003).

Det skal endvidere understreges, at effekten af enkeltstofferne formentlig ikke er additiv, idet det må antages, at der skal tages højde for såvel synergistiske som antagonistiske effekter.

Tabel 2 Udvalgte stoffer, højeste koncentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), Lugttærskel ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) og relativt bidrag.

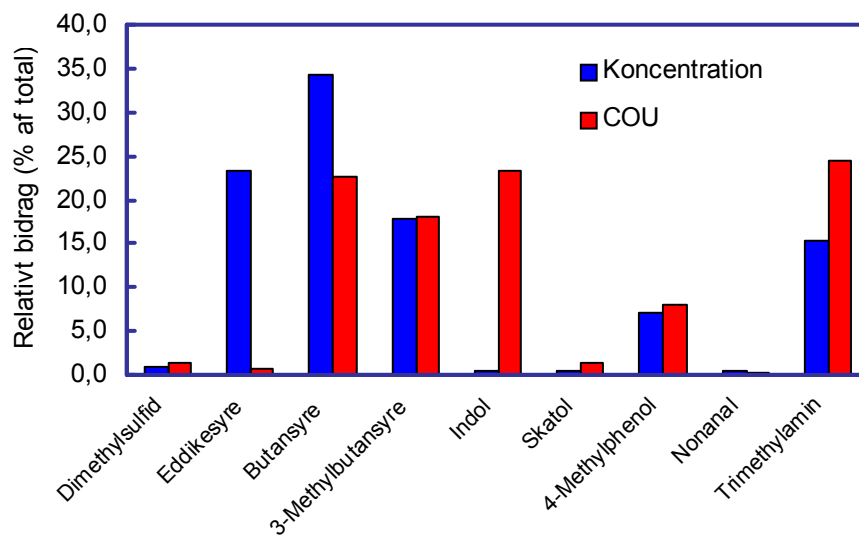
Lugtstof	Koncentration	Lugttærskel	Relativt bidrag (COU %) ¹
Dimethylsulfid	182,5	5,8	1,3
Trimethylamin	3473,4	5,9	24,6
Eddikesyre	5298,4	361,5	0,6
Butansyre	7771,1	14,3	22,7
3-Methylbutansyre	4062,1	10,4	18,0
Nonanal	104,5	13,3	0,3
4-Methylphenol	1589,5	8,4	7,9
Indol	86,1	0,2	23,3
Skatol	96,4	3,1	1,3

¹Det relative bidrag er beregnet som stoffets COU-værdi (konc./lugttærskel) i % af den samlede COU-værdi.

Koncentrationen af lugtstoffer blev fastlagt ud fra et ønske om at opnå lugtkoncentrationer i størrelsesordenen 2400 OU/ m^3 og lavere. Dette interval

af lugtkoncentrationer er repræsentativt for svinestalde, hvor 2400 OU/m³ må betegnes som en høj lugtkoncentration. For at opnå en omtrentlig forudsigtelse af lugtkoncentrationen blev de beregnede lugtbidrag fra de forskellige stoffer adderet, og totalconcentrationen i den kraftigste lugtblanding blev derefter justeret til en koncentration svarende til ca. 2400 COU.

Den relative sammensætning er vist i Figur 2 som både koncentration og som chemical odour units (COU). Som det fremgår, kan et stof have en lav koncentration og alligevel bidrage betragteligt til total-COU (fx indol), hvis det har en meget lav lugttærskel. Ligeledes kan et stof have en høj koncentration uden at bidrage væsentligt til total-COU (fx eddikesyre).



Figur 2 Sammensætning af syntetisk lugtblanding. Sammensætningen er vist som koncentration relativt til totalconcentration og som COU relativt til total-COU.

Lugstofblandingen vist i Tabel 2 blev fremstillet ud fra opløsninger af de rene stoffer i methanol eller vand, og en stamopløsning blev fremstillet ved fortynding med vand til en passende koncentration. For at opnå de ønskede luftkoncentrationer blev varierende mængder (2,5-10 µL) opløsning tilsat til 25-L Tedlar-poser indeholdende 20 L ren luft afmålt ved hjælp af en masse-flow-controller. For at opnå lave koncentrationer blev stamopløsningen fortyndet 1:10, og 5 eller 10 µL af denne fortynding blev tilsat posen. Det er veldokumenteret, at Tedlar-poser afgiver phenol og N,N-dimethylacetamid, og at denne afgivelse stiger som funktion af tid. Det er derfor vigtigt, at alle poser behandles ens. Følgende fremgangsmåde blev anvendt:

1. Umiddelbart efter påfyldning af luft blev en lugtblanding injiceret
2. Efter præcis 15 minutter blev et flow på 100 ml/min. suget fra posen til MIMS-instrumentets membran-inlet
3. Der måltes herefter kontinuert med MIMS, og et signal blev aflæst efter 10 minutter

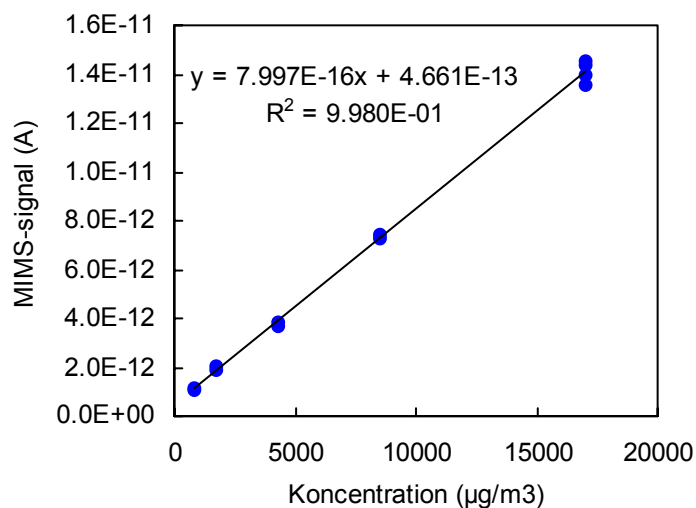
De 15 minutters ventetid var nødvendigt for at sikre, at stofferne befandt sig på dampform.

Der blev fremstillet 2 poser for hver koncentration, således at alle prøver er dobbeltbestemt mht. påfyldning af luft og lugstoffer såvel som selve analysen.

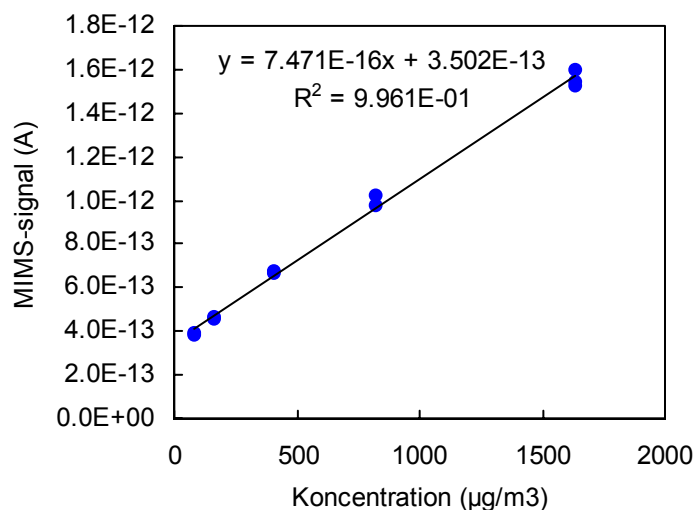
Forsøget er fordelt over to dage. På hver af de to dage blev et sæt af poser med højest koncentration analyseret.

På baggrund af resultaterne blev signalerne for hvert stof plottet som funktion af koncentration.

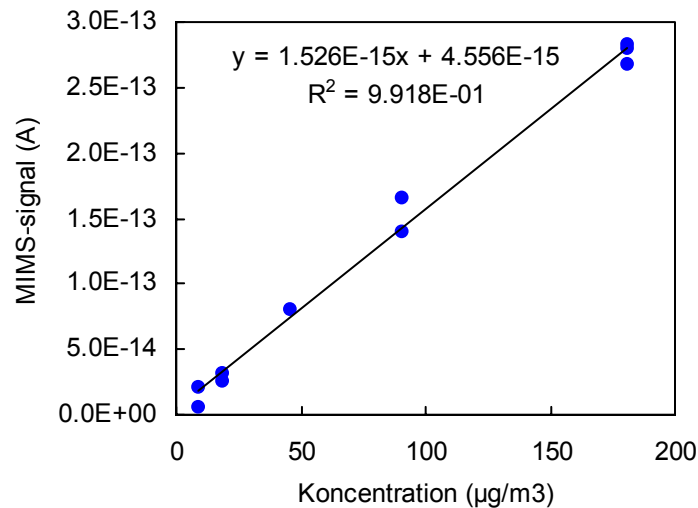
For de tre carboxylsyrer (eddikesyre, butansyre og 3-methyl-butansyre) er anvendt et fælles signal ved m/z 60. I Figur 3 til Figur 5 er vist eksempler på plot af MIMS-signal som funktion af koncentration.



Figur 3 Plot af signal vs. koncentration for ΣRCOOH ($m/z = 60$). Signalerne er ikke korrigeret for baggrundsbidrag fra Tedlar-poserne.



Figur 4 Plot af Signal vs. koncentration for 4-Methylphenol. Signalerne er ikke korrigeret for baggrundsbidrag fra Tedlar-poserne.



Figur 5 Plot af signal vs. koncentration for Dimethylsulfid ($m/z = 47$). Signalerne er ikke korrigeret for baggrundsbidrag fra Tedlar-poserne.

Data for alle komponenter er præsenteret i Tabel 3. RSD er den relative standardafvigelse i % beregnet ud fra analyser af de fire prøver med højest koncentration. Detektionsgrænsen er estimeret ud fra $3 \times$ standardafvigelse på måling af ren laboratorieluft og er således gældende for direkte målinger, hvilket er det mest relevante i forhold til de egentlige online målinger, der er foretaget i projektet, hvor luften ikke er opsamlet i poser. Hvis der anvendes poser, vil detektionsgrænserne blive højere som følge af et højere baggrundsbidrag pga. Tedlar-posernes tidligere nævnte afgivelse af stoffer.

Tabel 3 Analysekemiske parametre for komponenter i testblandingen.

Komponent	M/z-værdi	RSD (%)	Det. grænse ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	R^2
ΣRCOOH	60	3,1	30,8 ^a	0,9980
Dimethylsulfid	47	2,6	1,3	0,9918
Trimethylamin	59	6,3	144,3	0,9616
4-Methylphenol	108	2,4	18,2	0,9961
Nonanal	98	5,8	1,4	0,9943
Indol	117	4,7	5,7	0,9967
Skatol	130	3,9	2,8	0,9943

^aDen estimerede detektionsgrænse gælder for den aktuelle blanding af carboxylsyrer (se tekst).

Som det fremgår af Tabel 3, giver MIMS-målingerne en tilfredsstillende lineær sammenhæng mellem koncentration og respons. Med undtagelse af trimethylamin er korrelationskoefficienterne $R^2 > 0,99$. For alle stoffer ses en tilfredsstillende reproducerbarhed. MIMS har generelt en ringere sensitivitet over for trimethylamin sammenlignet med de øvrige stoffer, hvilket giver sig udslag i en højere detektionsgrænse.

Ud fra kontrolmålinger af eddikesyre og butansyre hver for sig uden tilstedeværelse af andre komponenter viste det sig, at MIMS har en lavere sensitivitet over for eddikesyre end over for butansyre og 3-methylbutansyre. Det vurderes, at detektionsgrænsen for butansyre og 3-methylbutansyre er i størrelsesordenen $10\text{-}20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, og at detektionsgrænsen for eddikesyre er ca. $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

MIMS-instrumentets sensitivitet over for et stof afhænger af stoffets fysisk-kemiske karakteristika. Et stof opsamles i instrumentets membran-inlet og overføres til massespektrometret i tre trin: 1) absorption i membranen, 2) diffusion henover membranen og 3) fordampning på indersiden af

membranen. Instrumentet er således følsomt over for forholdsvis små, flygtige og hydrofobe stoffer. Dimethylsulfid er et eksempel på et sådant stof. Små carboxylsyrer som eddikesyre og butansyre er ligeledes forholdsvis små og flygtige, men er til gengæld mere polære, hvorfor instrumentets følsomhed over for disse stoffer er lavere.

Den lineære sammenhæng mellem signal og koncentration er en generel observation i forbindelse med kalibrering af MIMS. Typisk ses en lineær sammenhæng over adskillige dekader. Dette har den implikation i forbindelse med undersøgelser af teknologier, der har til formål at reducere stoffer, der kan måles af MIMS, at det ikke er nødvendigt at omregne fra målesignal til koncentration for at opnå en reduktionsgrad.

Reduktionsgraden for en specifik komponent A, R_A , kan udtrykkes som:

$$R_A = \frac{C_{A,0} - C_A}{C_{A,0}}$$

hvor C_A er koncentrationen af et stof i et behandlet/renset system, og $C_{A,0}$ er koncentrationer af et stof, der ønskes fjernet eller reduceret, i koncentrationen i ikke-behandlet luft, fx før et filter.

Koncentrationen af stoffet A, C_A , er ligefrem proportional med målesignalet:

$$S_A = C_A \times RF_A + S_{BG}$$

S_A er det målte signal for stoffet A målt ved en relevant m/z-værdi, RF_A er en responsfaktor svarende til hældningen på et plot af signal som funktion af koncentration, og S_{BG} er et nulpunkts-signal (for ren luft) for den pågældende m/z værdi.

C_A kan dermed udtrykkes som:

$$C_A = \frac{S_A - S_{BG}}{RF_A}$$

Hvorfra følger, at reduktionsgraden kan udtrykkes ved de målte nulpunktskorrigerede signaler:

$$R_A = \frac{\frac{S_{A,0} - S_{BG}}{RF_A} - \frac{S_A - S_{BG}}{RF_A}}{\frac{S_{A,0} - S_{BG}}{RF_A}} = 1 - \frac{S_A - S_{BG}}{S_{A,0} - S_{BG}}$$

3.3 TD-GC/MS-O

Flygtige organiske stoffer fra luftprøver er opsamlet ved dynamisk headspace på prøveopsamlingsrør (adsorptionsrør). Stofferne er frigivet fra røret ved termisk desorption (TD) og efterfølgende analyseret ved gaskromatografi (GC) med massespektrometrisk detektor (MS) samtidig med olfaktometriske detektorer (O (to næser)). En mere detaljeret gennemgang af metoden er givet i Adamsen og Schäfer (2006).

Ved kobling af olfaktometri sammen med en GC/MS-analyse fås en samtidig evaluering af stoffernes lugtbidrag. Begrænsningen er, at der ikke tages højde for eventuelle interaktioner, idet evalueringen sker på basis af de separerede stoffer enkeltvis og ikke i blanding. Lugt er ikke en simpel addering og subtraktion af lugte, men et komplekst sammenspil, hvor fænomener som hypo-additivitet (maskeringseffekt), additivitet og hyper-additivitet (synergistisk effekt) kan forekomme mellem flygtige stoffer. Kombinationen kan til gengæld være medvirkende til at afdække evt. stoffer til stede i så lave koncentrationer, at en GC/MS-analyse alene ikke ville detektere disse, men stofferne kan have en meget lav lugttærskelværdi og dermed have stor betydning for det samlede lugtbidrag.

3.3.1 Dynamisk headspace-opsamling og termisk desorption

Ved dynamisk headspace-opsamling suges et veldefineret volumen luft (kendt flow og opsamlingsstid) gennem et prøveopsamlingsrør. Røret er pakket med et materiale, der adsorberer de flygtige organiske stoffer fra luften. Røret kan herefter transporteres til laboratoriet til videre analyse.

3.3.2 GC/MS

I en Automatisk Termisk Desorber (ATD) desorberes blandingen af de flygtige organiske stoffer fra røret til gaskromatografen. Blandingen af flygtige organiske stoffer separeres på den gaskromatografiske kolonne og eluerer ideelt set enkeltvis til den massespektrometriske detektor, hvorved stofferne kan identificeres og kvantificeres. Metoden benytter SCAN, hvor der skannes over et masseområde fra m/z 33 til 350. Massespektret, som fremkom, blev sammenlignet med massespektre fra NIST-database, som indeholder ca. 200.000 massespektre. Et udvalgt antal stoffer kvantificeres over for en standard af stoffet. I standarden indgår 38 stoffer. Prøven analyseres for indhold af disse 38 stoffer ud fra en kombination af retentionstid (R_t – den tid, hvor stoffet eluerer på den gaskromatografiske kolonne), og forholdet mellem target og qualifier-ioner (2-4 karakteristiske ioner fra massespektret af et stof). Øvrige identificerede stoffer er angivet i sniff-tabellen (Tabel 9) med en beregnet LRI-værdi (Lineær Retentionstids Indeks – en normering af retentionstiderne over for en standard med alkaner).

3.3.3 GC/Olfaktometri

GC/O, Gaskromatografi-Olfaktometri, også kaldet GC-sniff, er en vigtig analyseteknik i flavour-forskningen, fordi den karakteriserer lugtene af enkeltkomponenter eller komplekse blandinger af flygtige stoffer. Her agerer den menneskelige næsedetektor i bedømmelsen af en strøm af lugte fra GC'en. Næsen har en teoretisk lugtdetektionsgrænse på ca. 10^{-19} mol, hvilket er ensbetydende med, at GC/O er et meget værdifuldt og følsomt værktøj til detektering af lugtaktive flygtige stoffer (Pollien et al., 1997).

Undersøgelser har vist, at GC/O kan bruges i forbindelse med analyse af staldluft. Frekvensanalyse resulterede i detektion af 25 lugte, hvoraf propansyre, 2-methylpropansyre, butansyre, 4-methylphenol, oktansyre, indol og skatol blev identificeret (Kai og Schäfer, 2004). De øvrige 18 lugte blev ikke identificeret, men havde stadig betydning for det samlede lugtbidrag. Begrænsningerne ved GC/O er, at lugtbidraget af et aromastof bedømmes separat, når det eluerer fra GC-kolonnen. Stoffet bedømmes ude af sammenhæng, og det gør evalueringen af dets bidrag til lugten besværlig. Andre begrænsninger ved GC/O er udmattelse, sensorisk mætning og

tilvænning af den menneskelige næse, hvilket vil influere negativt på intensitetsmålinger og må forsøges undgået. Forholdene, under hvilke GC/O-analyse udføres, har signifikant indflydelse på validiteten af de opsamlede data. Larm, distraktion, lugte og ukomfortable forsøgsbetingelser kan introducere fejl i analysen. Disse begrænsninger tages der højde for i træningen af dommerne og i den daglige analyse.

De udførte analyser foregik ved, at flowet fra den gaskromatografiske kolonne bliver delt i tre strømme, hvor den ene går til den massespektrometriske detektor og de to øvrige til hver sin snif port. Ved snifporten sidder en dommer og bedømmer hver lugt, som eluerer. Dommeren markerer, hvornår lugten eluerer og indplacerer lugten i en af ti lugtbeskrivende kategorier. Hver prøve bliver bedømt af seks dommere, og resultatet af deres markeringer opsummeres i et aromagram. Hvis en lugt detekteres af alle seks dommere, har lugten stor betydning, og hvis en lugt kun detekteres af en eller to af dommerne, har lugten mindre betydning. Lugtene identificeres om muligt ved at sammenholde retentionstiderne for lugtmarkeringerne med den massespektrometriske analyse. For identificerede stoffer sammenholdes lugtbeskrivelserne fra litteraturen med de lugtbeskrivende kategorier som dommerne har indplaceret lugtene i. Resultatet er, at luftens indhold af flygtige organiske stoffer kan rangeres efter deres betydning for lugten.

Metoden er optimeret og beskrevet i sin helhed i "Kemisk bestemmelse af lugtstoffer fra husdyr og udvikling af målemetoder" (Adamsen og Schäfer, 2005).

3.4 Indledende sammenligning af måleteknikker

De luftposer, der blev anvendt til test af MIMS med hensyn til detektion af lugtstoffer, blev målt olfaktometrisk den efterfølgende dag af SFs lugtlaboratorium. Der blev afsendt 2 sæt lugtposer, hvert bestående af 6 prøver. Det første sæt bestod af parvis ens prøver, der var tilsat hhv. 10, 5 og 2,5 μL af en kendt blanding af lugtstoffer.

Resultater af de olfaktometriske analyser af første sæt prøver er præsenteret i Tabel 4. Som det fremgår, var der ingen signifikant forskel mellem de tre sæt prøver på trods af, at koncentrationerne af lugtstoffer målt i laboratoriet den foregående dag var markant forskellige.

Tabel 4 Resultater af olfaktometriske analyser af første sæt kunstige lugtprøver.

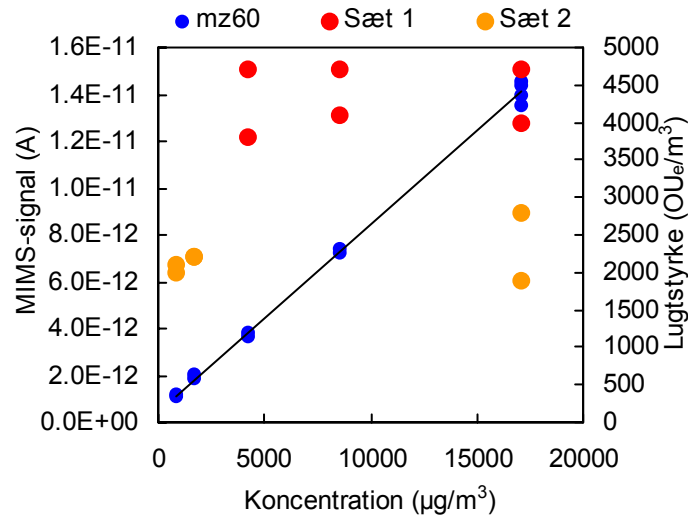
Vol. tilsat	Pose 1	Pose 2
10 μL	4700	4000
5 μL	4100	4700
2,5 μL	3800	4700

Det blev derfor besluttet, at næste sæt prøver skulle spænde over et større koncentrationsinterval.

Det andet sæt bestod derfor af parvis ens prøver, der var tilsat hhv. 10 μL af den oprindelige blanding, 10 μL af en 1:10 fortynding og 5 μL af en 1:10 fortynding. Resultaterne af olfaktometriske analyser af andet sæt er vist i Tabel 5.

Tabel 5 Resultater af olfaktometriske analyser af andet sæt kunstige lugtprøver.

Vol. tilsat	Pose 1	Pose 2
10 μ L	1900	2800
10 μ L 1:10	2200	2200
5 μ L 1:10	2000	2100



Figur 6 Plot af hhv. MIMS-signal for carboxylsyrer og luftstyrke som funktion af koncentrationen af carboxylsyrer.

Det fremgår af Tabel 4, Tabel 5 og Figur 6, at der ikke er en klar sammenhæng mellem mængden af lugtstoffer, der er tilsat, og luftstyrken, ligesom der heller ikke er nogen sammenhæng mellem MIMS-målingerne og luftstyrken. Derimod er der en glimrende sammenhæng mellem mængden af lugtstoffer og MIMS-signalerne.

Det bemærkes endvidere, at de prøver, der er tilsat samme mængde lugtstof (10 μ L blanding) med to dages mellemrum gav anledning til forskellige måleresultater for luftstyrke på trods af, at MIMS-målingerne viste, at prøverne var sammenlignelige umiddelbart efter fremstilling.

Forklaringen herpå skal formentlig til dels findes i den usikkerhed, der er forbundet med olfaktometriske analyser. Endvidere kan eventuelle fysiske og/eller kemiske ændringer i tidsrummet (ca. 20-24 timer) mellem MIMS-analyse og olfaktometrisk analyse muligvis have påvirket resultaterne. Fx er det teoretisk muligt, at der kan have forekommet udfældning eller adsorption på luftposernes inderside. Hvorvidt dette er sandsynligt, og hvilken rolle det kan have spillet, kan ikke afgøres på baggrund af de udførte forsøg. Det er dog tidligere konstateret, at der ikke sker en afgørende ændring af luftstyrke ved transport af lugtprøver opsamlet i poser. Det bør noteres, at der i de kunstige lugtprøver arbejdes med forholdsvis tør luft, hvorimod der i rigtige prøver er betingelser med høj fugtighed.

4 Beskrivelse af forsøgsplan

4.1 Overordnet plan

Formålet med afprøvning af de forskellige måleteknikker var primært at afklare anvendeligheden af disse i forbindelse med dokumentation af lugtreducerende teknologier. Forsøgs- og måleplanen er afpasset eksisterende afprøvninger iværksat af Danske Slagterier, Landsudvalget for Svin. Der er gennemført målinger i forbindelse med biologisk luftrensning på en stald i drift. Endvidere er der gennemført målinger i en forsøgsstald/klimastald i forbindelse med afprøvning af reduceret ventilationsydelse via køling af indtagluft og i forbindelse med afprøvning af tilsætning af varierende mængder inulin til svinefoder. Måleteknikkerne er således afprøvet på 3 forskellige typer lugtreducerende teknologi.

4.2 Målinger ved biologisk luftrensning

Der blev gennemført to måleserier i forbindelse med et etableret biofilter til biologisk luftrensning. Biofiltret er udviklet af firmaet SKOV A/S og er baseret på cellulose-pads, der er placeret i lodret position og overrisles med vand. Filtret er installeret på en svinestald hos gårdejer Laurids Frandsen, Gundersted v. Nibe. Der er løbende foretaget olfaktometriske målinger på det pågældende filter af Danske Slagterier, Landsudvalget for Svin.

Måleserierne blev udført i hhv. September-Oktober 2004 og Februar-Marts 2005. Det var ønskeligt at opnå målinger i såvel en sommersituation som en vintersituation. Af hensyn til fastlagte målinger i klimastald var det imidlertid først muligt at starte "sommer"-målingerne medio september. Udetemperaturen (målt i Aalborg, kilde: www.dmi.dk) varierede på dette tidspunkt mellem ca. 8 °C (nat) og ca. (18 °C) dag, og målingerne repræsenterer sensommer og overgangen til efterår. I vinterperioden var udetemperaturen forholdsvis lav og varierede generelt mellem -10 °C (nat) og 5 °C (dag). Der er således opnået en klar temperaturforskel mellem de to måleperioder.

Et MIMS-instrument blev opstillet umiddelbart foran en biofilterenhed. Der blev suget luft fra hhv. før og efter filterenheden via teflonslanger. Ren luft til baggrundskorrektion blev fremstillet på stedet vha. et kulfilter. I den første måleserie blev der målt på ren luft en gang i døgnet. I den anden måleserie blev metoden forbedret ved at gennemføre en målecyklus bestående af 1) Baggrundskorrektion, 2) Før filter, 3) Efter filter og 4) Staldluft.

Enkelte adsorptionsrør til GC/MS og GC/O blev udtaget i hver måleperiode samtidig med opsamling af luft til olfaktometriske analyser. Prøveudtagning skete hver 14. dag, hvor der blev opsamlet prøver såvel før som efter filterenheden.

4.3 Målinger i klimastald

Der er i projektet gennemført forskellige undersøgelser i en forsøgsstald, der er drevet af Danske Slagterier. Forsøgsstalden betegnes "Klimastald" og er beliggende ved Roskilde. En mere detaljeret beskrivelse af klimastalden er givet i (Lyngbye og Sørensen, 2005).

Et MIMS-instrument blev opstillet med henblik på kontinuert monitoring i varierende perioder i lighed med målingerne ved biologisk luftrensning. På udvalgte dage blev der udtaget prøver på adsorptionsrør samt prøver til olfaktometriske analyser.

4.3.1 Undersøgelser af effekten af reduceret luftskifte på lugtemission

Undersøgelsen blev foretaget i en besætning med to ens staldsektioner. Hver staldsektion var indrettet med tre stier med plads til i alt 36 grise (0,75 m³/gris). Stierne havde ca. 1/3 drænet gulv i hvilearealet, ca. 2/3 spaltegulv i aktivitets- og gødearealet samt spaltegulv i gangarealet. Over gødearealet var der overbrusningsanlæg, som var indstillet til at overbruse 20 sekunder hver 45. minut ved udetemperaturer over 15 °C. Stalden blev ventileret via diffus luftindtag med styring vha. Fancom. Luftafkastet bestod af en Ø400 enhed med målevinge fra Fancom med en maksimalydelse på 3400 m³/time.

Forsøget blev gennemført ved to hold grise i perioden fra august til november 2004. Under forsøget havde grisene adgang til foder og vand ad libitum.

I kontrolsektionen blev indstillingen for maksimal ventilationskapacitet indstillet til 100 procent (3400 m³/t) på ventilationsstyringen og 50 pct. heraf i sektionen med køleanlæg (forsøgssektionen). På styringen blev der indtastet den samme værdi for ønsket staldtemperatur. Når den ønskede staldtemperatur ikke kunne opretholdes i sektionen med 50 pct. ventilationskapacitet, gik køleanlægget i gang. Køleanlægget bestod af en køleflade, som var monteret på luftindtaget til sektionen. Selve kølefladen var tilkoblet en varmepumpe med en kapacitet på 7 kW. Vandtemperaturen til kølefladen var 7 °C ved første hold og 3 °C ved andet hold. Ved andet hold grise blev der den 2. november i kontrolsektionen indsat en varmeblæser med en maksimal effekt på 9 kW, og den blev indstillet til at yde 4,5 kW. Årsagen til indsættelse af en varmekilde var for at kunne opretholde en forskel i ventilationsydelse på omkring 50 pct. mellem de to staldsektioner.

4.3.2 Undersøgelse af effekten af tilsætning af inulin til foder

Produktionen af lugt i en svinestald er afhængig af de stoffer, der er i fæces og urin fra grisen. Det vil sige, at det antageligt vil være muligt at ændre på lugtproduktionen ved at ændre på fermenteringsmønsteret i tyktarmen for derigennem eventuelt at påvirke forholdene i gyllen.

I litteraturen er det meget begrænset, hvad der findes af studier, hvor effekten af forskellige kulhydratkilder på lugten fra svineproduktionen er undersøgt. Der er en del undersøgelser, der har set på ammoniakemissionen, mens der stort set ikke findes undersøgelser, hvor lugtudskillelsen er blevet undersøgt ved hjælp af et lugtpanel (olfaktometri). Generelt øges den mikrobielle aktivitet i blind- og tyktarm, hvis der er et højt indhold af fibre i foderet. Dette vil medføre en højere koncentration af organiske syrer i fæces og gylle, hvilket normalt medfører en pH-sænkning i gyllen og dermed en lavere ammoniakemission (Canh et al., 1998; Sutton et al., 1999).

Hypotesen er således, at et øget indhold af fibre i foderet påvirker produktionen af kemiske stoffer, der kan bidrage til lugt. Den mikrobielle aktivitet i blind- og tyktarm øges, når fiberindholdet i foderet øges, hvorved aminosyrer, der ellers kunne blive omdannet til lugtende kemiske forbindelser, bindes i bakterielt protein, og samtidig produceres der flere organiske syrer. Formålet med denne afprøvning var at undersøge effekten på lugtemissionen af tilsætning af en høj koncentration af fiber, i dette tilfælde inulin, til slagtesvinefoder.

I den samlede afprøvning blev der indsat grise ad to gange, dvs. der indgik i alt 216 grise i afprøvningen. Grisenes gennemsnitlige vægt ved indsættelse var 58,7 kg og ved afgang 109,5 kg. Grisene havde ad libitum adgang til foder og vand. Efter hver indsættelse fik grisene i en af staldsektionerne kontrolfoder, mens grisene i de to andre kamre fik foder tilsat inulin. Der indgik således to forsøgsgrupper i afprøvningen, der blev gennemført som et ufuldstændigt blokforsøg med 2 forsøgsgrupper, og 2 henholdsvis 4 gentagelser:

Gruppe 1: Kontrol, standard slagtesvinefoder

Gruppe 2: Forsøg, foder med 15 % inulin

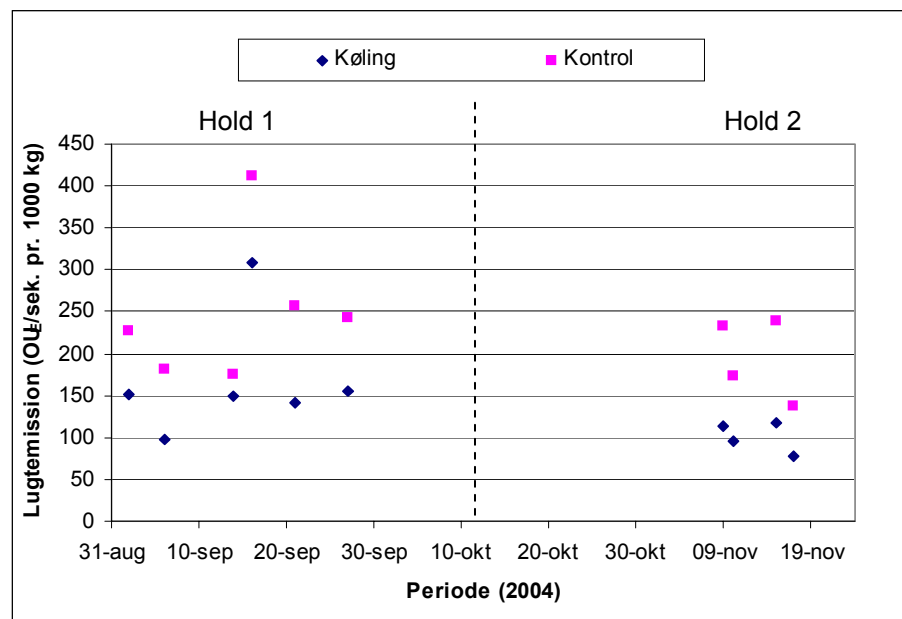
Foderblandingerne var optimeret i henhold til de gældende anbefalinger, således at der var samme indhold af næringsstoffer i de to blandinger. Foderet blev varmebehandlet (min. 81 °C) og pelleteret. Foderet blev produceret af Aarhussegnens Andel ad 4 gange.

5 Resultater

5.1 Effekt af reduceret ventilationsydelse

5.1.1 Olfaktometriske analyser

Lugtkoncentrationerne (OU_E/m^3) i de to afkast var sammenlignelige for Hold 2, hvorimod lugtkoncentrationen for Hold 1 var en anelse forhøjet for staldsektionen med køling i forhold til kontrol-stalden. Da staldsektionen med køling har en væsentlig reduceret ventilationsydelse, er det imidlertid ikke relevant at sammenligne lugtkoncentrationerne direkte. For at kunne vurdere effekten af reduceret ventilation via køling omregnes derfor til lugtemission. Resultaterne af de olfaktometriske analyser er præsenteret i Figur 7 som lugtemission. Sektionen med reduceret luftskifte (køling) havde for begge hold grise nedsat lugtemission i forhold til stalden med normal ventilation, se Figur 7. På dagene med lugtmålinger var luftskiftet gennemsnitlig reduceret med 50 % i forsøgssektionen ved Hold 1, og det medførte en lugtreduktion på 33 ± 12 % (95 % konfidensinterval) i forhold til kontrolsektionen. Ved Hold 2 var luftskiftet gennemsnitlig reduceret med 56 procent i forsøgssektionen, og det medførte en lugtreduktion på 47 ± 8 % (95 % konfidensinterval) i forhold til kontrolsektionen.



Figur 7 Olfaktometriske målinger på luft fra hhv. stald med køling af indtagsluft og kontrol. Resultaterne er omregnet til emission.

5.1.2 MIMS-målinger

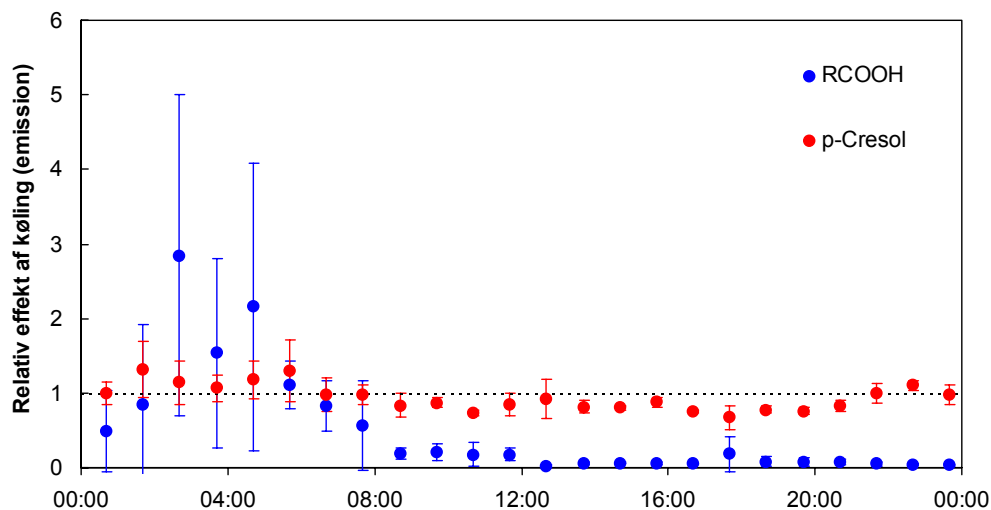
Der blev gennemført online MIMS-målinger for hold 1 i perioden 2. september til 6. september og for hold 2 i perioden 15. november til 23. november. Der blev målt skiftevis på en staldsektion med normal ventilation og en staldsektion med ventilationsydelsen reduceret til 50 %.

Resultaterne er primært opgivet som en relativ effekt af køling, idet det er den relative effekt, der er interessant snarere end absolutte niveauer. Resultaterne af målingerne er omregnet til relativ effekt i forhold til emission i lighed med resultaterne af de olfaktometriske målinger.

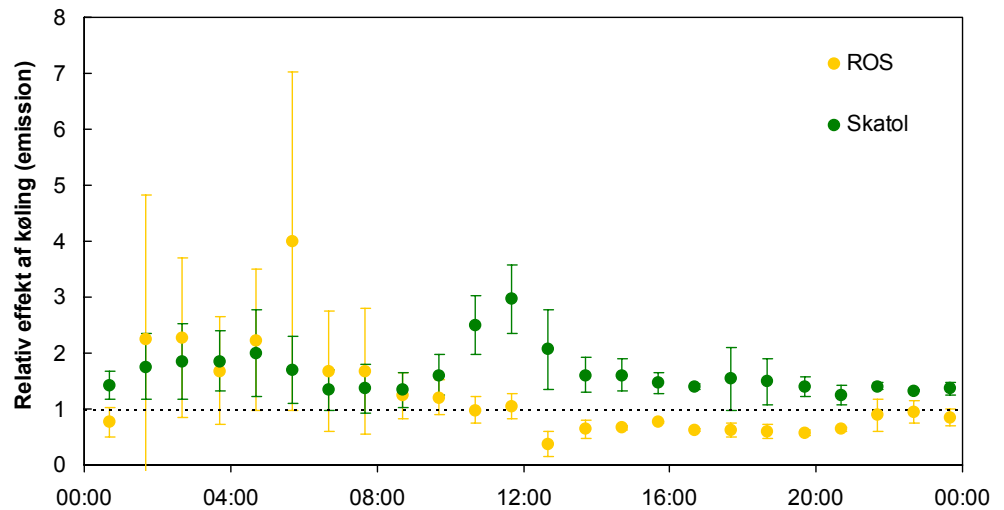
Resultater for hold 1 er vist i Figur 7 og 8 for udvalgte komponenter. Ud over de viste komponenter kunne indol detekteres. Indol er beslægtet med skatol (3-methylindol) og udviste generelt samme tendens mht. effekt af køling som dette stof. Carboxylsyrerne er detekteret som $m/z = 60$, hvilket er et masse-spektroskopisk signal, der er fælles for de fleste af de dominerende carboxylsyrer. Organiske svovlforbindelser er ligeledes detekteret ved et fælles signal, $m/z = 47$, hvilket skyldes, at der for de mere entydige signaler for denne stofgruppe, fx $m/z=62$ for dimethylsulfid, er interferens fra andre komponenter. $M/z = 47$, der svarer til fragmentet $[CH_3S\bullet]^+$, repræsenterer således summen af koncentrationerne af Methanthiol, Dimethylsulfid, Dimethyldisulfid og Dimethyltrisulfid og betegnes ROS (reducerede organiske svovlforbindelser).

Som det fremgår, varierer effekten af køling både fra lugtkomponent til lugtkomponent og som funktion af tidspunktet på døgnet. For carboxylsyrerne ses en kraftig døgnvariation med højere natlig emission fra den stald, hvor der er etableret køling. Samme tendens ses for ROS og 4-methylphenol, men for især 4-methylphenol er døgnvariationen væsentlig mindre. For skatol ses i alle tilfælde en højere emission fra stalden med kølet indtagluft.

I perioden kl. 12:00-18:00, hvilket var det tidspunkt på døgnet, hvor prøver til olfaktometri og GCMS blev udtaget, var de gennemsnitlige reduktioner i % som følger: RCOOH: 93 ± 5 , ROS: 38 ± 11 , p-Cresol: 19 ± 7 , Skatol: -61 ± 19 .

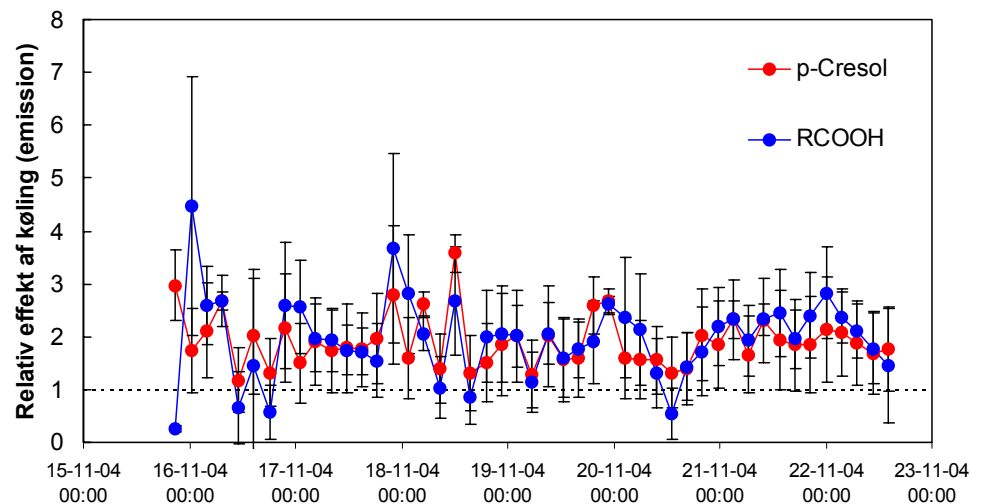


Figur 8 Relativ effekt af køling på emissionen af carboxylsyrer (RCOOH) og p-cresol. Hvis den relative effekt er mindre end 1, betyder det, at emissionen af komponenten er lavere i den stald, hvor der er etableret køling. Resultaterne er vist som en gennemsnitlig døgnvariation for perioden 2. september til 6. september.

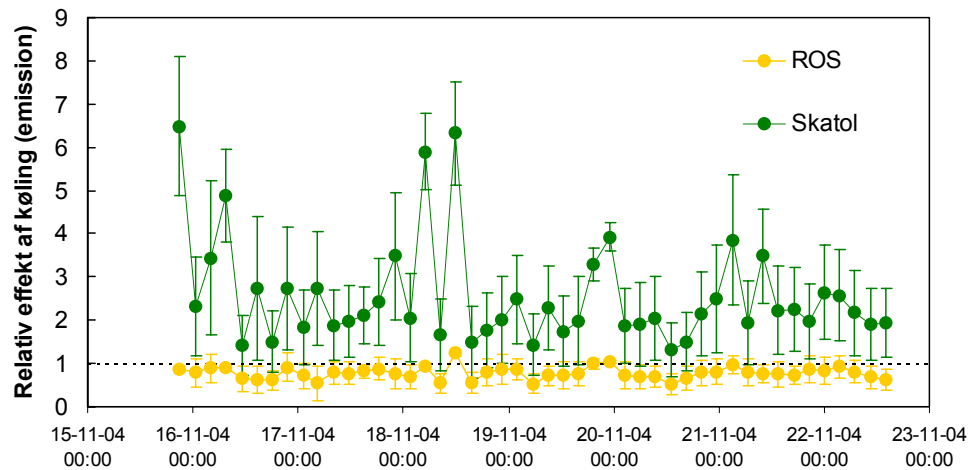


Figur 9 Relativ effekt af køling på emissionen af reducerede organiske svovlforbindelser (ROS) og skatol. Hvis den relative effekt er mindre end 1, betyder det, at emissionen af komponenten er lavere i den stald, hvor der er etableret køling. Resultaterne er vist som en gennemsnitlig døgnvariation for perioden 2. september til 6. september.

For hold 2 observeredes ikke samme gentagne døgnvariation som for hold 1. Resultaterne er derfor vist for hele den periode, hvor der blev gennemført MIMS-målinger (15. november til 22. november). Der er foretaget en tidlig midling af resultaterne, således at hvert punkt i Figur 10 og Figur 11 svarer til 3 målecykler.



Figur 10 Relativ effekt af køling på emissionen af carboxylsyrer (RCOOH) og p-cresol. Hvis den relative effekt er mindre end 1, betyder det, at emissionen af komponenten er lavere i den stald, hvor der er etableret køling.



Figur 11 Relativ effekt af køling på emissionen af reducerede organiske svovlforbindelser (ROS) og skatol. Hvis den relative effekt er mindre end 1, betyder det, at emissionen af komponenten er lavere i den stald, hvor der er etableret køling.

Som det fremgår, observeres ikke samme grad af reduktion af emissionen af lugtstoffer ved køling af indtagsluft for hold 2. For såvel carboxylsyrer som p-cresol og skatol, observeres højere emission fra den stald, hvor der er etableret køling. Kun for de reducerede organiske svovlforbindelser (ROS) observeres en mindre reduktion. For måleresultater i tidsrummet 12:00-18:00 observeres i gennemsnit en reduktion af ROS på: $33 \pm 10 \%$.

5.1.3 GC/MS-O

Der blev ikke udført GC/MS- og GC/O-analyser i forbindelse med undersøgelse af effekten af reduceret ventilation i regi af dette projekt. Der er dog gennemført en række GC/MS-analyser i forbindelse med de forsøg, der her er omtalt i forbindelse med det indledningsvis omtalte projekt under Vandmiljøplan III. Resultaterne afrapporteres under dette projekt sammen med visse af de resultater, der er præsenteret i nærværende rapport i det omfang, det findes formålstjenligt.

Resultaterne kan kort opsummeres til følgende:

På enkeltstofniveau blev der med gaskromatograf med massespektrometri (GC/MS) fundet en lavere emission af eddikesyre, propansyre og smørsyre fra sektionen med reduceret luftskifte ved hold 1. Ved hold 2 viste kun to af de fire lugtmålinger en reduktion i emissionen af eddikesyre, propansyre og smørsyre, og emissionen af p-cresol var øget ved køling. Modsat var emissionen af skatol øget ved samtlige målinger med GC/MS, hvilket betyder, at et reduceret luftskifte øger emissionen af skatol. På den baggrund må det antages, at skatol ikke har nævneværdig betydning for lugtemissionen generelt, da denne netop var reduceret som følge af et lavere luftskifte. Svovlforbindelser var ikke omfattet af analyserne.

5.1.4 Sammenfatning af målinger ved reduceret ventilation

De olfaktometriske målinger viser en signifikant reduktion i lugtemissionen ved køling af ventilationsluft som følge af, at ventilationsydelsen kunne reduceres til ca. det halve, uden at der observeredes en markant stigning i lugtkoncentrationen i afkastet.

Effekten af reduceret ventilation på de målte enkeltstoffer giver ikke anledning til en entydig tendens med hensyn til reduktion af emissionen. MIMS-målingerne tyder på, at svovlforbindelser (ROS) og for hold 1 også carboxylsyrer og p-cresol reduceres i dagtimerne, hvorimod emissionen af skatol er væsentligt forøget. MIMS-målingerne indikerer imidlertid også, at der kan være en negativ effekt af køling om natten, idet der for Hold 1 observeredes kraftigt forøgede emissioner af carboxylsyrer om natten. Der er overvejende god overensstemmelse mellem MIMS-resultaterne og GC/MS-resultaterne opsummeret i afsnit 5.1.3. For ROS, p-cresol og skatol er der god overensstemmelse mellem MIMS-målinger og GC/MS-målinger for begge hold grise. For carboxylsyrer er der god overensstemmelse for Hold 1. For Hold 2 viser MIMS-målingerne en forøget emission af carboxylsyrer, hvorimod GC/MS-målingerne ikke viser en entydig effekt af køling.

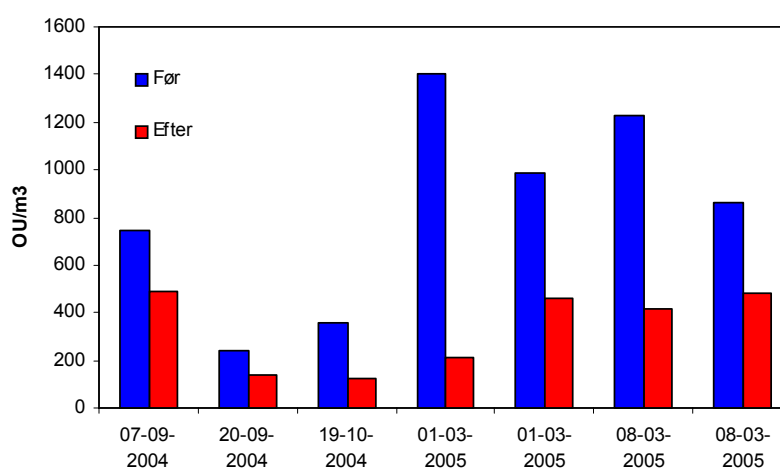
5.2 Biologisk Luftrensning

5.2.1 Olfaktometriske analyser

Biofiltrets evne til at reducere lugt er i en længere periode målt af Landsudvalget for Svin ved at udtage prøver til olfaktometri hver 14. dag. Biofiltrets rensningsgrad ligger generelt inden for intervallet 10-70 % med en middelværdi på 38 ± 17 % (± 1 standardafvigelse), hvor 100 % svarer til, at al lugt fjernes.

I Figur 12 er vist resultater for de perioder, hvor der er foretaget MIMS- og GC/MS-målinger. Der observeres en gennemsnitlig rensningsgrad på 56 ± 17 % (± 1 standardafvigelse).

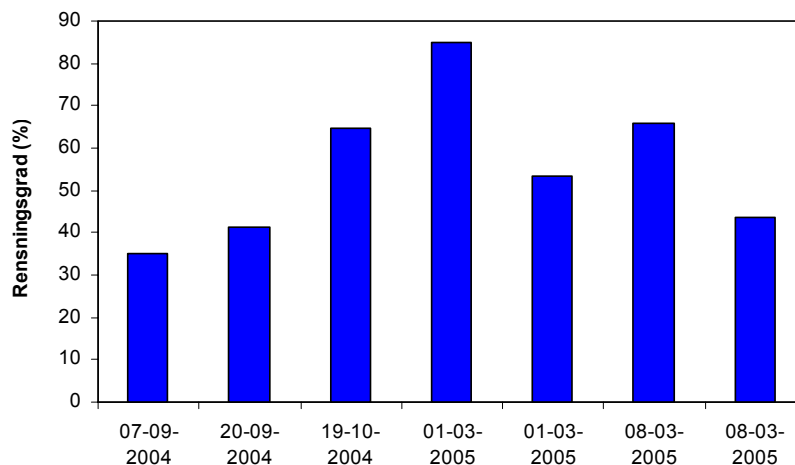
De olfaktometriske resultater, der er opnået i dette projekt, er således repræsentative for biofiltrets generelle ydelse. Den gennemsnitlige rensningsgrad er dog lidt højere end gennemsnittet for hele den periode, hvor der er målt olfaktometri.



Figur 12 Olfaktometriske målinger hhv. før og efter biofilter. En måling den 7/9 er medtaget som supplement, da en måling den 5/10 blev aflyst.

Biofiltrets rensningsgrader mht. olfaktometri er vist i Figur 13. Som det fremgår, er der en forholdsvis stor spredning på rensningsgraderne, og selv for prøver udtaget på samme dag, fx den 1/3-2005, kan der være stor forskel. På baggrund af den velkendte usikkerhed på olfaktometriske målinger vurderes

det, at denne variation primært skyldes måleusikkerheder og ikke en egentlig korttidsvariation i filtrets effektivitet. Der er en svag tendens til, at filtret renser bedre om vinteren (marts 2005) end i sensommer/efterårs-perioden. Der er dog ikke tale om en statistisk signifikant forskel. En evt. højere rensningsgrad i koldere perioder ville kunne forklares ud fra, at ventilationsydelsen er lavere, når det er koldt, hvilket igen bevirker, at opholdstiden i filtret bliver lavere.



Figur 13 Rensningsgrad for biofil tret beregnet som $1 - (OU_{\text{efter}} / OU_{\text{før}})$.

5.2.2 MIMS-målinger

I forbindelse med biologisk luftrensning er der gennemført to måleserier under hhv. forholdsvis varme sommer/efterårsbetingelser og forholdsvis kolde vinterbetingelser. Der er målt skiftevis før og efter filtret, og på baggrund heraf er filtrets rensningsgrad mht. til enkelte komponenter, dvs. enkeltstoffer eller stofgrupper, estimeret.

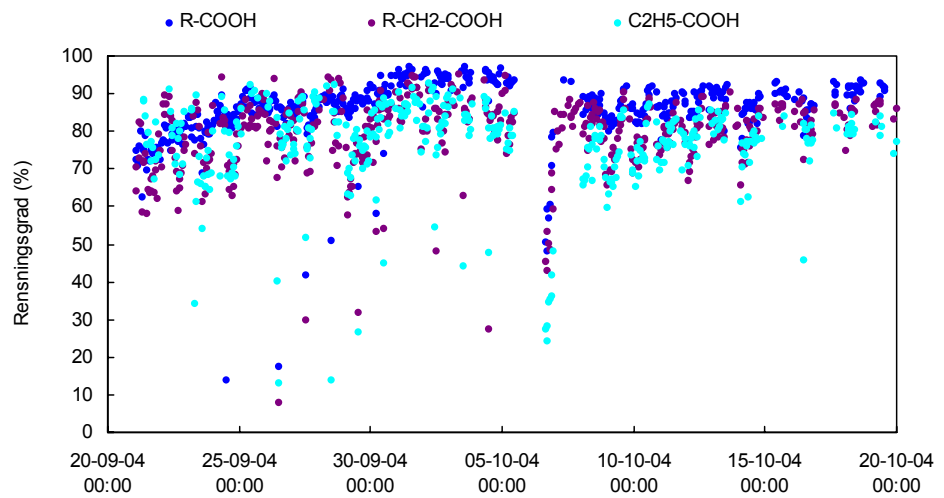
Resultaterne er således præsenteret som rensningsgrad, hvor en rensningsgrad på 100 % svarer til, at stoffets koncentration er fuldstændig reduceret (til under metodens detektionsgrænse), og en rensningsgrad på 0 % svarer til, at koncentrationen af stoffet er den samme før og efter filtret.

5.2.2.1 Periode 1. Sensommer/efterår

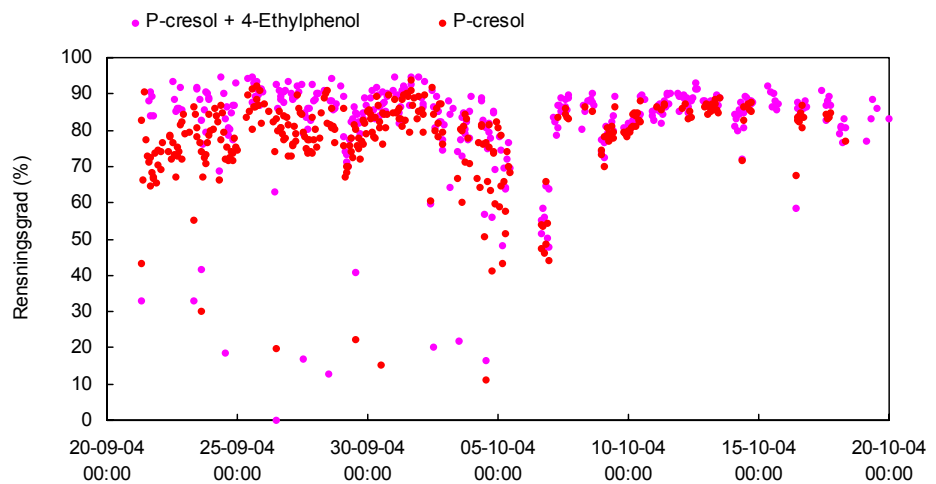
Et MIMS-instrument blev opstillet d. 20. september 2004 (for yderligere detaljer, se 4.2). Instrumentets PC til kontrol og dataopsamling var udstyret med et mobilkort til fjernadgang, men på grund af manglende dækning var det desværre ikke muligt at gøre brug af denne mulighed. Resultater for perioden frem til 20. oktober er vist i Figur 14-Figur 16. Fra den 5. oktober til den 6. oktober var instrumentet afbrudt på grund af filamentskift. Resultaterne er opdelt i carboxylsyrer (Figur 14), alkylphenoler (Figur 15) samt phenol og reducerede organiske svovlforbindelser (Figur 16). Der er kun medtaget signaler, hvor der kan foretages en forholdsvis entydig tilskrivning af m/z -værdier til specifikke komponenter, herunder stofgrupper. Endvidere er data, hvor signalerne er under detektionsgrænsen, udeladt.

Der ses henover hele perioden en forholdsvis høj rensningsgrad for de fleste stoffer. Eneste markante undtagelse er de reducerede organiske svovlforbindelser (ROS), hvor filtrets effekt generelt ligger inden for området $0 \pm 40\%$ og varierer forholdsvis meget. Negative rensningsgrader fremkommer, hvis koncentrationen af stoffet er højere efter filtret end før,

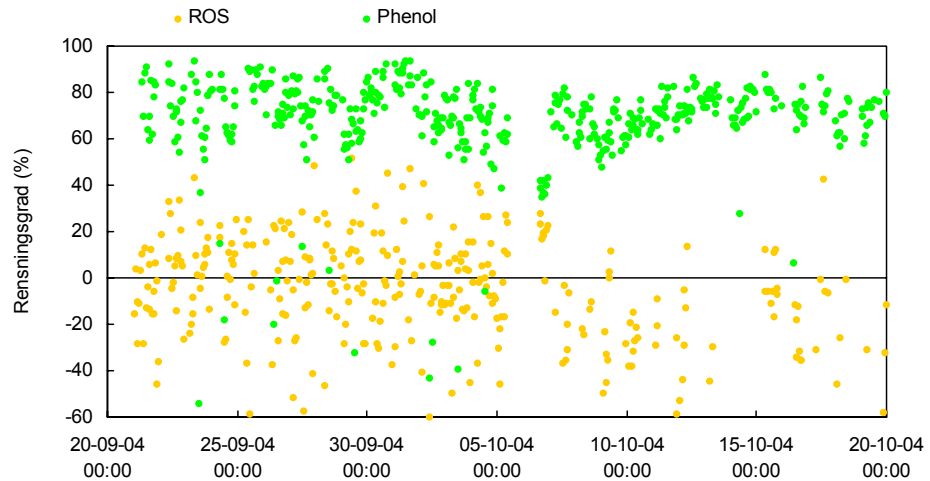
hvilket muligvis skyldes fluktuationer, idet der ikke måles samtidig, men skiftevis før og efter filtret. Sammenligner man de målte signaler for ROS før og efter biofiltret (Figur 17), ses klart en generel tendens til, at biofiltret ikke er i stand til at fjerne denne stofgruppe i nævneværdig grad.



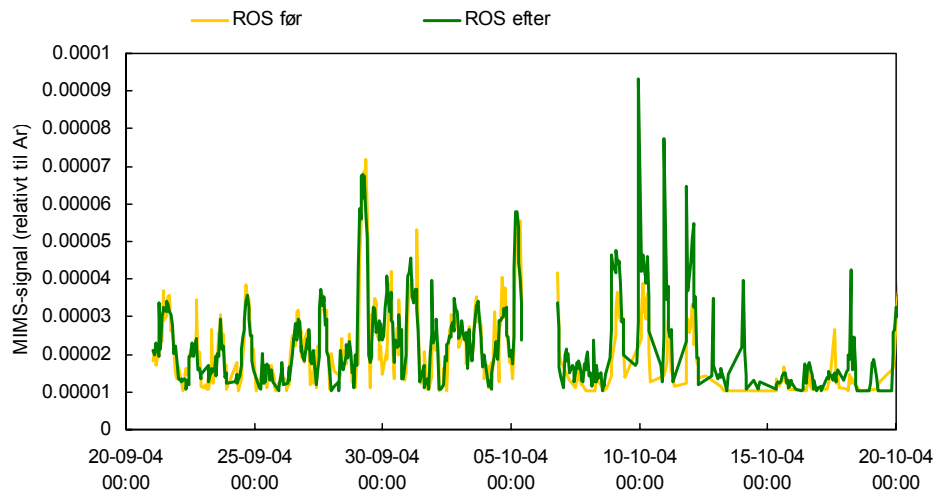
Figur 14 Biofil trets rensningsgrader (i %) for carboxylsyrer. Rensningsgraderne er beregnet ud fra stoffernes MIMS-respons hhv. før og efter biofil tret.



Figur 15 Biofil trets rensningsgrader (i %) for p-cresol samt summen af p-cresol og 4-ethylphenol, hvor p-cresol udgør langt det største bidrag. Rensningsgraderne er beregnet ud fra stoffernes MIMS-respons hhv. før og efter biofil tret.



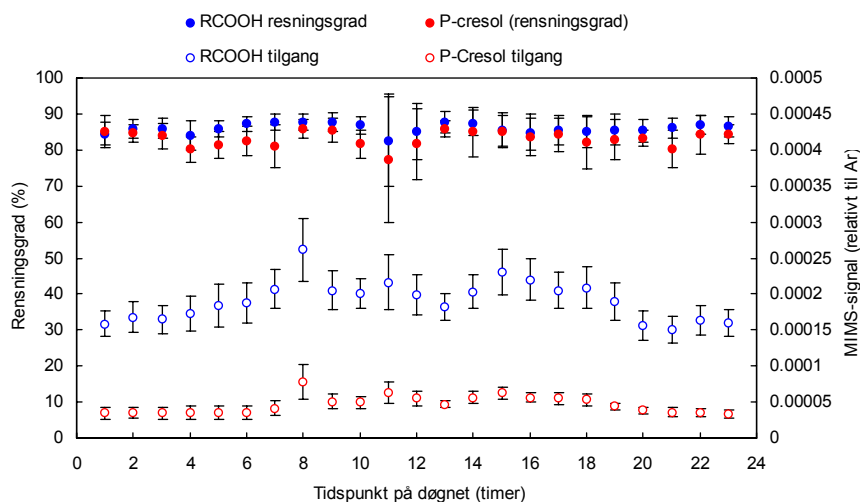
Figur 16 Biofil trets rensningsgrader (i %) for reducerede organiske svovlforbindelser (ROS) og phenol. Rensningsgraderne er beregnet ud fra stoffernes MIMS-respons hhv. før og efter biofil tret.



Figur 17 MIMS-signaler hhv. før og efter biofil tret for reducerede organiske svovlforbindelser (ROS).

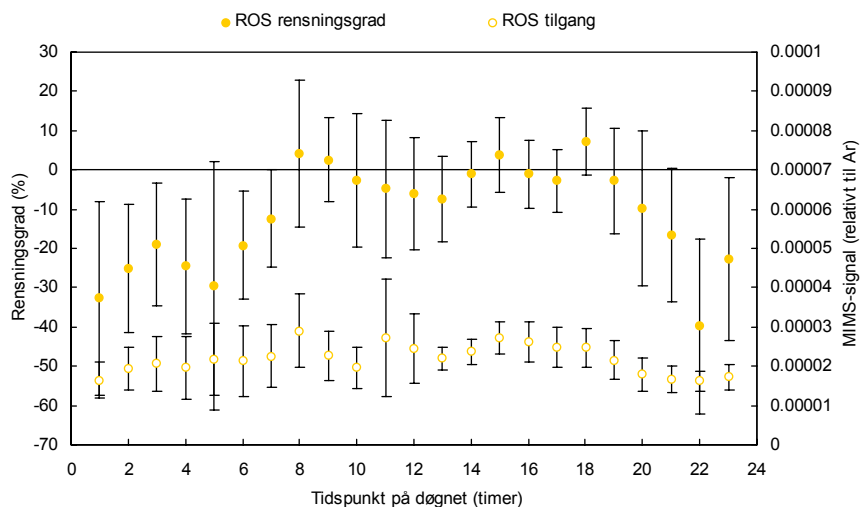
Hver værdi for rensningsgrad er bestemt jf. 3.2 som gennemsnit af tre på hinanden følgende værdier for luft udtaget hhv. før og efter filtret. Hver måling tager 2,5 minutter, idet der måles 10 sekunder på hver m/z-værdi, og der indgår 15 m/z-værdier i en måling. Tre værdier, der indgår i et sådant gennemsnit er således fordelt over 7,5 minutter. Usikkerhederne bestemt som den relative standardafvigelse på de målte værdier er inden for intervallet 3-10 %, hvis målinger, der er forbundet med fluktuationer, udelades.

Biofiltrets effektivitet er generelt forholdsvis konstant henover døgnet på trods af en varierende belastning. I Figur 18 er rensningsgraderne for carboxylsyrer og p-cresol vist som en gennemsnitlig døgnvariation for perioden. Det fremgår, at effektiviteten over hele døgnet er i størrelsesordenen 80-90 %. I samme figur er vist de relative MIMS-signaler målt på tilgangssiden af filtret. Der ses en vis døgnvariation med højere niveauer om dagen end om natten med maksima kl. 8:00 og kl. 15:00.



Figur 18 Gennemsnitlige døgnvariationer af rensningsgrad og MIMS-signaler i tilgangsluft for carboxylsyrer og p-cresol i perioden 20. september – 20. oktober.

De reducerede organiske svovlforbindelser adskiller sig fra de øvrige komponenter, idet der ses en noget større døgnvariation i rensningsgraden som det fremgår af Figur 19. Om dagen er den gennemsnitlige reduktionsgrad tæt på 0, hvorimod om natten observeres negativ "rensningsgrad", hvilket svarer til højere koncentrationer på udgangssiden af filtret sammenlignet med tilgangen.



Figur 19 Gennemsnitlige døgnvariationer af rensningsgrad og MIMS-signaler i tilgangsluft for reducerede organiske svovlforbindelser i perioden 20. september – 20. oktober.

Konklusionen på den første måleserie i forbindelse med biologisk luftrensning er, at det testede biofilter er i stand til at fjerne forholdsvis vandopløselige komponenter som fx carboxylsyrer og phenoler. Derimod passerer de flygtige organiske svovlforbindelser forholdsvis uhindret gennem filtret. Betydningen af dette i forhold til reduktion af lugt målt olfaktometrisk og sammenligninger med GCMS-målinger er diskuteret i afsnit 6.2.4 samt i kapitel 7.

MIMS-instrumentet var placeret i rummet umiddelbart inden det vertikale biofilter og blev således udsat for store mængder af støv og en forholdsvis høj luftfugtighed (om end ikke så stor som efter passage af det gennemvandede

filter). På trods af disse betingelser fungerede instrumentet tilfredsstillende henover måleperioden. Der blev skiftet mellem at måle før og efter filtret hver halve time, således at der kan opnås en rensningsgrad for hver time. Den efterfølgende analyse af data viste, at dette er en passende tidsopløsning i forhold til den tidsskala, hvormed der ses ændringer i filtrets evne til at fjerne lugtstoffer. Datamaterialet tyder dog også på, at tidsopløsningen kan forbedres, hvis der er behov for det.

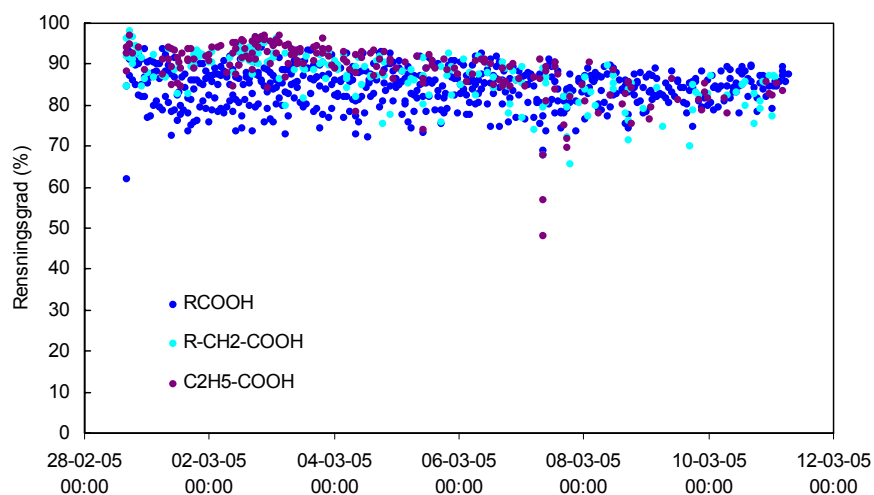
5.2.2.2 Vintermålinger

En usikkerhedsfaktor i forbindelse med den første målerserie er, at der kun blev foretaget nulpunktskorrektur én gang i døgnet. Der er dog ikke tendens til, at de måledata, der er foretaget umiddelbart før eller efter nulpunktskorrektur, afviger systematisk fra de øvrige data. Ikke desto mindre blev der efterfølgende foretaget en justering af målemetoden, hvorefter der løbende gennemføres nulpunktskorrektur, dvs. at nulpunktskorrektur udføres automatisk før hvert sæt målinger før og efter filtret. Derved bliver databehandlingen væsentligt forenklet, idet data lagres som korrigerede data. Endvidere anvendes et script-program til styring af målinger og dataopsamling. Dette program er ligeledes i stand til at aktivere en multikanalvælger, der bestemmer, hvilken type luft der måles på.

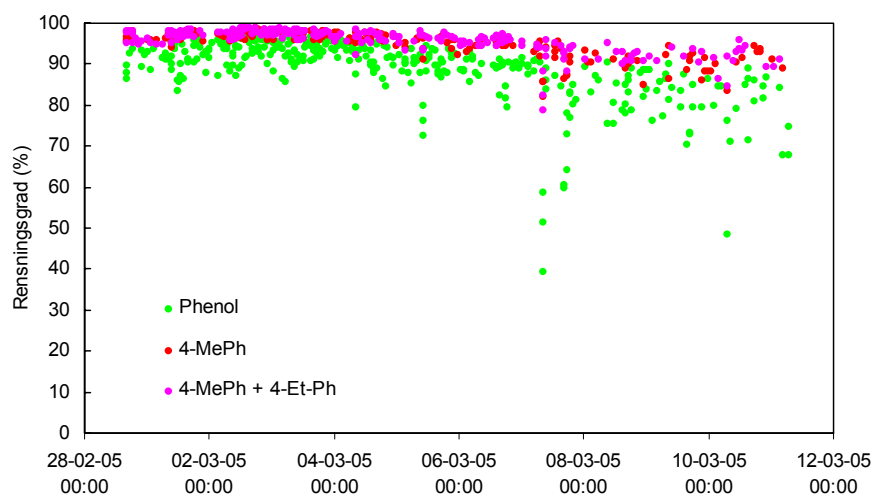
Med dette program er det således muligt at udføre følgende målecyklus:

1. Kanalvælgeren sættes til sampling af ren luft (filtreret vha. aktivt kul)
2. Der ventes f. eks. 10 minutter
3. Nulpunktsværdier måles og lagres midlertidigt
4. Kanalvælgeren skifter til luft udtaget før filtret
5. Der ventes 10 minutter
6. Der foretages 3 målinger for hver udvalgt m/z-værdi. De målte værdier korrigeres automatisk og lagres i en separat fil
7. Kanalvælgeren skifter til luft udtaget efter filtret
8. Der ventes 10 minutter
9. Der foretages 3 målinger for hver udvalgt m/z-værdi. De målte værdier korrigeres automatisk og lagres i en separat fil

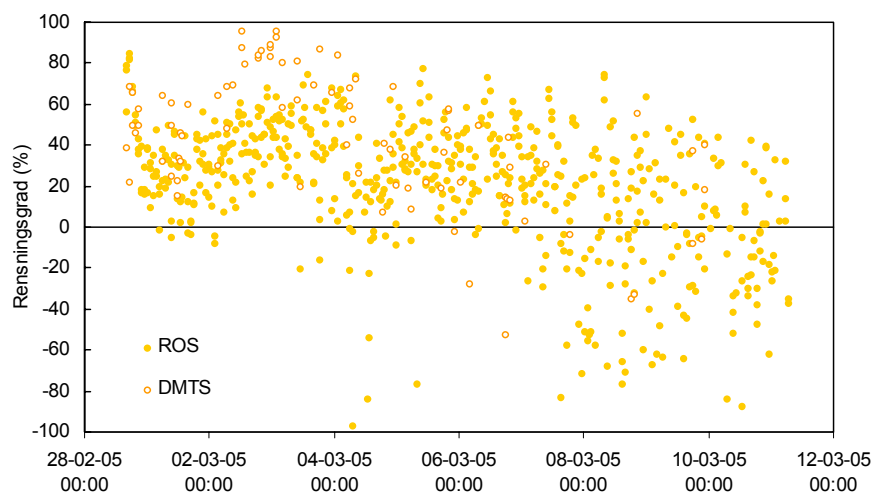
Resultaterne af vintermålingerne er vist i Figur 20-Figur 23. Det observeres, at filtret er i stand til at fjerne carboxylsyrer (Figur 20) og phenoler (Figur 21) med en forholdsvis høj effektivitet, hvorimod organiske svovlforbindelser (Figur 22) fjernes i væsentlig ringere grad og med store variationer i rensningsgraden. Indol og skatol fjernes tilsyneladende med rimelig effektivitet i første halvdel af måleserien og med lavere effektivitet i sidste halvdel. Det skal understreges, at for disse stoffer er mængden af data mindre omfattende end for de øvrige stoffer som følge af, at koncentrationerne i perioder var under detektionsgrænsen.



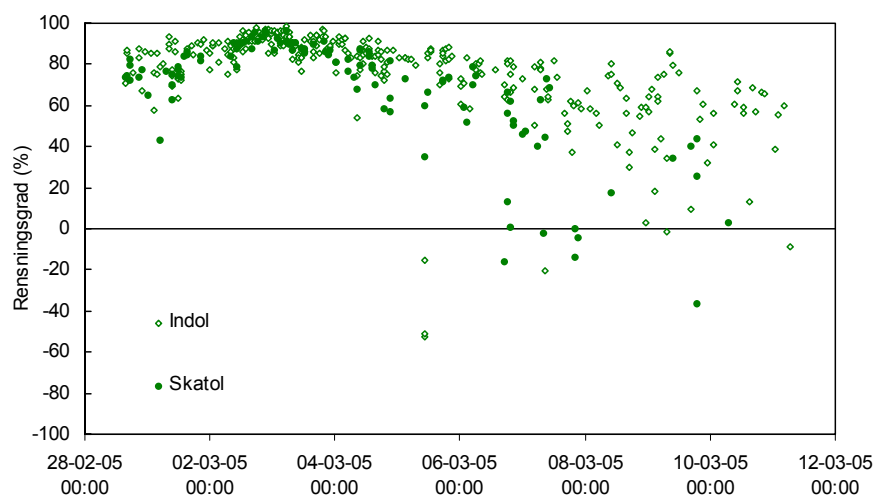
Figur 20 Biofil trets rensningsgrader (i %) for carboxylsyrer. Rensningsgraderne er beregnet ud fra stoffernes MIMS-respons hhv. før og efter biofil tret.



Figur 21 Biofil trets rensningsgrader (i %) for phenol , p-cresol samt summen af p-cresol og 4-ethylphenol , hvoraf P-cresol udgør langt det største bidrag. Rensningsgraderne er beregnet ud fra stoffernes MIMS-respons hhv. før og efter biofil tret.

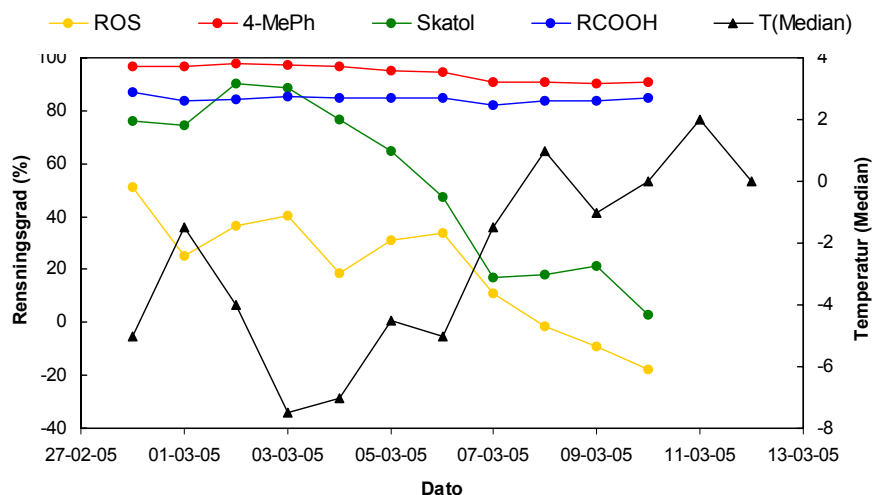


Figur 22 Biofil trets rensningsgrader (i %) for reducerede organiske svovl forbindelser (ROS). Rensningsgraderne er beregnet ud fra stoffernes MIMS-respons hhv. før og efter biofil tret.



Figur 23 Biofil trets rensningsgrader (i %) for indol og skatol. Rensningsgraderne er beregnet ud fra stoffernes MIMS-respons hhv. før og efter biofil tret. Værdier, hvor signalerne enten før eller efter fil tret var under detektionsgrænsen, er ikke medtaget.

Der er for alle stoffer en tendens til lavere rensningsgrad i anden halvdel af måleserien. I denne periode var ude-temperaturen (målt i Ålborg. Kilde www.dmi.dk) højere, som det fremgår af Figur 23, hvor døgnet median-temperatur er vist sammen med døgnmiddelværdier for rensningsgrader. Når temperaturen stiger, øges ventilationsgraden, hvilket medfører et større flow henover biofiltret. En mulig forklaring på de lavere rensningsgrader i anden halvdel af perioden kan derfor være, at lugtstoffernes opholdstid i filtermaterialet er reduceret som følge af øget ventilationsflow.



Figur 24 Sammenligning af døgnmiddelværdier for rensningsgrader med døgnet temperaturmedian (www.dmi.dk).

Sammenlignes målingerne fra september 2004 med vintermålingerne, må det konstateres, at der er rimelig god overensstemmelse mellem de to perioder mht. til rensningsgrad for de forskellige stofgrupper.

Tabel 6 Gennemsnitlige rensningsgrader for hhv. september 2004 og vinter (marts) 2005. Variationen er udtrykt som ± 1 standardafvigelse.

Komponent	September 2004	Vinter 2005
ROS	-14 ± 45	18 ± 37
RCOOH	85 ± 15	84 ± 5
R-CH ₂ -COOH	78 ± 21	87 ± 10
C ₂ H ₅ -COOH	76 ± 17	89 ± 7
Phenol	68 ± 25	89 ± 8
4-Me-Ph + 4-Et-Ph	82 ± 15	96 ± 3
4-Me-Ph	76 ± 20	95 ± 3
Indol	10 ± 63	72 ± 46
Skatol	32 ± 13	66 ± 35
DMTS	-	43 ± 32

I

Tabel 6 er vist gennemsnitlige rensningsgrader for de to perioder. Der er en tendens til, at filtret var mere effektivt i vinterperioden, hvilket kan hænge sammen med, at lavere temperaturer giver anledning til større opholdstid i filtermatricen som følge af reduceret ventilationsflow.

5.2.3 GC/MS og GC/O

5.2.3.1 GC/MS ved biologisk luftrensning september 2004

I forbindelse med forsøg med biologisk luftrensning i 2004 blev der udtaget prøver til GC/MS-analyse med henblik på vurdering af filtrets effektivitet den 20. september og den 5. oktober. På dette tidspunkt var GC/O-metoden ikke færdigudviklet, og der blev derfor kun lavet GC/MS. Disse analyser blev udført på Teknologisk Institut.

Resultaterne blev ikke omregnet til koncentration, men stoffernes analysesignaler blev kvantificeret med henblik på bestemmelse af rensningsgrad ud fra målinger hhv. før og efter det biologiske filter.

De vigtigste stoffer med tilhørende rensningsgrader (i %) er vist i Tabel 7. Som det fremgår, har filtret stor effektivitet over for carboxylsyrer, p-cresol, indol, skatol, men ringe effektivitet over for organiske svovlforbindelser. Det fremgår ligeledes, at rensningsgraden for organiske svovlforbindelser kan være negative, hvilket er et resultat af, at niveauet var større efter filtret end før filtret. Dette kan forårsages af fluktuerende koncentrationer i emissionen, men da der er målt samtidig, er dette mindre sandsynligt. En anden mulig forklaring er, at disse stoffer kan dannes i filtret i tilgift til deres forekomst i afkastet fra stalden.

Tabel 7 Rensningsgrader for biologisk luftrensning målt ved GC/MS i 2004.

Stof	Rensningsgrad (%) 20. september	Rensningsgrad (%) 5. oktober
Eddikesyre	87	90
Propansyre	96	96
Butansyre	93	94
3-Methylbutansyre	94	94
2-Methylbutansyre	94	95
Pentansyre	92	94
Phenol	73	52
P-cresol	94	91
Indol	95	94
Skatol	94	87
Dimethylsulfid	-33	38
Dimethyldisulfid	-51	3
Dimethyltrisulfid	0	-25
Methylmercaptan	-55	48

5.2.3.2 TD-GC/MS-O ved biologisk luftrensning marts 2005

Prøver fra forsøg med biologisk luftrensning foretaget i Perstrup stald er udtaget før og efter filter. Prøver fra før og efter filter er modtaget både den 2. og 9. marts 2005. Fra hver position er opsamlet luft i 3 opsamlingsrør (tripelbestemmelse). Hvert opsamlingsrør bedømmes af to dommere, dvs. prøven bedømmes af i alt 6 dommere.

Resultatet af GC/MS-analysen er en kvantificering af de identificerede stoffer i prøverne i forhold til standarden. Et gennemsnit af tripelbestemmelsen er opgivet i Tabel 8. En t-fordelingstest er udført på de i alt 6 prøver før og efter filter for at afgøre, om indholdet af enkeltstofferne er signifikant afhængig af, om prøven er fra før eller efter filter. Heraf ses, at der er et stærkt

eksperimentelt bevis for (***), at prøverne opsamlet før filter ikke er lig prøverne opsamlet efter filter, udtrykt ved forskel i stofferne 2,3-butanedion, 1-butanol, 3-methyl-1-butanol, eddikesyre, benzaldehyd, propansyre, butansyre, 3-methylbutansyre og phenol. Endvidere ses, at der er eksperimentelt bevis for (**), at prøverne opsamlet før filter ikke er lig prøverne opsamlet efter filter, udtrykt ved forskel i stofferne hexanal, heptanal, 3-hydroxy-2-butanon, 2-methylpropansyre, 4-methylphenol og 4-ethylphenol, og der er svagt eksperimentelt bevis for (*) at prøverne opsamlet før filter ikke er lig prøverne opsamlet efter filter, udtrykt ved forskel i stofferne pentansyre og indol. Alle ovennævnte stoffer er reduceret efter det biologiske filter.

Tabel 8 Indholdet er angivet som gennemsnit af tripelbestemmelsen (ng/l luft). < angiver et indhold mindre end kvantificeringsgrænsen (LOQ). 0 betyder intet påvist.

Stof	FF 010305	FF 080305	EF010305	EF 080305	LOQ
Dimethylsulfid	9	3	10	4	2
3-Methylbutanal	0	0	0	0	6
2,3-Butandion***	60	40	<	<	20
alpha-Pinen	4	<	4	<	2
Toluene	8	3	30	<	2
Dimethyldisulfid	2	<	4	<	2
n-Butylacetat	<	0	0	0	2
Hexanal**	40	30	20	20	6
3-Caren	2	<	2	<	2
1-Butanol***	4	3	0	<	2
Pyridin	0	0	0	<	2
Heptanal**	4	3	0	<	3
Limonen	<	<	0	<	2
3-Methyl-1-butanol***	3	<	0	0	2
Octanal	<	<	<	<	3
3-Hydroxy-2-butanon**	6700	3500	400	300	6
Dimethyltrisulfid	<	0	<	<	2
Nonanal	4	<	<	3	3
Trimethylpyrazin	0	0	0	0	2
Tetramethylpyrazin	<	0	0	0	2
Eddikesyre***	500	400	80	50	30
Benzaldehyd***	9	6	3	2	2
Propansyre***	300	200	30	20	20
2-Methylpropansyre**	<	<	0	<	20
Butansyre***	100	100	10	<	20
Acetophenon	0,2	0	0,6	0,2	0,2
3-Methylbutansyre***	20	30	<	0	20
Pentansyre*	<	<	<	<	20
4-Methylpentansyre	0	0	0	0	20
Hexansyre	0	<	0	0	20
Heptansyre	0	0	0	0	6
Phenol***	20	9	<	<	2
4-Methylphenol**	100	50	8	5	2
4-Ethylphenol**	5	3	<	<	2
Indol*	3	1	0,3	<	0,2
Skatol	3	<	0,4	<	0,2
Benzosyre	0	0	0	0	30

Resultatet af GC/MS-O analysen er vist i Tabel 9, hvor sammenhørende værdier i form af LRI-værdi, identitet, teoretisk lugtbeskrivelse, dommernes valg af lugtkategori samt antal dommere, der registrerede den pågældende lugt, er opgivet. Stoffer med en høj detektionsfrekvens (antal dommere, der registrerede lugten ≥ 5 (orange)) var i analysen følgende: trimethylamin, dimethylsulfid, 2,3-butandion, octanal/3-hydroxy-2-butanon, 6-methyl-5-hepten-2-on, svovldioxid, eddikesyre, butansyre, 4-methylphenol og 4-ethylphenol. Stofferne blev registreret af størstedelen af de 6 dommere og antages derfor at være af stor betydning for lugten.

Tabel 9 Resultat af aromaanalyser af prøver fra Perstrup. Stoffer med høj detektionsfrekvens i analysen (antal dommere ≥ 5) er markeret med orange baggrund og stoffer med mellemhøj detektionsfrekvens i analysen (antal dommere < 5) er markeret med gul baggrund.

LRI	ID	Teoretisk lugtbeskrivelse	Dominerende kategori ¹	Antal dommere			
				P FF 01.03.05	P EF 01.03.05	P FF 08.03.05	P EF 08.03.05
655 716	Trimethylamin Dimethylsulfid	Fisk Kål, svovl	khss, slk	6 2	4 2	6 4	5
800	Acetone	Sødt, mint-agtigt					
825	Octen	-alkan					
888	2-Butanon	Plastik, lim	slk	4		2	3
907	3-Methylbutanal	Malt					
919	Ethanol	Behagelig alkoholisk					
927	Benzen	Fortynder, maling	ks		3		
968	2,3-Butandion	Smør, harsk	khss	6	6	6	6
1007	alfa-Pinen	Fyrretræ, terpentiner					
1018	2-Butanol	Vin			2		
1028	Toluen	Maling					
1063	Dimethyldisulfid	Kål, løg					
1077	Hexanal	Slået græs	fgn	4		4	5
1106	2-Methyl-1-propanol	Opløsningsmiddel, bitter	ks, nrs	6		3	2
1137	3-Caren	Lemon, harpiks	ks, js				2
1173	p-Xylen	Plastik					
1150	1-Butanol	Medicin, frugt					
1179	Heptanal	Fed, citrus, harsk	ssf	2			
1181	Limonen	Lemon,					
1230	3-Methyl-1-butanol	Whisky, malt, brændt	nrs, js	5	3	3	2
1244	UID	-					
1256	1-Pentanol	Frugt	js, nrs, b		3		
1266 1274	Octanal 3-Hydroxy-2-butanon	Fed, sæbe, lemon Smør, crème	B, slk, js	3	7	3	6
1290	1-Hydroxy-2-propanon	-	ssf, js	8		5	
1327	6-methyl-5-hepten-2-on	Peber, champignon, gummi	nrs	6	4	4	5
1335	Svovldioxid	Skarp	slk, ks	6	5	7	3
1344	1-Hexanol	Harpiks, blomst, grøn					
1382	Nonanal	Fed, citrus, grøn	js	2	2	2	3
1445	1-Octen-3-ol	Champignon	js, ks	5	4	2	3
1453	Eddikesyre	Sur	ks, js, ssf	10	3	4	7
1513	Benzaldehyd	Mandel	ks	4	5	4	2
1549	(E)-2-Nonenal	Fed, agurk	ks, fgn			2	
1549	Propansyre	Skarp, harsk	ks, nrs	2	3	5	3
1585	2-Methyl-propansyre	Skarp, smørlignende	fgn	6		4	4
1647	Butansyre	Skarp, smørlignende	khss	10	2	9	7
1643	Acetophenon	Mug, blomst, mandler	ks, de	2	3	2	
1672	(Butansyre)	Skarp, smørlignende	khss, de			5	
1696	(Butansyre)	Skarp, smørlignende	khss, fgn			3	
1724	3-methylbutansyre	-	khss, de	4	3		4
1752	UID	-	khss, de		2		3

LRI	ID	Teoretisk lugtbeskrivelse	Dominerende kategori ¹	Antal dommere			
				P FF 01.03.05	P EF 01.03.05	P FF 08.03.05	P EF 08.03.05
1781	Pentansyre	Skarp, smørlignende	ssf	2			3
1743	Acetamid	-	uid	5			
1854	2-Methoxy-phenol	Røg, sød, medicin	ks	2			
1868	Benzyl Alkohol	Sød, blomst	ks		2		
1895	Dimethylsulfon	Svovl, brændt	ks,de	3			
1902	Phenylethyl Alkohol	Honning, krydderi, rose, lilje					
1997	Phenol	Phenol	nrs, ks	3	4		
2073	4-Methyl-phenol	Medicin, røg	de	9	11	8	9
2167	4-Ethyl-phenol	Mug, phenol, krydderi	de	6	7	5	
2275	UID	-	ks			2	
2360	1-Hexadecanol	Blomst, voks	de	3			5
2460	Indol	Fækal	de	6	4		
>2500	Skatol	Fækal	de		2		
>2500	2-Amino-acetophenon	Jordslået, sød					
>2500	UID	-	js, ssf,de			3	

¹Slk-svovl, løg, kål; khss-kvalm, harsk, sur, smør; uid-identificeret; ks-kemisk, syntetisk; nrs-nødder, ristet, stegt; fgn-frisk, grøn, natur; ssf-syrlig, sød, frugt; js-jord, svampe; de-dyrisk, ekskrementer; b-bagt.

Trimethylamin blev kun påvist i prøverne før filteret på begge datoer, mens dimethylsulfid synes at være upåvirket af rensningen. 2,3-butanedion og 6-methyl-5-hepten-2-on er upåvirket. Svovldioxid blev registreret af færre dommere efter rensningen, mest tydeligt den 08.03.05. Antallet af dommermarkeringer for eddikesyre falder efter filter den 01.03.05, men er steget efter filter den 08.03.05. Butansyre falder tydeligt efter filteret den 01.02.05, men knap så tydeligt den 08.03.05. 4-methylphenol har en tendens til at være markeret af flere dommere efter filteret. For 3-hydroxy-2-butanon/octanal er antallet af dommermarkeringer til gengæld steget efter filter, på trods af at koncentrationen faldt for 3-hydroxy-2-butanon. Her er sandsynligvis tale om et helt tredje stof til stede i lav koncentration, men med lav lugttærskelværdi.

Stoffer med en lavere detektionsfrekvens (antal dommere, der registrerede lugten < 5 (gul)) er i analysen hexanal, 3-methyl-1-butanol, nonanal, 1-octen-3-ol, benzaldehyd, propansyre, 2-methylpropansyre, acetophenon og 3-methylbutansyre. Disse stoffer blev registreret af færre end 5 dommere og ikke konsekvent i alle prøver og antages derfor ikke at have ligeså stor betydning for lugten. Hexanal blev ikke registreret af dommerne efter filter den 01.03.05, men var upåvirket den 08.03.05 efter filter. 3-Methyl-1-butanol, nonanal, 1-octen-3-ol, benzaldehyd og propansyre var upåvirkede. 2-methylpropansyre registreredes ikke den 01.03.05 efter filter, men var upåvirket den 08.03.05. Acetophenon og 3-methylbutansyre gav ikke noget entydigt billede.

2-methyl-1-propanol, 6-methyl-5-hepten-2-on og svovldioxid ville pga. deres lave indhold ikke være registreret som værende væsentlige for lugten, hvis der udelukkende var lavet en GC/MS-analyse. Disse stoffers betydning for lugten er registreret, fordi dommerne har været enige om tilstedeværelsen af en lugt.

Hvorvidt disse stoffer også er årsag til lugten, skal bekræftes med syntetiske standarder.

5.2.4 Sammenfatning af målinger ved biologisk luftrensning

De kemiske analyser viser samstemmende, at mange lugtstoffer fjernes forholdsvis effektivt (> 80 %) af biofiltret. Der er i de fleste tilfælde god overensstemmelse mellem MIMS-målinger og GC/MS-målinger, hvis man sammenligner rensningsgrad, se Tabel 10.

Tabel 10 Rensningsgrad målt ved hjælp af MIMS sammenlignet med rensningsgrad for de tilsvarende stoffer målt ved hjælp af GC/MS. Resultaterne er vist som gennemsnit af 4 målinger.

MIMS	GC/MS Stof 1	GCMS Stof 2
m/z 47 (ROS) 12±18 %	Dimethylsulfid -37±57 %	Dimetyldisulfid -164±154 %
m/z 60 (RCOOH) 83±10 %	Eddikesyre 85±4 %	Butansyre 95±6 %
m/z 73 (R-CH ₂ COOH) 94±7 %	Butansyre 95±6 %	3-Methylbutansyre 96±5 %
m/z 74 89±9 %	Propansyre 94±2 %	
m/z 94 81±12 %	Phenol 74±30 %	
m/z 108 91±8 %	P-cresol 90 ± 2	
m/z 117 ¹ 84±19 %	Indol 96±6 %	
m/z 130 ¹ 92±7 %	Skatol 89 % ²	
Lugtkoncentration (olfaktometri) 56 ± 17 %		

¹Resultaterne for indol og skatol er kun baseret på vintermålingerne, idet disse er mere sikre som følge af, at der oftere blev gennemført baggrundskorrektion. Dette har særlig stor betydning for stoffer, der er til stede i meget lave koncentrationer såsom indol og skatol.

²Skatol blev kun identificeret i den ene af de to GC/MS-prøver fra vintermåleserien.

Eneste undtagelse er de reducerede organiske svovlforbindelser, hvor summen af methylmercaptan, dimethylsulfid, dimetyldisulfid og dimethyltrisulfid målt ud fra m/z 47 vha. MIMS kan sammenlignes med dimethylsulfid og dimetyldisulfid målt ved hjælp af GC/MS. Som det fremgår, viser MIMS-målingerne en meget lav rensningsgrad, hvorimod GC/MS-målingerne viser en decideret negativ rensningsgrad.

MIMS-målingerne er dog ikke direkte sammenlignelige med GC/MS-målingerne, idet MIMS også omfatter methylmercaptan. Det er uklart, hvorvidt dette stof er til stede i koncentrationer, der kan have betydning for MIMS-signalet ved m/z 47, eftersom den anvendte TD-GC/MS-metode ikke har været optimeret til at analysere for dette stof.

Endvidere har det vist sig i forbindelse med udviklingen af TD-GC/MS-metoden, at dimethylsulfid ikke opsamles fuldstændigt på de anvendte adsorptionsrør, hvorfor GC/MS-målingerne af DMS er behæftet med en større usikkerhed end de øvrige stoffer.

De kraftigt forøgede koncentrationer af dimetyldisulfid efter filtret kan muligvis skyldes methylmercaptan, idet dette stof kan oxideres til dimetyldisulfid på det anvendte adsorptionsmateriale og dermed kan være en

indikation på tilstedeværelse af methylmercaptan i afkastet fra stalden. Denne proces kan i princippet også foregå i biofiltrets vandfase. Dette kan dog kun betragtes som en meget foreløbig hypotese.

Af de stoffer, hvor der er et stærkt eksperimentelt bevis for (***) , at prøverne opsamlet før filter ikke er lig prøverne opsamlet efter, har dommerne i snif-analysen vurderet, at 2,3-butandion, eddikesyre og butansyre har stor betydning for lugten, men derudover viser snif-opgørelsen at trimethylamin, dimethylsulfid, 6-methyl-5-hepten-2-on, svovldioxid, 4-methylphenol og 4-ethylphenol har stor betydning for lugten. Dimethylsulfid, 2,3-butandion og 6-methyl-5-hepten-2-on var upåvirket af rensningen vurderet ud fra antallet af dommermarkeringer før og efter filter.

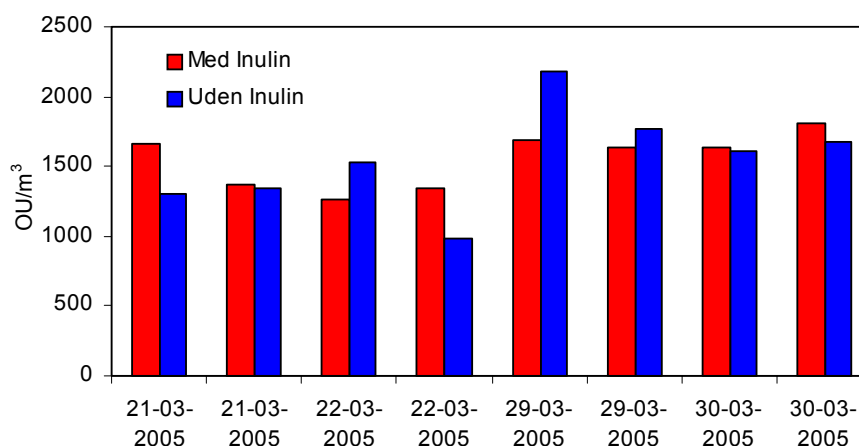
Det er bemærkelsesværdigt, at biofiltret er i stand til at fjerne i størrelsesordenen 90 % af langt de fleste tilstedeværende lugtstoffer, heraf nogle med en lav lugttærskel og i forholdsvis høj koncentration, hvorimod lugtreduktionen målt ved olfaktometri er i størrelsesordenen 50 %. Dette tyder på, at de organiske svovlforbindelser, der kun fjernes i begrænset omfang, bidrager forholdsvis meget til lugten i luften efter filtret.

Dog skal den betydelige usikkerhed, der er forbundet med olfaktometri, også tages med i vurderingen af resultaterne. De indledende forsøg med syntetiske lugtprøver (se afsnit 3.4) viste, at det kan være vanskeligt at dokumentere en lugtreduktion olfaktometrisk, selvom koncentrationerne af samtlige lugtstoffer er fysisk reduceret ved fortynding.

5.3 Til sætning af inulin til foder

5.3.1 Olfaktometriske analyser

Resultaterne af de olfaktometriske analyser er præsenteret i Figur 25. Som det fremgår, er der tydeligvis ingen effekt af at tilsætte inulin til grisenes foder mht. lugtkoncentrationerne i afkastet. Middelværdierne (± 1 standardafvigelse) af lugtkoncentrationerne er henholdsvis 1552 ± 197 OU/m³ (med inulin) og 1547 ± 356 (uden inulin).

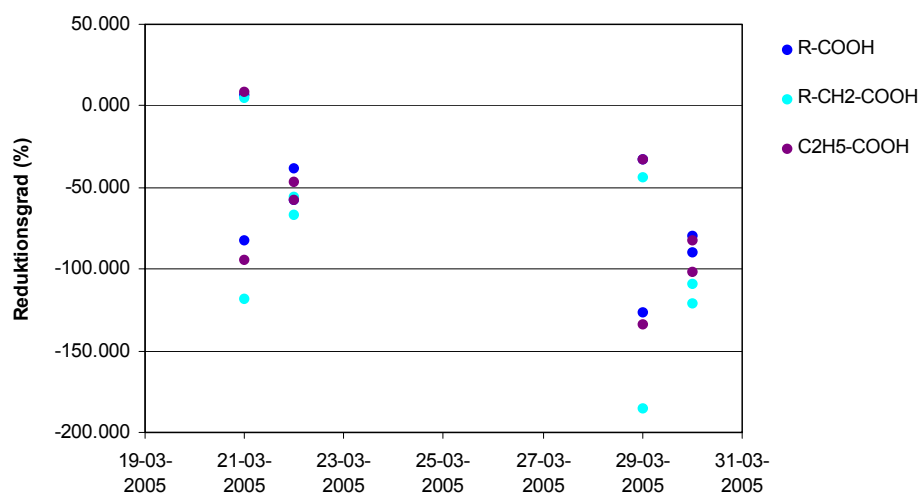


Figur 25 Resultater af olfaktometriske målinger for stal dsektioner hhv. med og uden inulin tilsat til grisenes foder.

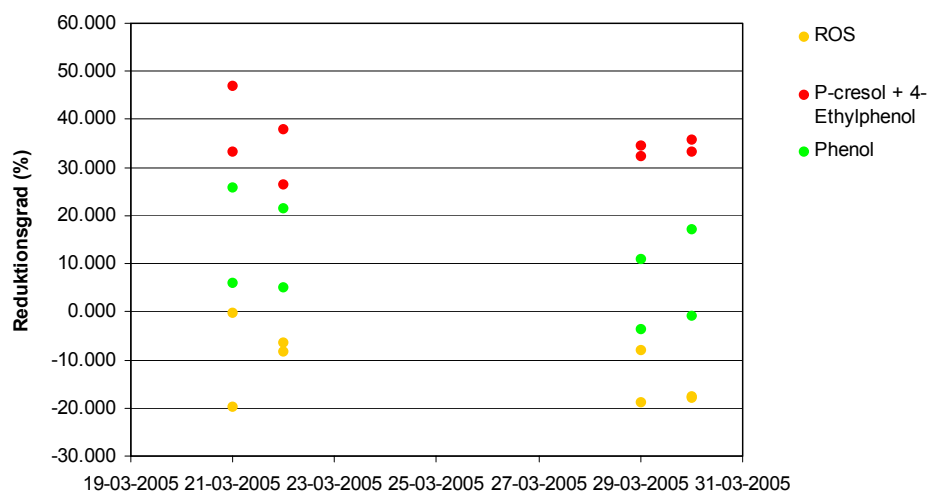
5.3.2 MIMS-målinger

Der blev udført MIMS-målinger i forbindelse med tilsætning af inulin til svinefoder i perioden 11. marts til 30. marts. På grund af en beskadiget datafil er resultaterne i perioden 21. marts til 30. marts desværre ikke umiddelbart tilgængelige som en samlet måleserie.

MIMS-målinger på de datoer, hvor der er foretaget olfaktometriske målinger (se Figur 25) har dog været tilgængelige. MIMS-resultater for disse datoer er vist i Figur 26 og Figur 27. Som det fremgår, ses en overvejende positiv effekt af inulin på p-cresol og 4-ethylphenol, hvorimod der ses en negativ effekt på carboxylsyrer. For phenol ses en svag positiv effekt og for organiske svovlforbindelser (ROS) ses en svagt negativ effekt.



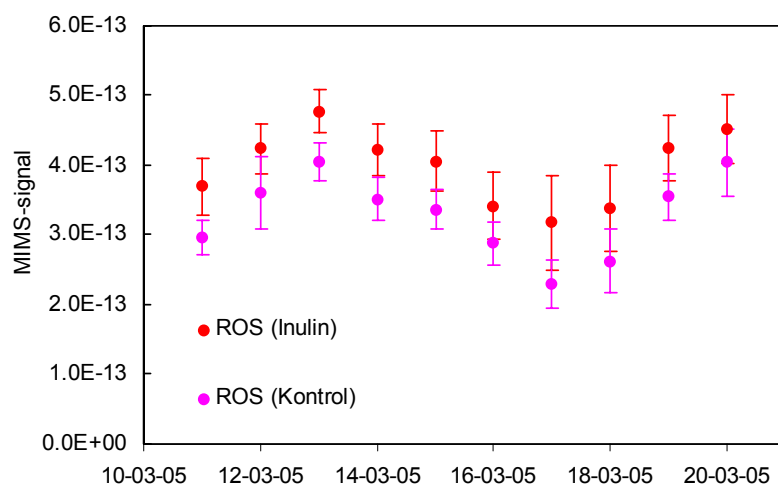
Figur 26 Reduktionsgrader for carboxylsyrer målt t vha. MIMS. Positive værdier indikerer, at Inulin har medført en reduceret koncentration af stoffet.



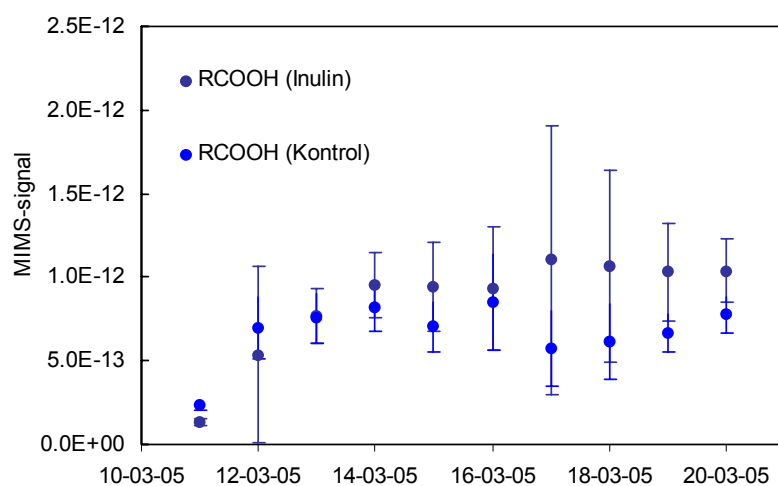
Figur 27 Reduktionsgrader for organiske svovlforbindelser (ROS), summen af p-cresol og 4-ethylphenol samt Phenol. Negative værdier indikerer, at Inulin har medført en øget koncentration af stoffet.

Udvalgte resultater for perioden 11. marts 2005 til 20. marts 2005 er vist i Figur 28 - Figur 30, hvor kontrolkammeret er sammenlignet med et kammer, hvor der er tilsat inulin. For overskuelighedens skyld er data præsenteret som døgnmiddelværdier. Resultaterne er i overensstemmelse med resultaterne i Figur 26 og Figur 27, idet der observeres en lille stigning i koncentrationen af

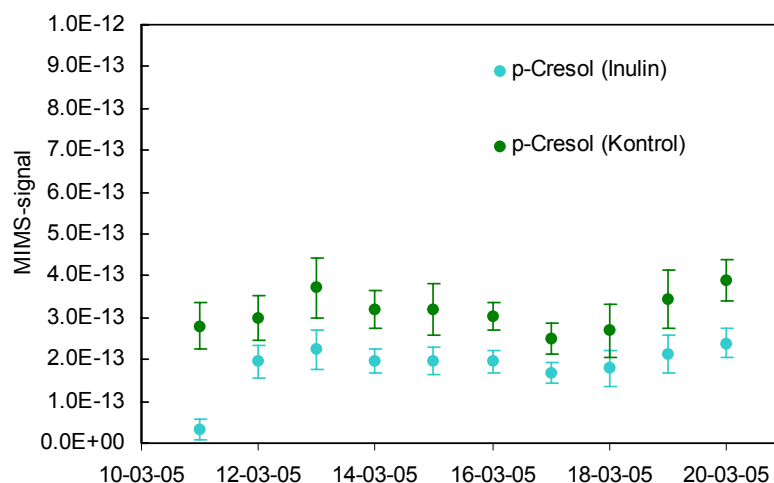
de organiske svovlforbindelser (ROS), en reduktion af p-cresol og 4-ethylphenol og en forøgelse af carboxylsyrer.



Figur 28 Døgnmiddel værdier af MIMS-signaler for reducerede organiske svovlforbindelser målt i kontrolkammeret og i et kammer, hvor der var tilsat inulin.



Figur 29 Døgnmiddel værdier af MIMS-signaler for carboxylsyrer målt i kontrolkammeret og i et kammer, hvor der var tilsat inulin.



Figur 30 Døgnmiddel værdier af MIMS-signaler for p-cresol målt i kontrolkammeret og i et kammer, hvor der var tilsat inulin.

5.3.3 GC/MS og GC/O

Prøver fra foderforsøg med inulin foretaget i Klimalaboratoriet blev modtaget fra kammer 1 (foder tilsat inulin) og kammer 2 (reference). Prøver blev modtaget fra begge kamre både den 29. og den 30. marts 2005. Fra hvert kammer blev samtidigt opsamlet luft i 3 opsamlingsrør (tripelbestemmelse). Hvert opsamlingsrør blev bedømt af to dommere, dvs. prøven bedømtes af i alt 6 dommere.

Resultatet af GC/MS-analysen er en kvantificering af de identificerede stoffer i prøverne i forhold til standarden. Et gennemsnit af tripelbestemmelsen er opgivet i Tabel 11. En parret t-test er udført på de i alt 6 prøver fra henholdsvis kammer 1 og 2 for de to datoer for at afgøre, om indholdet af enkeltstofferne er signifikant afhængig af, om prøven er fra kammer 1 eller kammer 2. Heraf ses, at der er et stærkt eksperimentelt bevis for (***) , at kammer 1 ikke er lig kammer 2, udtrykt ved forskel i stofferne 1-butanol ($C_{K1} < C_{K2}$), benzaldehyd ($C_{K1} > C_{K2}$), pentansyre ($C_{K1} > C_{K2}$), hexansyre ($C_{K1} > C_{K2}$) og heptansyre ($C_{K1} > C_{K2}$). Endvidere ses, at der er eksperimentelt bevis for (**), at kammer 1 ikke er lig kammer 2, udtrykt ved forskel i stofferne toluen ($C_{K1} > C_{K2}$), dimetyldisulfid ($C_{K1} > C_{K2}$) og 4-methylphenol ($C_{K1} < C_{K2}$), og der er svagt eksperimentelt bevis for (*), at kammer 1 ikke er lig kammer 2, udtrykt ved forskel i stofferne hexanal ($C_{K1} > C_{K2}$), 3-hydroxy-2-butanon ($C_{K1} < C_{K2}$) og propansyre ($C_{K1} > C_{K2}$). Tilsætning af inulin til foderet resulterer altså i en reduktion af benzaldehyd, pentansyre, hexansyre, heptansyre, toluen, dimetyldisulfid, hexanal og propansyre. Til gengæld stiger indholdet af 1-butanol, 4-methylphenol og 3-hydroxy-2-butanon ved tilsætning af inulin.

Resultaterne bekræfter MIMS-resultaterne.

Resultatet af GC/MS-O analysen er vist i Tabel 12, hvor sammenhørende værdier i form af LRI-værdi, identitet, teoretisk lugtbeskrivelse, dommers valg af lugtkategori samt antal dommere, der har registreret den pågældende lugt er opgivet. Stoffer med en høj detektionsfrekvens (antal dommere, der har registreret lugten ≥ 5 (orange)) er i analysen dimethylsulfid, trimethylamin, 2-pentanon/2,3-butanedion, 1-hydroxy-2-propanon, 6-methyl-5-hepten-2-on,

dimethyltrisulfid, eddikesyre, butansyre og 3-methylbutansyre. Stofferne er registreret af størstedelen af de 6 dommere og må derfor antages at være af stor betydning for lugten. Stoffer med en lavere detektionsfrekvens (antal dommere, der har registreret lugten < 5 (gul)) er i analysen 3-methylbutanal, 2-methyl-1-propanol, trimethylpyrazin, UID (LRI 1424), 1-octen-3-ol, propansyre, 2-methylpropansyre, pentansyre og UID (LRI 2275). Disse stoffer er registreret af færre end 5 dommere og ikke konsekvent i alle prøver og må derfor antages ikke at have ligeså stor betydning for lugten. Der er en tendens til, at antallet af dommermarkeringer understøtter det signifikant lavere indhold af propansyre, pentansyre, hexansyre og heptansyre i luften fra kammer 2.

Ud fra analysen ville pentansyre, hexansyre og heptansyre være et godt bud på indikatorstoffer til at registrere indflydelsen af inulin.

Tabel 11 Indholdet er angivet som gennemsnit af tripelbestemmelsen (ng/l luft). < angiver et indhold mindre end kvantificeringsgrænsen (LOQ). 0 betyder intet påvist.

Stof	K1	K1	K2	K2	LOQ
ng/l Luft	29.03.05	30.03.05	29.03.05	30.03.05	
Dimethylsulfid	7	6	7	9	2
2,3-Butandion	20	20	100	60	20
Alpha-Pinen	<	2	<	<	2
Toluen**	5	5	4	3	2
Dimethyldisulfid**	4	3	3	2	2
Hexanal*	10	20	10	10	6
1-Butanol***	2	2	2	2	2
Heptanal***	0	<	<	<	3
Limonen	0	<	0	0	2
3-Methyl-1-butanol	2	2	2	2	2
Octanal	0	<	0	0	3
3-Hydroxy-2-butanon*	1100	1000	3500	4500	6
Dimethyltrisulfid	0	<	0	0	2
Nonanal	0	<	0	<	3
Eddikesyre	1200	1300	1300	1200	30
Benzaldehyd***	3	2	2	2	2
Propansyre*	900	900	500	600	20
2-Methylpropansyre	90	90	60	80	20
Butansyre	400	400	200	300	20
Acetophenon	0,4	0,4	0,3	0,4	0,2
3-Methylbutansyre	60	60	40	50	20
Pentansyre***	200	200	50	60	20
4-Methylpentansyre	0	<	<	<	20
Hexansyre***	30	30	<	<	20
Heptansyre***	10	9	<	<	6
Phenol	20	20	20	20	2
4-Methylphenol**	40	50	70	70	2
4-Ethylphenol	6	6	6	7	2
Indol	1	2	1	1	0,2
Skatol	0	0,3	0,3	0,3	0,2
Benzoesyre	0	<	<	<	30

Tabel 12 Resultat af aromaanalyser af prøver fra KI malaboratoriet. Stoffer med høj detektionsfrekvens i analysen (antal dommere ≥ 5) er markeret med orange baggrund og stoffer med mellemhøj detektionsfrekvens i analysen (antal dommere <5) er markeret med gul baggrund.

LRI	ID	Teoretisk lugtbeskrivelse	Dominerende kategori ¹	Antal dommere			
				K1 29.03.05	K1 30.03.05	K2 29.03.05	K2 30.03.05
736	Dimethylsulfid Trimethylamin	Kål, svovl – fisk	slk, khss	5	6	8	5
797	Octan	Alkan	uid				2
811	Acetone	Sødt duftende, mintagtig					
901	2-Butanon	Plastik, lim	ks, uid, khss		2	2	
913	3-Methylbutanal	Malt	nrs, slk	2	3		2
933	Ethanol Benzen	Behagelig alkohol - fortynder (maling)	ks, uid	2		3	
950	2,2,4,6,6-Penta-methylheptan	-					
975	2-Pentanon 2,3-Butandion	Ether, frugt - smør, harsk	khss	5	6	6	6
998	Decan	Alkan					
1007	Acetonitril	-					
1011	alfa-Pinen	Fyrretræ, terpentin					
1025	2-Butanol	Vin					
1033	Toluen	maling					
1071	Dimethyldisulfid	Kål, løg					
1085	Hexanal	Slætt græs	fgn, uid		2		2
1099	Undecan	Alkan					
1112	2-Methyl-1-propanol	Vin, bitter, opløsningsmiddel,	ks	2	5	2	5
1126	Ethylbenzen	Aromatisk	uid			2	2
1133	Xylen	Plastik					
1157	1-Butanol	Medicin, frugt					
1164	UID ingen top	-	uid		2		
1177	Xylen	Geranium					
1182	Heptanal	fed, citrus, harsk					
1185	Limonen	Lemon					
1194	Dodecan	Alkan					
1209	3-Methyl-1-butanol	Whisky, malt, brændt					
1251	UID	-	ssf				3
1261	UID	-	js, nrs, uid, khss		2	2	
1272	1,3,5-Trimethylbenzen	Plastik					
1283	3-Hydroxy-2-butanon Octanal	Smør, creme – fed, sæbe, lemon	js, ssf, khss				3
1298	1-Hydroxy-2-propanon	-	js	7	5	6	4
1333	6-Methyl-5-hepten-2-on	Peber, champignon, gummi	nrs	5	6	4	5
1353	1-Hexanol	Blomst, grøn					
1372	Dimethyltrisulfid	Svovl, fisk, kål	slk	6	6	6	6
1388	Nonanal	Fed, citrus, grøn					
1394	Trimethylpyrazin	Nødder, ristet, bagt kartoffel					

LRI	ID	Teoretisk lugtbeskrivelse	Dominerende kategori ¹	Antal dommere			
				K1 29.03.05	K1 30.03.05	K2 29.03.05	K2 30.03.05
1397	Tetradecan	Alkan	js, fgn	3	3		3
1424	UID	-	nrs, ssf	2	3		
1455	1-Octen-3-ol	Champignon	Js	4	4	2	3
1471	Eddikesyre	Sur	Ssf	5	4	5	6
1525	Benzaldehyd	Mandler	ks, fgn, uid				2
1534	2-(Methylthio)-ethanol/UID	-					
1558	Propansyre	Skarp, harsk	khss, ssf	4	5		4
1596	2-Methyl-propansyre	Harsk, smørlignende	khss, ssf	3	4		2
1641	UID	-	ks, js, fgn		3		
1653	Butansyre Acetophenon	Harsk, smørlignende - blomst, mandler	khss	2 5			
1696	3-Methyl-butansyre	Harsk, ost, sved, fækal	khss	2 3	2 2	4 4	8 2
1723	Naphthalen	Tjære	de, uid				2
1764	Pentansyre	Harsk, smørlignende	khss, uid	2	2		2
1811	Propanamid	-					
1841	4-Methyl-pentansyre	-					
1873	2-Methoxy-phenol	Røg, sød, medicin	uid, ks			3	
1879	Hexansyre	Fed, olieagtig	de, uid		4		2
1921	Dimethylsulfon Phenylethyl-alkohol	Svovl, brændt - lilje, honning, krydderi, rose,	ks, uid		3		
1938	Pentanamid	-	js, fgn, uid	2			
1965	UID	-					
1987	Heptansyre	Olieagtig	uid, ks	3			
2026	Phenol	Phenol					
2103	4-Methyl-phenol	Medicin, røg	de, ssf	3			
2113	3-Methylphenol	Fækal, plastik	de				2
2197	4-Ethyl-phenol	Mug, phenol, krydderi	de		2		
2234	2-Aminoacetophenon	Jordslæt, sød	ssf, de				2
2275	UID	-	de, uid	2	2	2	
2383	1-Hexadecanol !	Blomst, voks					
2497	Indol	Fækal	de				3
>2500	Skatol	Fækal	de		2	2	
>2500	Benzoesyre	Urin	de, uid		3		
>2500	Dibutyl phthalat	-	de, uid			2	
>2500	UID ingen top	-	de, uid			2	2

¹Slk-svovl, løg, kål; khss-kvalm, harsk, sur, smør; uid-uidificeret; ks-kemisk, syntetisk; nrs-nødder, ristet, stegt; fgn-frisk, grøn, natur; ssf-syrlig, sød, frugt; js-jord, svampe; de-dyrisk, ekskrementer; b-bagt.

Karakteristisk for prøver udtaget den 29.03.05 er et lavere antal dommerregistreringer (2) af 2-methyl-1-propanol modsat den 30.03.05, hvor antallet er 5. For begge datoer er antallet uafhængigt af, om det er kammer 1 eller 2. For de øvrige lugte med betydning er mønsteret, at der er færre dommermarkeringer på prøver fra kammer 2 i forhold til kammer 1.

5.3.4 Sammenfatning af målinger ved tilsætning af inulin til foder

Der ses ingen effekt på lugt målt ved olfaktometri af at tilsætte inulin til foder. Med hensyn til de kemiske målinger ses en positiv effekt i form af en reduktion af koncentrationerne af phenoler, specielt p-cresol og 4-ethylphenol samt en negativ effekt i form af en øget koncentration af carboxylsyrer. Der er desuden en tendens til en lille forøgelse af indholdet af organiske svovlforbindelser. Der er god overensstemmelse mellem GC/MS-resultaterne og MIMS-resultaterne.

Sammenlignes olfaktometri med enkeltstofmålinger tyder resultaterne på, at de positive effekter på nogle enkeltstoffer opvejes af den negative effekt på andre enkeltstoffer, eftersom der ikke kan konstateres nogen forskel mellem det kammer, hvor der er tilsat inulin, og det kammer, hvor der ikke er tilsat inulin.

Snif-analysen viser, at dimethylsulfid, trimethylamin, 2-pentanon/2,3-butandion, 1-hydroxy-2-propanon, 6-methyl-5-hepten-2-on, dimethyltrisulfid, eddikesyre, butansyre og 3-methylbutansyre er detekteret af et højt antal dommere og har stor betydning for lugten.

6 Statistisk sammenligning af måleteknikker

6.1 Formål

Det er projektets formål at undersøge, om der er sammenhæng mellem:

- Resultater fra olfaktometri og MIMS
- Resultater fra olfaktometri og GC/MS
- Resultater fra olfaktometri og GC-snif
- Resultater fra MIMS og GC/MS
- Resultater fra MIMS og GC-snif
- Resultater fra GC/MS og GC-snif

Der er gennemført en analyse af sammenhængene med PLS (Partial Least Square) regression med programmet Unscrambler version 9.2.

6.2 Databehandling

Resultaterne fra de olfaktometriske målinger er både opgivet som OU og OU/(sekund*100 kg dyr), og derfor udføres 2 regressioner ved sammenligninger med olfaktometriske resultater.

Som tidligere nævnt, er der data fra 3 forsøg:

1. Reduceret luftskifte
2. Biologisk filter
3. Fodring med inulin

Prøverne kan være af to typer:

Prøvetype	Reduceret luftskifte	Biologisk filter	Fodring med Inulin
1	Kontrol	Før filter	Kontrol
2	Køling	Efter filter	Inulin

Der er foretaget følgende fysiske/kemiske analyser:

1. Olfaktometrisk bestemmelse af lugtkoncentration. Resultaterne herfra foreligger både som:
 - a. Koncentration i prøven OU/m³
 - b. OU/(sekund*100 kg dyr), idet koncentrationen er ganget med luftskiftet og delt med vægten af dyr i stalden
2. Målinger med Membran Inlet Masse Spektroskopi (MIMS) Resultaterne herfra foreligger både som:
 - a. Arealer af peaks
 - b. Omregnet til emission

3. GC/MS-målinger af opsamlingsrør. Resultaterne herfra foreligger både som:
 - a. Arealer
 - b. Koncentrationer

GC-snif-målinger. Her foreligger resultaterne som det antal dommere, der har markeret lugt ved en given top i GC-kromatogrammet. Der er kun benyttet toppe, der er identificeret i de to forsøg, hvor analysen er anvendt – 24 toppe i alt.

Data fra analyserne er kombineret i et Excel regneark ved sammenkobling på forsøg, prøvetype, dato og tid. I alt er der 164 rækker med data, men da nogle af målingerne indeholder gentagelser – og andre ikke har gentagelser – så afspejler dette ikke antallet af analyseresultater, men blot at det har været nødvendigt at kopiere nogle af analyseresultaterne til flere rækker, for at kunne flette andre analyseresultater ind.

Tabel 13 Antal målinger fordelt på forsøg og analyser.

	Reduceret luftskifte	Biologisk filter	Fodring med Inulin	I alt
Olfaktometri OU/m ³	42	72	32	146
Olfaktometri OU/(sekund*100 kg dyr)	42	66	32	140
MIMS-areal	18	12	16	46
MIMS-emission	18	0	0	18
GC/MS-areal	0	2	0	2
GC/MS-koncentration	0	12	12	24
GC-snif	0	4	4	8

Nogle af GC/MS-koncentrationerne var markeret med "<" som tegn på, at de var under kvantificeringsgrænsen. For disse værdier er indsat værdien 0.

Da der er et væsentligt lavere antal registreringer af MIMS-emission end MIMS-areal, besluttes det kun at benytte parametre fra MIMS-areal ved regressionerne. Tilsvarende er der et væsentligt lavere antal GC/MS-arealer til stede end GC/MS-koncentrationer, og derfor benyttes kun GC/MS-koncentrationer ved regressionerne.

De olfaktometriske resultater indgår som logaritmer i regressionerne.

6.2.1 Beregning af reduktion

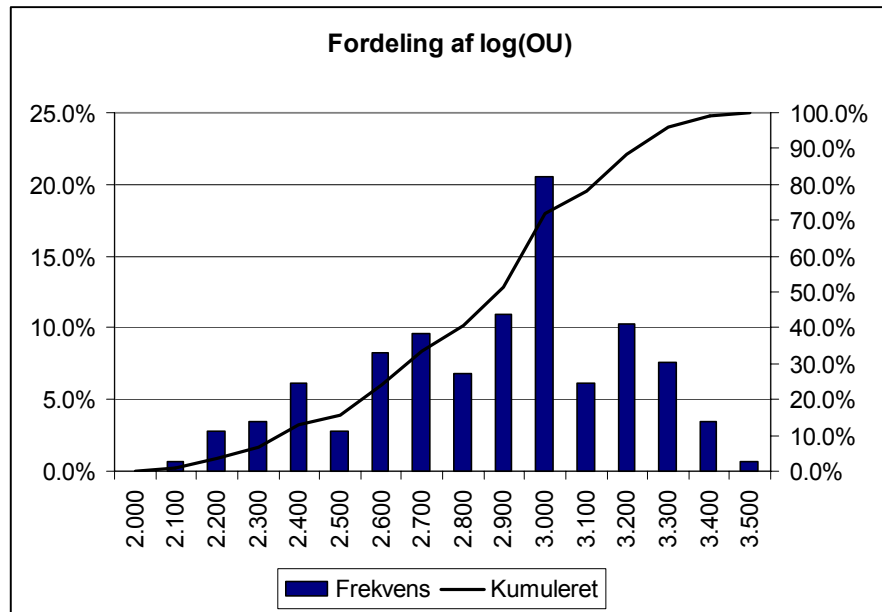
De 146 målinger sorteres i regnearket, så der i rækkerne skiftevis er en måling fra "kontrol" og en måling fra "behandling". Under disse 146 rækker beregnes reduktionen for hver parameter som:

$$R = \frac{(X_{\text{kontrol}} - X_{\text{behandling}})}{X_{\text{kontrol}}}$$

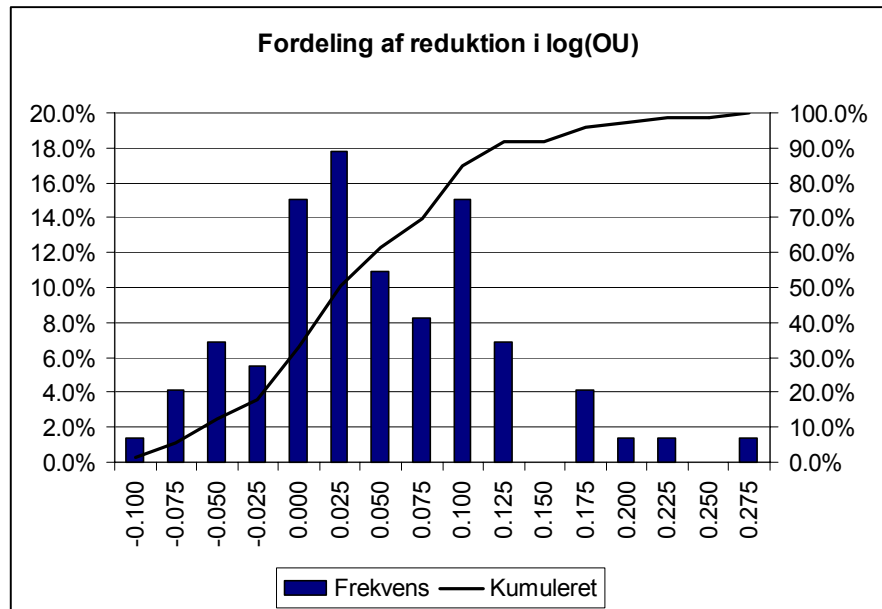
Det forventes, at $0 \leq R \leq 1$ i de fleste tilfælde.

6.2.2 Undersøgelse for outliers

Før den videre statistiske behandling, plottes de variable.

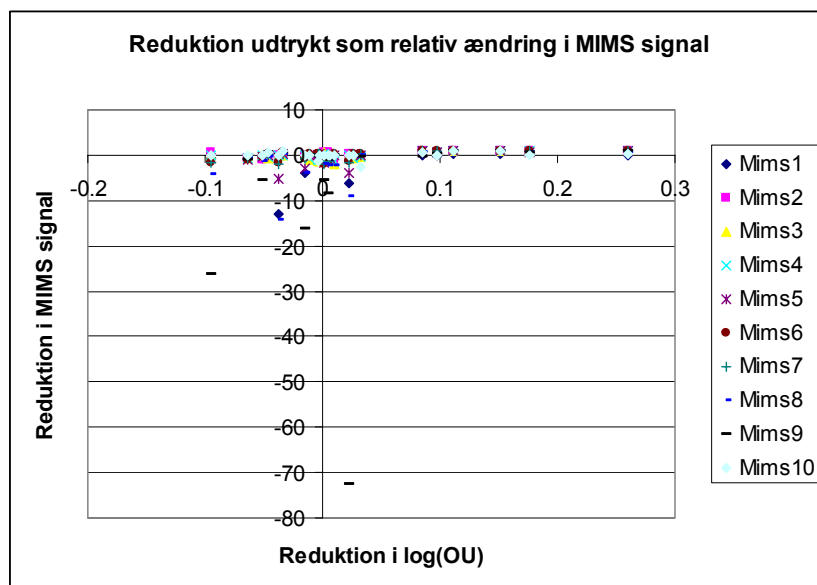


Figur 31 Statistisk fordeling af log(OU)

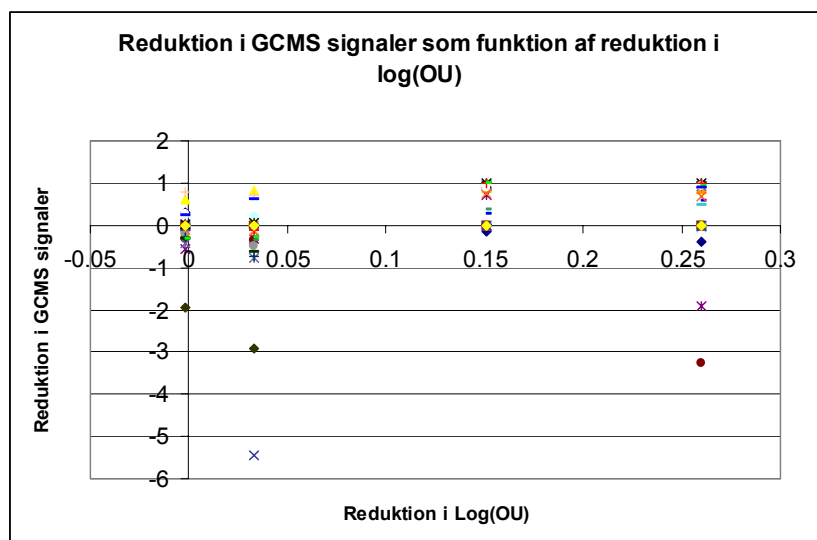


Figur 32 Statistisk fordeling af reduktion i log(OU)

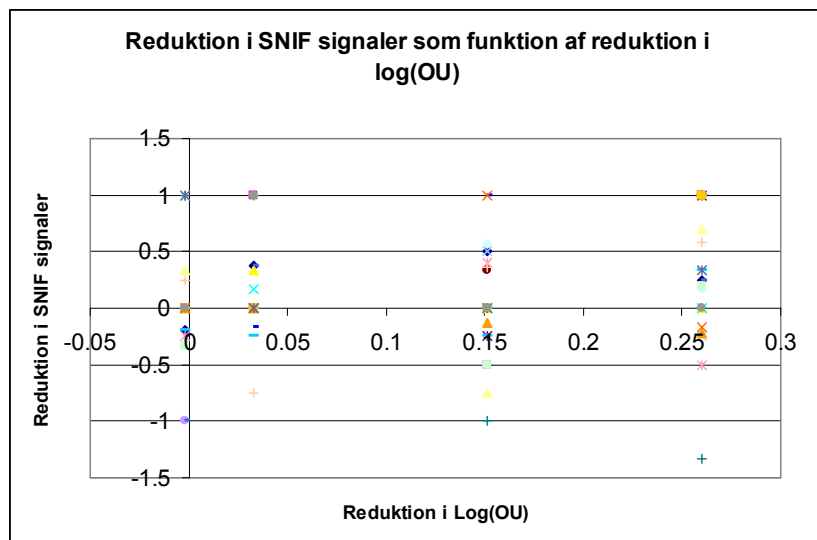
Der er tilsyneladende tale om flere overlejrede fordelinger – hvad man også kunne forvente – men data vurderes at kunne bruges til regressioner.



Figur 33 Reduktion udtrykt som relativ ændring i MIMS-signal. De store negative reduktioner er checket for fejl i sammenkædning af data, uden at der er fundet fejl.



Figur 34 Reduktion i GC/MS-signaler som funktion af reduktion i log (OU).



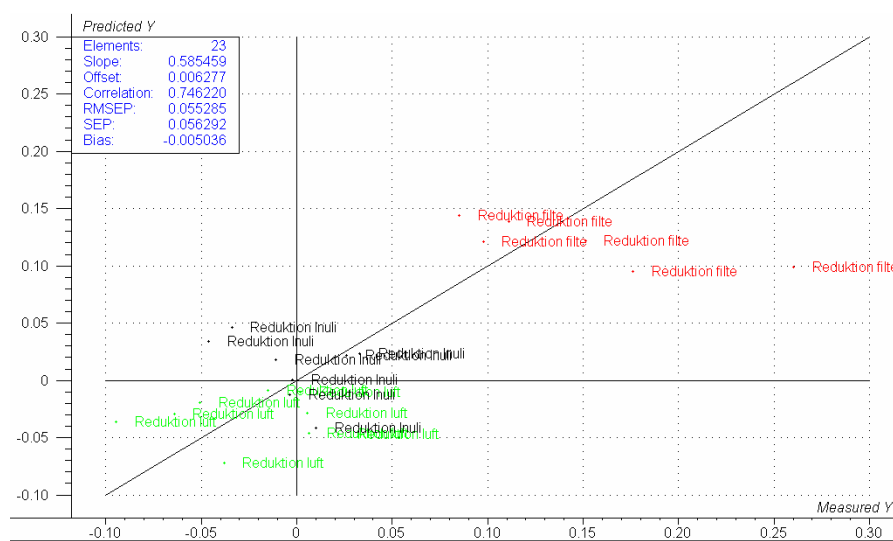
Figur 35 Reduktion i snif-signaler som funktion af reduktion i log(OU).

6.3 Resultater

6.3.1 Forudsigtelse af reduktion i olfaktometriske resultater ved hjælp af reduktion i resultater fra MIMS

Da MIMS-metoden i dette projekt primært er udviklet som værktøj til monitorering af lugtreduktion, er signalerne for behandlet luft og referenceluft anvendt til estimering af lugtreduktion. Der er ikke udført løbende kalibrering med henblik på koncentrationsberegning. Det er derfor de relative lugtreduktioner, der indgår i den statistiske sammenligning med de relative reduktioner i lugt målt olfaktometrisk.

Som x-variable blev benyttet de 10 MIMS-signaler (m/z-værdier). Alle variable blev vægtet med 1/spredning, da dette gav den bedste korrelation.



PLSMIMSLogOU, (Y-var, PC) (LogOU,1)
Figur 36 Reduktion i log(OU) forudsagt ved hjælp af reduktion i MIMS-signalerne. Elements: Antal prøver, Slope: Hældning, Offset: Skæring med Y-aksen, Correlation: korrelationskoefficient (R), RMSEP: Gennemsnitlig fejl i prognosen, SEP: Residualstandardafvigelse, Bias: Systematisk forskel mellem prognose og målte værdier (middel-residual).

Som det fremgår af Figur 36, er der en korrelationskoefficient, R, på 0,75, hvilket må betegnes som en rimelig korrelation, idet korrelationen har et signifikansniveau på $P < 0,001$. Det skal dog bemærkes, at lugtreduktionen forudsagt ud fra MIMS-resultaterne kun kan redegøre for ca. 56 % af variationen i lugtreduktionen målt olfaktometrisk. Det kan have betydning, at der er målt på forskellige besætninger og forskellige stalssystemer, idet der kan være store forskelle mellem forskellige stalde og/eller besætninger. Det er muligt, at der kunne være opnået bedre korrelationer, hvis der var gennemført flere målinger på samme stald og besætning. Hvis data i Figur 36 blev delt op efter stald og besætning, ville der imidlertid være for få data i hver pulje.

Usikkerheden på en forudsigtelse af logOU-reduktion ud fra MIMS-målingerne kan estimeres ud fra RMSEP, som er på 0,055. Middelværdien af samtlige logOU-værdier i Figur 36 er på 0,059. Udelukker man de værdier, hvor forskellen er på < 10 mellem behandlet og ubehandlet luft, opnås en middelværdi på 0,114, svarende til en middelfejl på 49 %. Denne usikkerhed skal sammenlignes med usikkerheden på olfaktometri, der ifølge Miljøstyrelsens referencelaboratorium er på -56 % til +140 % for en enkelt prøve (MEL-13, 2003). Dette usikkerhedsinterval kan ikke nødvendigvis direkte sammenlignes med usikkerheden på kurven i Figur 36, men tallene

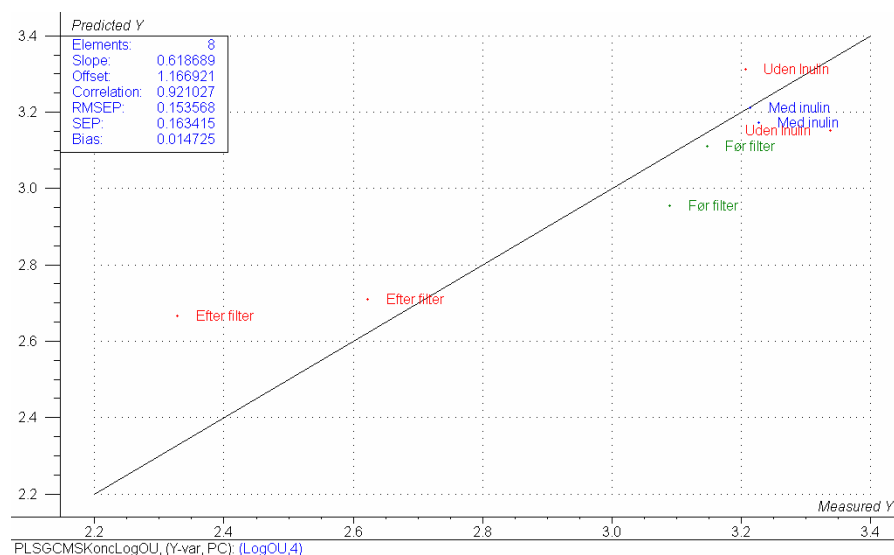
indikerer dog, at olfaktometri bidrager med en væsentlig del af den variation, der observeres. Dette understreger endvidere, at det er nødvendigt med større datasæt for at opnå en sikker identifikation af, hvilke MIMS-parametre og enkeltstoffer, der statistisk kan repræsentere lugten. Ikke mindst vil det være formålstjenligt, at lugtreduktionerne dækker et større interval og er spredt mere jævnt.

De mest betydende x-variable var C_2H_5COOH (m/z 74, propansyre), $R-COOH$ (m/z 60, carboxylsyrer), Σp -cresol+4-ethylphenol (m/z 107) og p-cresol (m/z 108).

6.3.2 Forudsigelse af olfaktometriske resultater ved hjælp af resultater fra GC/MS

Der er for få resultater til at forudsige reduktioner ved hjælp af GC/MS-målinger. GC/MS-målingerne er kalibreret mod standarder, og derfor er det relevant at forsøge at forudsige lugtkoncentrationer ved hjælp af GC/MS-målingerne.

X-variablene er i dette tilfælde de 37 kemiske stoffer. Alle variable blev vægget med 1/spredning, da dette gav den bedste korrelation.



Figur 37 Log(OU) forudsagt ved hjælp af GC/MS-koncentrationer. Elements: Antal prøver, Slope: Hældning, Offset: Skæring med Y-aksen, Correlation: korrelationskoefficient (R), RMSEP: Gennemsnitlig fejl i prognosen, SEP: Residualstandardafvigelse, Bias: Systematisk forskel mellem prognose og målte værdier (middel-residual).

Som det fremgår af Figur 37, er der en glimrende korrelation ($R = 0,92$) mellem log(OU) målt olfaktometrisk og log(OU) forudsagt ud fra GC/MS-koncentrationer.

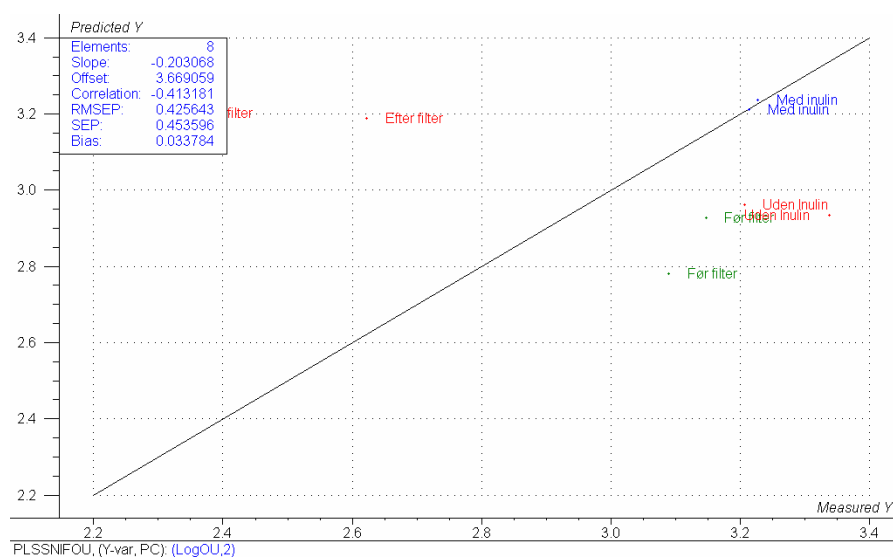
De 10 mest betydende x-variable er:

- 1-Butanol
- 3-Caren
- 3-Methyl-1-butanol
- Alpha-Pinen
- Nonanal (pelargonaldehyd)
- Indol
- Acetophenon

- Heptanal
- Dimethylsulfid
- 4-Ethylphenol

6.3.3 Forudsigelse af olfaktometriske resultater ved hjælp af resultater fra GC-snif

Der er få målinger til at forudsige reduktioner med GC-snif-data. Det er forsøgt at forudsige lugtkoncentrationer med GC-snif-data, men som det ses af nedenstående, er der dårlig sammenhæng.



PLSSNIFOU, (Y-var, PC): (LogOU,2)
 Figur 38 Log(OU) forudsagt ved hjælp af antal markeringer af lugt fra kemiske komponenter

6.3.4 Forudsigelse af resultater fra MIMS ved hjælp af resultater fra GC/MS og GC-snif

Der er kun 4 samhörrende sæt af målinger blandt reduktionsresultaterne, hvor der både er målt med MIMS og GC/MS. I Tabel 10 er korrelationerne (R^2) angivet. Der ses generelt gode korrelationer mellem GC/MS-målingerne og MIMS-målingerne, men det skal dog pointeres, at der er få målinger i forhold til at kunne drage endelige slutninger.

Tabel 14 Korrelasjoner mellom målinger fra MIMS og målinger med GC/MS og GC-snif

		MimsDir1	MimsDir2	MimsDir3	MimsDir4	MimsDir5	MimsDir6	MimsDir7	MimsDir8
		ROS	R-COOH	R-CH ₂ -COOH	C ₂ H ₅ -COOH	Phenol	P-cresol + 4-Ethylphenol	P-cresol	Indole
GC/MSKonc1	Dimethylsulphid	0.590	0.854	0.904	0.859	0.718	0.750	0.705	0.430
GC/MSKonc2	3-Methylbutanal								
GC/MSKonc3	2,3-Butanedion (diacetyl)	0.859	0.974	0.978	0.982	0.771	0.832	0.787	0.580
GC/MSKonc4	alpha-Pinen								
GC/MSKonc5	Toluen	0.063	0.002	0.013	0.001	0.024	0.011	0.011	0.006
GC/MSKonc6	Dimethyldisulphid								
GC/MSKonc7	n-Butylacetat								
GC/MSKonc8	Hexanal	0.452	0.636	0.655	0.611	0.874	0.820	0.839	0.726
GC/MSKonc9	3-Caren								
GC/MSKonc10	1-Butanol	0.857	0.927	0.911	0.912	0.993	1.000	0.998	0.906
GC/MSKonc11	Pyridin								
GC/MSKonc12	Heptanal								
GC/MSKonc13	Limonen								
GC/MSKonc14	3-Methyl-1-butanol								
GC/MSKonc15	Octanal								
GC/MSKonc16	3-Hydroxy-2-butanon (acetoin)	0.642	0.705	0.688	0.679	0.946	0.906	0.935	0.933
GC/MSKonc17	Dimethyltrisulfid								
GC/MSKonc18	Nonanal (pelargonaldehyd)								
GC/MSKonc19	Trimethylpyrazin								
GC/MSKonc20	Tetramethylpyrazin								
GC/MSKonc21	Eddikesyre	0.912	0.977	0.961	0.968	0.958	0.985	0.970	0.850
GC/MSKonc22	Benzaldehyd	0.895	0.936	0.913	0.922	0.980	0.994	0.991	0.914
GC/MSKonc23	Propan syre	0.782	0.823	0.799	0.801	0.985	0.969	0.986	0.962
GC/MSKonc24	2-Methylpropan syre								
GC/MSKonc25	Butan syre	0.748	0.790	0.767	0.767	0.977	0.954	0.975	0.963
GC/MSKonc26	Acetofenon	0.386	0.187	0.138	0.173	0.348	0.330	0.373	0.652
GC/MSKonc27	3-Methylbutan syre (isovaleriane syre)	0.783	0.833	0.811	0.811	0.989	0.974	0.989	0.955
GC/MSKonc28	Pentan syre (valeriane syre)								
GC/MSKonc29	4-Methylpentan syre (isocapron syre)								
GC/MSKonc30	Hexansyre								
GC/MSKonc31	Heptansyre								
GC/MSKonc32	Phenol	0.871	0.947	0.932	0.933	0.986	0.999	0.993	0.887
GC/MSKonc33	4-Methylphenol (p-cresol)	0.877	0.980	0.974	0.971	0.960	0.984	0.967	0.818
GC/MSKonc34	4-Ethylphenol	0.805	0.860	0.840	0.840	0.994	0.985	0.996	0.947
GC/MSKonc35	Indol	0.894	0.941	0.919	0.927	0.981	0.995	0.991	0.908
GC/MSKonc36	Skatol								
GC/MSKonc37	Benzoesyre								

7 Konklusioner

7.1 Vurdering af måleteknikker

MIMS

Hovedvægten i projektet har ligget på udvikling og vurdering af MIMS som analyseværktøj i forbindelse med lugtreduktion. Resultaterne opnået i projektet viser, at MIMS er anvendeligt til måling af de fleste af de stofgrupper, der er repræsenteret i lugt fra svinestalde. Dog er MIMS mindre egnet til måling af trimethylamin og ikke velegnet til måling af svovlbrinte under de gældende betingelser.

En del strukturelt beslægtede stoffer måles som en samlet parameter, hvilket ikke udgør et væsentligt problem, da de stoffer, der er omfattet af samme parameter, har sammenlignelige fysisk-kemiske karakteristika. Dermed formodes lugtreducerende teknologier også at have sammenlignelig effekt på stofferne. En opgørelse over, hvilke masse-spektroskopiske signaler (m/z -værdier) der svarer til hvilke stoffer og/eller stofgrupper, er givet i Tabel 15. Målinger med MIMS kan på den baggrund bruges til at estimere effekten af en renseteknologi på koncentrationen af stofferne/stofgrupperne. MIMS-instrumentet har vist sig at have en passende robusthed til at kunne anvendes som on site måleinstrument i eller ved staldsystemer. Der har været gennemført kontinuerte målinger i op til 1 måned uden nævneværdige problemer.

De gennemførte MIMS-målinger stemmer godt overens med samtidige GC/MS-målinger vurderet på estimering af lugtstofreduktion. MIMS kan kalibreres til at måle absolut koncentration med det forbehold, at der inden for stofgrupper, der analyseres ved samme signal, kan være mindre variationer i følsomheden.

Der er opnået en statistisk signifikant korrelation mellem reduktionen i logaritmen til lugtintensiteten ved tre forskellige typer lugtreduktion og reduktionen i lugtintensitet estimeret ud fra MIMS-målinger. MIMS-målingerne kan ikke forklare hele lugtreduktionen målt olfaktometrisk, men i lyset af den notoriske usikkerhed, der er forbundet med olfaktometri, må resultatet opfattes som perspektivrigt.

GC/MS og GC/O

Udvikling og vurdering af GC/MS og GC/O har været gennemført i projektet "Kemisk bestemmelse af lugtstoffer fra husdyr og udvikling af målemetoder" under Vandmiljøplan III og er beskrevet nøjere i rapporten for dette projekt (under udarbejdelse). GC/MS giver en sikker og specifik stofidentifikation og -kvantificering, men kan på nuværende tidspunkt ikke gennemføres som kontinuerte on site målinger. For enkelte meget flygtige stoffer, specielt dimethylsulfid, er prøveudtagningen ved opsamling på adsorptionsrør behæftet med en vis usikkerhed. Endvidere har det hidtil ikke været muligt, at udvikle en metode, der omfatter stoffet methyl-mercaptan, hvorfor koncentrationsniveauet af dette stof er usikkert.

GC/O-analyser baseret på olfaktometrisk detektion af enkeltstofferne i en lugtblanding har givet værdifuld viden om, hvilke enkeltstoffer der isoleret fra den komplekse lugtblanding vurderes at have stor betydning for lugten.

Der er opnået en god korrelation mellem koncentrationen af en række enkeltstoffer målt ved hjælp af GC/MS og lugtintensiteten. Sammensætningen af de mest betydende stoffer udledt af den statistiske analyse er dog ikke nødvendigvis i overensstemmelse med de stoffer, der er mest betydende for lugten, idet den statistiske analyse peger på flere af stofferne, der har en forholdsvis høj lugttærskel. Dette delresultat lægger op til, at der gennemføres flere samtidige målinger af lugt ved olfaktometri og enkeltstoffer.

Olfaktometri

De indledende forsøg viste overraskende ingen reduktion i olfaktometri selv ved store fortyndinger af en syntetisk blanding af lugtstoffer. Resultaterne viste endvidere, at der for prøver analyseret på samme dag, dvs. af samme lugtpanel, var rimelig god reproducerbarhed, hvorimod der er noget større variation mellem identiske prøver analyseret af forskellige lugtpaneller. Resultaterne lægger op til en undersøgelse af, i hvilken grad det er muligt at identificere en simuleret lugtreduktion ved at lave fortyndinger på stedet og udføre olfaktometrisk analyse den efterfølgende dag i lighed med den gældende praksis.

7.2 Anvendelse af MIMS

De muligheder, MIMS giver for at lave kontinuerte målinger af lugtstoffer på stedet, gør denne måleteknik særlig velegnet i forbindelse med indkøring af lugtreducerende teknologi, optimering af driftsparametre og vurdering af langtidsstabilitet og tidlige variationer. Endvidere medfører MIMS i lighed med andre kemiske metoder til måling af lugtstoffer en øget procesforståelse og en bedre mulighed for at identificere de stoffer, der ikke fjernes, i tilfredsstillende grad. Dermed er det muligt at optimere en lugtreducerende teknologi specifikt med henblik på øget reduktion af netop disse stoffer. Udgiften til indkøb af et instrument og størrelsen af instrumentet gør, at det ikke er praktisk muligt at have stationære instrumenter som en del af fx et biofilter. Derimod kan et mobilt MIMS-instrument med fordel tages i anvendelse i kortere perioder, hvor der er behov for optimering og indkøring.

Hvis MIMS (eller GC/MS) skal kunne erstatte olfaktometri som en mere objektiv metode til måling af lugt, kræver det som følge af den nævnte usikkerhed ved olfaktometri et endnu større antal samtidige målinger. Endvidere skal der gennemføres målinger på forskellige staldsystemer; fuldspaltegulv, delvis spaltegulv, smågrise, slagtesvin, sostalde osv.

Tabel 15 Massespektroskopiske signaler og tilhørende stoffer/stofgrupper samt angivelse af anvendelighed.

M/z	Stoffer	Betegnelse	Interferens	Kommentar
47	CH ₃ S (methylmercaptan, methanthiol) (CH ₃) ₂ S (Dimethylsulfid, DMS) (CH ₃) ₂ S ₂ (Dimethyldisulfid, DMDS) (CH ₃) ₂ S ₃ (Dimethyltrisulfid, DMTS)	ROS		
60	CH ₃ COOH (eddikesyre) CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH (butansyre) CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ COOH (3-methyl-butansyre) CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH (pentansyre) <i>samt flere carboxylsyrer</i>	RCOOH		
62	(CH ₃) ₂ S (DMS)		Phenol, toluen, p-cresol	Ikke anvendelig. Omfattet af m/z=47
73	CH ₃ CH ₂ COOH (propansyre) CH ₃ CH(CH ₃)COOH (2-methyl-propansyre) CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH (butansyre) CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ COOH (3-methyl-butansyre) CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH (pentansyre) <i>samt flere carboxylsyrer</i>	R-CH ₂ COOH		
74	CH ₃ CH ₂ COOH (propansyre)	C ₂ H ₅ COOH		
79	(CH ₃) ₂ S ₂ (DMDS)		P-cresol	Ikke anvendelig Omfattet af m/z=47
94	Phenol	Phenol		
86	2,3-butandion (Acetoin)	2,3-butandion		
88	3-hydroxy-2-butanon	3-hydroxy-2-butanon	2-methyl-propansyre, butansyre	3-hydroxy-2-butanon dominerer
107	P-cresol (4-Methylphenol) 4-Ethyl-phenol	P-cresol+4-ethylphenol		
108	P-cresol (4-Methylphenol)	P-cresol		
117	Indol	Indol		
126	(CH ₃) ₂ S ₃ (Dimethyltrisulfid, DMTS)	DMTS		Omfattet af m/z=47
130	Skatol (3-methyl-indol)	Skatol		

7.3 Vurdering af demonstrationsteknologier

Der har været udvalgt tre teknologier til demonstration af de afprøvede målemetoder: 1) Biologisk luftrensning, 2) Reduceret luftskifte via køling og 3) Tilsætning af inulin til foder.

Principielt ligger det uden for rammerne af dette projekt at lave en egentlig evaluering af disse teknologier.

I det følgende er dog givet en kortfattet vurdering af teknologierne på baggrund af de måleresultater, der er opnået, idet en sådan vurdering giver indtryk af, hvilken viden der kan opnås ved at analysere effekten på enkeltstoffer.

Biologisk luftrensning

De kemiske målinger viste samstemmende en høj rensningsgrad for carboxylsyrer, phenoler, indoler og de fleste af de oxygenerede forbindelser (ketoner, aldehyder mm.). Disse stoffer udgør langt den største stofkoncentration i luften før filtret, og mange af stofferne har lave lugttærskelværdier. Derimod observeredes ingen eller ringe reduktion for de organiske svovlforbindelser, der er til stede i lave koncentrationer, og som ligeledes har lave lugttærskelværdier.

Biofiltrets rensningsgrad for de enkelte stoffer var forholdsvis konstant i de perioder, hvor der blev målt kontinuert, dog med en tendens til større variation for de organiske svovlforbindelser.

Effekten af biologisk luftrensning vurderet ud fra olfaktometri viste en gennemsnitlig rensningsgrad på 38 % med store variationer i målingerne. En væsentlig andel af disse må tilskrives den usikkerhed, der er forbundet med olfaktometri. Den forholdsvis lave rensningsgrad målt på olfaktometri sammenlignet med rensningsgraden for de fleste lugtstoffer tyder på, at de organiske svovlforbindelser har stor betydning for lugten efter filtret.

Resultaterne tyder på, at biologisk luftrensning har potentiale til at være en effektiv lugtbegrænsende teknologi, idet der i perioder er opnået forholdsvis høje rensningsgrader. Optimering af teknologien bør målrettes mod organiske svovlforbindelser.

Reduceret luftskifte gennem køling af ventilationsluft

Resultaterne tyder på at reduceret luftskifte kan reducere lugtemissionen som følge af, at koncentrationen af lugtstoffer i den ventilerede luft er uændret eller lavere sammenlignet med ventileret luft ved normalt luftskifte. Resultaterne viser endvidere, at effekten af reduceret luftskifte kan variere fra stofgruppe til stofgruppe.

Samlet vurderes det, at køling af ventilationsluft kan være en mulig metode til en vis lugtreduktion, specielt i sommermånedene. Hvis det er muligt at udnytte den overskydende varme fra systemet på en effektiv måde er det i princippet muligt at opnå en lugtreduktion, der er omkostningsneutral. Dermed kan køling af ventilationsluft kombineres med andre teknikker, såsom biologisk luftrensning, hvor et reduceret luftskifte har den ekstra fordel, at opholdstiden i biofiltret øges, hvilket formodes at føre til en mere effektiv rensning.

Tilsætning af inulin til foder

Tilsætning af inulin til svinefoder har ingen signifikant effekt på lugt målt ved olfaktometri. Der observeredes kun i mindre grad effekter på enkeltstoffer. Det vurderes derfor, at tilsætning af inulin til foder ikke har noget potentiale i forhold til at reducere lugtemission.

Samlet giver resultaterne en klar indikation af, at det er nødvendigt at opnå en forholdsvis stor reduktion af alle de stofgrupper, der er til stede, hvis man skal opnå en så stor lugtreduktion, at det vil kunne være mærkbart for en lokalbefolkning, der er påvirket af lugtemission fra en svineproduktion.

Referencer

- Adamsen, A. P. og Schäfer, A. (2005) *Kemisk bestemmelse af lugtstoffer fra husdyr og udvikling af målemetoder. In preparation.*
- Canh, T. T., Sutton, A. L., Aarnink, A. J. A., Verstegen, M. W. A., Schrama, J. W., og Bakker, G. C. M. (1998) *Dietary carbohydrates alter the fecal composition and pH and the ammonia emission from slurry of growing pigs.* Journal of Animal Science **76** p. 1887 - 1895
- Hartung, J. og Hilliger, H. G. (1111) *Odour Characterisation in Animal Houses by Gas Chromatographic Analysis on the Basis of Low Temperature Sorption.* p. 561 - 579
- Hartung, J. og Phillips, V. R. (1994) *Control of Gaseous Emissions from Livestock Buildings and Manure Stores.* J.Agric.Engng.Res. **57** p. 173 - 189
- Hobbs, P. J., Misselbrook, T. H., og Cumby, T. R. (2005) *Production and Emission of Odours and Gases from Ageing Pig Waste.* J.Agric.Engng.Res. **72** p. 291 - 298
- Hobbs, P. J., Misselbrook, T. H., og Pain, B. F. (1997) *Characterisation of Odorous Compounds and Emissions from Slurries Produced from Weaner Pigs Fed Dry Feed and Liquid Diets.* J.Sci.Food.Agric. **73** p. 437 - 445
- Kai, P. og Schäfer, A. (2004) *Identification of Key Odour Components in Pig House Air using Hyphenated Gas Chromatography Olfactometry.* The CIGR Journal of Scientific Research and Development **VI** p. 1 - 11
- Lyngbye, M. og Sørensen, G. (2005) *Metode til test af fodringens indflydelse på ammoniak- og lugtemission. Meddelelse nr. 691.*
- MEL-13 (2003) *Miljøstyrelsens referencelaboratorium for måling af emission til luft. Bestemmelse af koncentrationen af lugt i strømmende gas.*
http://www.ref-lab.dk/metoder/pdf/MEL13_Lugt03.pdf MEL-13
- Persaud, K. C., Khaffaf, S. M., Hobbs, P. J., og Sneath, R. W. (2005) *Assessment of Conducting Polymer Odour Sensors for Agricultural Malodour Measurements.* Chem Senses **21** p. 455 - 505
- Pollien, P., Ott, A., Montigon, F., Baumgartner, M., Muñoz-Box, R., og Chaintreau, A. (1997) *Hyphenated Headspace-Gas Chromatography-Sniffing Technique: Screening of Impact Odorants and Quantitative Aromagram Comparisons.* J.Agric.Food Chem. **45** p. 2630 - 2637
- 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** p. 213 - 240
- Sutton, A. L., Kephart, K. B., Verstegen, M. W. A., Canh, T. T., og Hobbs, P. J. (1999) *Potential for reduction of odorous compounds in swine manure through diet modification.* Journal of Animal Science **77** p. 430 - 439

van Gemert, L. J. (2003) *Compilations of Odour Threshold Values in Air, Water and Other Media*.

Zahn, J. A., Hatfield, J. L., Do, Y. S., DiSpirito, A. A., Laird, D. A., og Pfeiffer, R. L. (1997) *Characterization of Volatile Organic Emissions and Wastes from a Swine Production Facility*. J. Environ. Qual. **26** p. 1687 - 1696