



Vlaanderen
is landbouw & visserij

ILVO Mededeling D/2024/10
December 2024

**Zeolieten als ammoniakreducerende maatregel
in de veehouderij**
Onderzoeksverslag 2022-2024

ILVO

Instituut voor Landbouw-,
Visserij- en Voedingsonderzoek

www.ilvo.vlaanderen.be



Met dank aan

Tom Van Gyseghem (ILVO), Rutger Schreurs (UGent), Nico Peiren (ILVO) en Tim Van de Gucht (ILVO) voor de hulp bij het uitwerken, opzetten en onderhouden van de mestcontainerproeven,

De diervverzorgers en voederaars van ILVO D68 Rundvee en Varkens voor de hulp bij de dierproeven.

De deskundigen van ILVO T&V voor het beschikbaar stellen van analysetoestellen en het uitwerken van de in vitro meetopstelling voor de bepaling van adsorptiecapaciteit,

Stijn Dewaele (UGent) en collega's voor de uitvoering van de XRD-analyses en expertise omtrent de samenstelling van zeolieten,

Kristien De Paep voor de ontvangst en het beschikbaar stellen van geitenmest,

Boerenbond voor de financiering om aan PAS-onderzoek te doen.

Voorwoord

“De uitdagingen waar onze landbouwsector vandaag voor staat, zijn bijzonder groot. Onder andere de stikstofproblematiek zet de veehouderij in Vlaanderen onder grote druk. Als Boerenbond geloven wij echter sterk in de kracht van innovatie en samenwerking om oplossingen te vinden die zowel duurzaam als praktisch toepasbaar en financieel haalbaar zijn voor onze boeren. Door dit onderzoek naar het gebruik van zeolieten te ondersteunen, willen wij niet alleen bijdragen aan de ontwikkeling van nieuwe technieken, maar ook aan de verspreiding van kennis en het creëren van werkbare oplossingen voor onze landbouwers. Boerenbond blijft zich engageren om innovatieve projecten te ondersteunen die bijdragen aan een toekomstgerichte landbouwsector. Onze boeren staan klaar om de nodige stappen te zetten, en wetenschappelijk onderzoek dat leidt tot haalbare en duurzame antwoorden is hierbij onontbeerlijk.”

Lode Ceyssens

Voorzitter Boerenbond

Zeolieten als ammoniakreducerende maatregel in de veehouderij

Onderzoeksverslag 2022-2024

ILVO MEDEDELING D/2024/10

December 2024

ISSN 1784-3197

Wettelijk Depot: D/2024/10.970/10

Auteurs

Jonas Vandicke

Chari Vandenbussche

Karen Goossens

Eva Brusselman

Zeolieten als ammoniakreducerende maatregel in de veehouderij

Onderzoeksverslag 2022-2024

INHOUDSOPGAVE

Lijst met afkortingen	6
1 Samenvatting	7
1.1 Nederlandse samenvatting.....	7
1.2 English summary	11
2 Algemene inleiding.....	15
2.1 PAS-problematiek en wetgeving	15
2.2 Hoe ontstaan ammoniakemissies uit mest?	16
2.3 Zeolieten.....	16
2.4 Aanleiding onderzoek & onderzoeksvragen	17
3 Literatuurstudie zeolieten	19
3.1 Structuur en werking.....	19
3.2 Toepassingen en herkomst van zeolieten.....	20
3.3 NH ₃ -adsorptie door clinoptiloliet.....	20
3.4 Zeolieten VS kleimineralen.....	21
3.5 Toepassingen van zeolieten in de veehouderij.....	22
3.5.1 Ammoniakreductie door zeolieten in veehouderij.....	23
3.5.2 Andere toepassingen van zeolieten in de landbouwsector	25
3.6 Conclusies.....	27
4 Marktstudie	32
4.1 Inleiding.....	32
4.2 Methode.....	32
4.3 Resultaten.....	33
4.3.1 Overzicht.....	33
4.3.2 Selectie voor verder onderzoek.....	34
4.4 Conclusies.....	34
5 Samenstelling en eigenschappen zeolietproducten	38
5.1 Inleiding.....	38
5.2 Methode.....	39
5.2.1 Korrelgroottebepaling met deeltjesanalysator	39
5.2.2 Bepaling samenstelling via XRD-analyse.....	39
5.3 Resultaten.....	40
5.3.1 Korrelgrootte.....	40
5.3.2 Samenstelling zeolietproducten.....	41

5.4	Conclusies.....	45
6	<i>In VITRO</i> screening van verschillende zeolietproducten.....	46
6.1	Inleiding.....	46
6.2	Methode en resultaten.....	46
6.2.1	Opzet van een snelle in vitro screeningsmethode voor het bepalen van de adsorptiecapaciteit van zeolieten.....	46
6.2.2	Validatie van de opstelling.....	49
6.2.3	Snelle screening van de adsorptiecapaciteit van enkele zeolietproducten.....	50
6.2.4	Totale adsorptiecapaciteit bepaald in praktijkomgeving.....	52
6.2.5	Invloed van bewaring op adsorptiecapaciteit.....	54
6.3	Conclusies.....	56
7	Mestcontainerproeven met verschillende zeolieten en types mest.....	57
7.1	Inleiding.....	57
7.2	Methode.....	57
7.2.1	Mestcontainers en gas analyser.....	57
7.2.2	Behandelingen.....	59
7.2.3	pH.....	61
7.2.4	Labo-analyses.....	62
7.2.5	Dataverwerking en statistische verwerking.....	62
7.2.6	Overzicht.....	64
7.3	Resultaten.....	65
7.3.1	Runderstalmest met ontdooide faeces.....	65
7.3.2	Runderstalmest met verse faeces.....	69
7.3.3	Rundermengmest.....	74
7.3.4	Geitenstalmest.....	78
7.3.5	Overzicht en bespreking van de resultaten.....	83
7.4	Conclusies.....	89
8	Toepassing van zeolieten bij rundvee in mechanisch geventileerde ingestrooide stallen ..	90
8.1	Inleiding.....	90
8.2	Methode.....	90
8.2.1	Proefopzet.....	90
8.2.2	Proefdieren en huisvesting.....	91
8.2.3	Rantsoenen.....	93
8.2.4	Behandeling met zeolieten en stalbeheer.....	93
8.2.5	Metingen en analyses.....	94
8.2.6	Dataverwerking en statistische verwerking.....	95

8.3 Resultaten.....	96
8.4 Conclusies.....	101
9 Toepassing van zeolieten in een vleesvarkensstal.....	104
9.1 Inleiding.....	104
9.2 Methode.....	104
9.2.1 Voorproef methode van toepassing.....	105
9.2.2 Voorproef dagelijkse toepassing gedurende 1 week.....	105
9.2.3 Proef dagelijkse toepassing gedurende volledige vleesvarkensronde	106
9.3 Resultaten.....	107
9.3.1 Voorproef methode van toepassing.....	107
9.3.2 Voorproef dagelijkse toepassing gedurende 1 week.....	107
9.3.3 Proef dagelijkse toepassing gedurende volledige vleesvarkensronde	110
9.4 Conclusies.....	112
10 Algemene discussie.....	113
10.1 Zorgen zeolieten effectief voor een verlaagde NH ₃ -uitstoot uit runderstalmest? Bij welke dosis en toepassingswijze worden de hoogste reducties behaald?.....	113
10.2 Is er een verschil in NH ₃ -adsorptie tussen verschillende markt-beschikbare zeolietproducten? Indien ja, hoe kan dat verschil verklaard worden?	114
10.3 Werken zeolieten ook bij andere mesttypes (mengmest) of mest van andere diersoorten (geiten, varkens)?	115
10.4 Hoe goed werken zeolieten in praktijkomstandigheden bij rundvee en varkens? Is het een kostenefficiënte maatregel?.....	116
10.5 Zijn zeolieten een kostenefficiënte en praktisch toepasbare PAS-maatregel?	116
10.6 Andere effecten naast NH ₃ -reductie.....	117
10.7 Productcodes VS productnamen.....	117
11 Conclusies.....	119
12 Bronnenlijst.....	121
Lijst van afbeeldingen	127
Lijst van Tabellen.....	132
Contact.....	134

LIJST MET AFKORTINGEN

AEA	Ammoniak-Emissie Arme stallen
CEC	Cation Exchange Capacity
CH ₄	Methaan
CO ₂	Koolstofdioxide
DS	Drogestofgehalte
DSO	drogestofopname
EC	Elektrische geleidbaarheid
IgG	Immunoglobine G
NH ₃	Ammoniak
NO _x	stikstofoxiden
PAS	Programmatische Aanpak Stikstof
Ppm	Parts per million
SBZ	Speciale Beschermingszones
SBZ-H	habitatrichtlijngebieden
SBZ-V	vogelrichtlijngebieden
TAN	Total Ammonia Nitrogen, som van NH ₃ en NH ₄ ⁺
VS	Verse stof

1 SAMENVATTING

1.1 Nederlandse samenvatting

Zeolieten, vulkanische mineralen die o.a. ammoniak kunnen adsorberen, worden door veel veehouders aanzien als een **toegankelijke techniek om de uitstoot van ammoniak (NH_3) te beperken**. Het is een laagdrempelige maatregel, die eenvoudig toepasbaar is bij verschillende diercategorieën en geen dure investeringen vraagt. Bovendien zien veehouders ook mogelijke voordelen voor de diergezondheid en de kwaliteit van mest en bodem. De hernieuwde aandacht vanuit de landbouwmedia versterkte de vraag naar verder onderzoek. Daarom werd samen met Boerenbond besloten om een onderzoek naar zeolieten te openen, met een focus op het gebruik als strooiseladditief in ingestrooide stallen van vleesvee. Tijdens het onderzoek werden ook andere diersoorten (varkens, geiten) en mesttypes (drijfmest) betrokken, en werd dieper ingegaan op de samenstelling van verschillende zeolietproducten en hun effectiviteit.

De onderzoeksvragen in deze studie richten zich op de **effectiviteit van zeolieten om ammoniakemissies uit runderstalmest te reduceren, de verschillen in reductiepotentieel tussen commerciële zeolietproducten, en de toepasbaarheid van zeolieten bij andere mesttypes en diersoorten**. Finaal werd onderzocht of het meest beloftevolle zeolietproduct ook in **praktijkomstandigheden bij rundvee en varkens** de ammoniakuitstoot kon reduceren. Deze resultaten werden gebruikt om de praktische en economische haalbaarheid van zeolieten als emissie-reducerende maatregel in de rundvee- en varkenshouderij te evalueren.

Als eerste stap werd de **bestaande wetenschappelijke literatuur** naar zeolieten bestudeerd. Wereldwijd onderzoek naar het gebruik van zeolieten in de veehouderij toont overwegend positieve resultaten, niet alleen voor de reductie van ammoniakemissies, maar ook voor secundaire voordelen zoals verbeterde mestkwaliteit, hogere gewasopbrengsten, en verbeterde diergezondheid. De resultaten zijn echter niet altijd consistent. Een aantal studies rapporteren geen reductie van de ammoniakemissies of zelfs een toename, zonder eenduidige verklaring. Bovendien is er een gebrek aan **vergelijkende studies tussen verschillende zeolietproducten, doseringen, en mesttypes** in de huidige literatuur. Hierdoor is het moeilijk om concrete aanbevelingen te doen voor specifieke praktijkomstandigheden, zoals de ideale dosis om een significante ammoniakreductie te behalen in stallen. Tot slot blijkt dat het **onderscheid tussen zeolieten en kleimineralen** niet altijd goed wordt begrepen. Zeolieten behoren tot de tectosilicaten, hebben een driedimensionale structuur, en binden NH_4^+ of NH_3 door uitwisseling met de aanwezige kationen in de poriestructuur. Kleimineralen zijn een groep binnen de fyllosilicaten, hebben een tweedimensionale structuur, en binden NH_4^+ of NH_3 door de lading in de tussenlaag tussen de verschillende lagen van het fyllosilicaat. Deze verschillende werking kan zorgen voor een verschillend resultaat, afhankelijk van de samenstelling van het product. Ook de korrelgrootte, en daarmee het actieve oppervlak van het product, kan hierin een rol spelen.

Deze studie probeert enkele van deze leemten in de literatuur op te vullen door vergelijkende studies uit te voeren met verschillende zeolietproducten, op verschillende mesttypes, met analyse van de samenstelling van de producten.

In een **marktstudie** werden **28 commercieel beschikbare zeolietproducten** geïdentificeerd. Sommige producenten gebruiken de term 'zeolieten', anderen benoemen ze als 'kleimineralen'. Daarnaast worden ook producten aangeboden waarin zeolieten gecombineerd worden met micro-

organismen. Er werden 11 producten geselecteerd voor verder onderzoek, op basis van marktbeschikbaarheid, prijs, aanbevolen toepassingswijze, -frequentie en dosis, en eerder uitgevoerd wetenschappelijk onderzoek.

De **11 geselecteerde zeolietproducten** (in dit rapport hernoemd als Zeo A-J) werden onderzocht op hun **mineralogische samenstelling en korrelgrootte**. De korrelgrootte varieerde van 25 tot 80 μm voor de meeste producten, met uitzondering van Zeo B met een korrelgrootte van 305 μm . Wat betreft de mineralogische samenstelling, bleek de aanwezigheid van clinoptiloliet-heulandiet, kwarts en kleimineralen zoals muscoviet/illiet en smectiet/vermiculiet/chloriet/"mixed layers" gemeenschappelijk bij de meeste producten, hoewel de relatieve aanwezigheid van bepaalde mineralen varieerde. Twee producten weken sterk af van de rest: Zeo C bevatte geen clinoptiloliet-heulandiet, maar wel een ander zeoliet (natroliet), en Zeo I bevatte geen zeolieten, maar alleen kleimineralen.

Een **laboratoriumopstelling** werd ontwikkeld om de **ammoniakadsorptiecapaciteit van verschillende zeolietproducten snel te screenen**. Zeo A nam, in droge omstandigheden, het meeste ammoniak op, terwijl in vochtige omstandigheden de adsorptiecapaciteit ongeveer drie keer lager was. Dit benadrukt **de belangrijke rol van vochtgehalte in de effectiviteit van zeolieten**. Verder bleek uit een vergelijkende studie van drie producten in droge omstandigheden dat Zeo A het meeste ammoniak kon adsorberen, gevolgd door Zeo E en Zeo F. Deze twee zeolietproducten hebben een zeer gelijkaardige samenstelling, wat **kan wijzen op het belang van andere parameters zoals korrelgrootte op het ammoniakreducerend potentieel bij lage doseringen**. Tot slot werd ook de totale adsorptiecapaciteit van Zeo A bepaald in stallucht. Deze bedroeg 9,6 mg NH_3 per gram zeolietproduct, wat in lijn ligt met eerdere studies.

In **mestcontainers** werd de **effectiviteit van zeven zeolietproducten onderzocht op runderstalmest, rundermengmest en geitenstalmest**. De grootste procentuele NH_3 -reductie werd opgetekend bij gebruik van Zeo A bij een 'on-top' behandeling in runderstalmest, namelijk -51%. In diezelfde proef bleek Zeo C geen effect te hebben op runderstalmest, vermoedelijk door de afwezigheid van het zeoliet clinoptiloliet in het product. Inmenging van de zeolietproducten in runderstalmest zorgde bij geen enkel product voor significante NH_3 -reducties. De reductiepercentages in geitenstalmest waren lager dan in runderstalmest, maar de adsorptiecapaciteit per gram zeoliet was vergelijkbaar (8,8 en 9,4 mg NH_3 /g zeoliet, resp.). De effecten op methaan (CH_4) en koolstofdioxide (CO_2) emissies waren beperkt. De pH en stikstofinhoud van de mest bleven meestal onveranderd door de toepassing van zeolieten, met uitzondering van een hogere pH in geitenstalmest met zeolieten. In rundermengmest tot slot werd bij geen enkel van de vier geteste zeolietproducten een reducerende effect vastgesteld.

In de laatste stap van dit onderzoek werd het ammoniak emissiereducerend potentieel **van zeolietproduct Zeo A in praktijkomstandigheden** getest, namelijk bij vaarzen en vleesvarkens. In een **proef met vaarzen** in een mechanisch geventileerde stal werd Zeo A drie keer per week uitgestrooid aan een dosis van 450 g/ m^2 . De gemiddelde NH_3 -reductie was 9,4%, maar er was een groot verschil tussen de meetperiodes, met een reductie van 16,3% in de eerste meetperiode, en slechts 2,2% in de tweede. De vermoedelijke oorzaak van de verminderde werking in de tweede meetperiode (oktober-november 2023) is de hogere luchtvochtigheid. De dagelijkse groei en voederefficiëntie van de vaarzen verbeterden numeriek met resp. 23% en 21% door de toepassing van Zeo A, maar deze verschillen waren niet statistisch significant. Indien een veehouder deze behandeling zou toepassen met dezelfde toepassingsfrequentie, -dosis en oppervlakte per dier zoals in onze proef én bij jaarrond opstallen, dan zouden de kosten van deze behandeling ongeveer **€ 190 per dier per jaar** bedragen.

Een tweede dierproef met Zeo A vond plaats in een **vleesvarkensstal**. Een dagelijkse toepassing van zeolieten op de stalvloer van 15 weken leidde consistent tot een numerieke NH₃-reductie van ongeveer 15%. Omdat er geen cross-over gebeurde in deze proef kon dit niet statistisch bevestigd worden. Bovendien vielen in de controle-afdelingen meer dieren uit. Ook dit heeft een negatieve invloed op de emissies per dierplaats. In deze proef werd de dosis zeoliet verhoogd naarmate de varkens zwaarder werden, wat resulteerde in een verbruik van 28,5 kg zeoliet en een bijbehorende kost van **€ 7,7 per dierplaats per ronde**. Natte toepassing (door 1-op-1 menging met water) en een toepassing in de mestkelder bleken niet effectief en arbeidsintensiever.

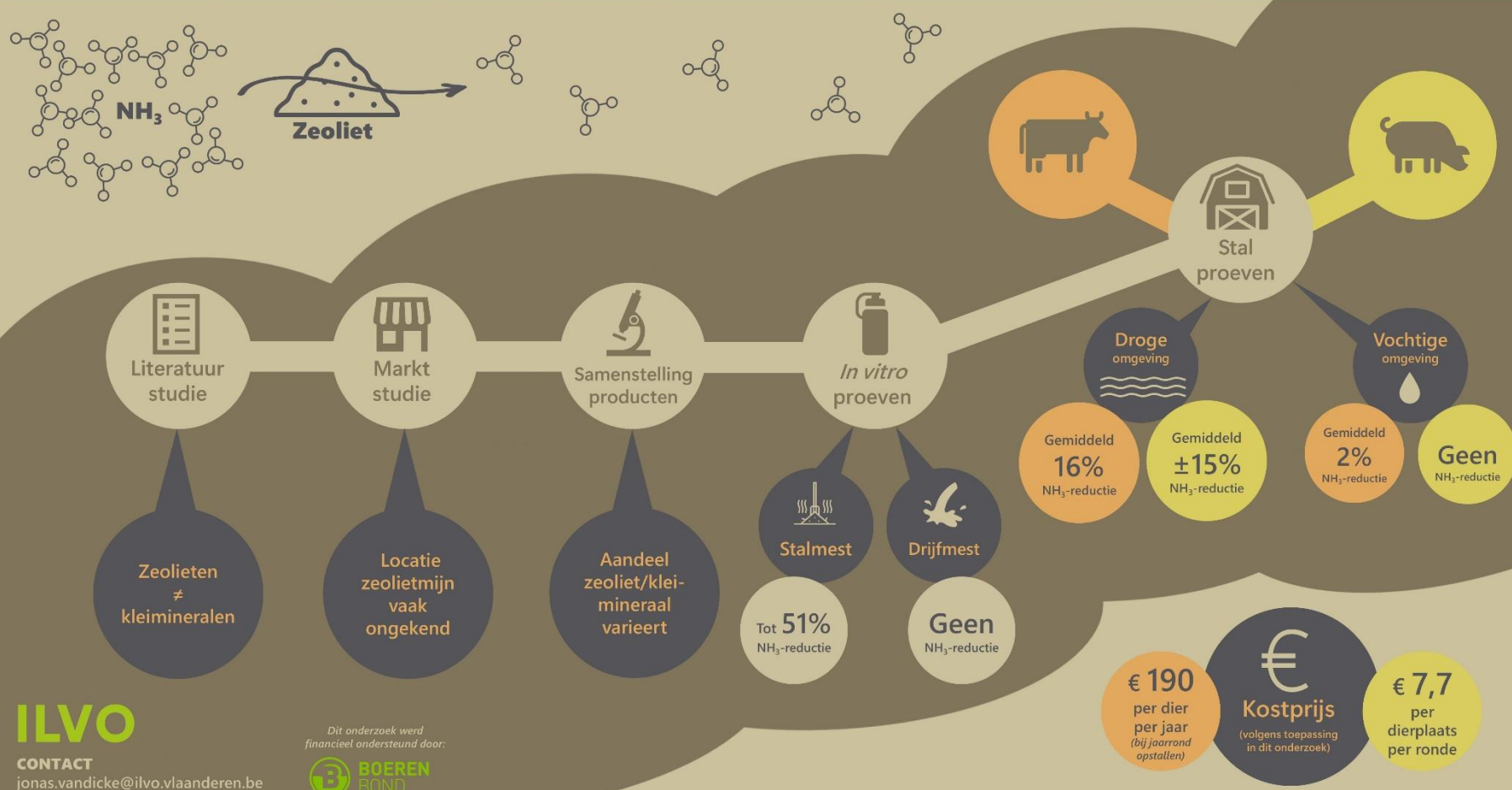
Deze studie onderzocht het potentieel van verschillende zeolietproducten om ammoniakemissies uit verschillende mesttypes te verminderen. Hoewel de literatuur en marktstudie aantoonde dat zeolieten potentieel hebben, **varieerde de effectiviteit sterk in de containerproeven, afhankelijk van het type mest, het zeolietproduct en de toepassing**. De samenstelling van het zeolietproduct, met name de **aanwezigheid van clinoptiloliet en kleimineralen (voornamelijk smectiet)**, lijkt cruciaal voor de effectiviteit.

In praktijkomstandigheden waren de resultaten wisselend. In ingestrooide rundveestallen bleek de **effectiviteit sterk te variëren tussen de twee proefperiodes. Mogelijks is de effectiviteit van de zeolieten afhankelijk van de weersomstandigheden, met name de luchtvochtigheid**. In vleesvarkensstallen werd een numerieke reductie van 15% bereikt met droge toepassing, maar de hoge dosis en kosten maken de economische haalbaarheid twijfelachtig. Algemeen kan gesteld worden dat **zeolieten vermoedelijk een optimale werking vertonen als ze 'hoog en droog' op het mestpakket blijven liggen**. In de praktijk is dit echter moeilijk te waarborgen.

Hoewel zeolieten potentieel hebben als PAS-maatregel voor ammoniakreductie, zijn er belangrijke uitdagingen voor de praktische implementatie. De variërende effectiviteit onder verschillende omstandigheden en de hoge dosissen die nodig zijn, maken dat de huidige toepassing economisch weinig haalbaar lijkt. Toekomstig onderzoek moet zich richten op **mogelijke alternatieve toepassingen, zoals luchtfilters met zeolieten**, en op het vinden van een **balans tussen reductie en praktische haalbaarheid**. In sectoren waar momenteel minder PAS-maatregelen voorhanden zijn, zoals de bio-sector, zou de huidige toepassing van zeolieten mogelijk wel reeds een oplossing kunnen bieden, mits de effectiviteit kan bevestigd worden.

Dit onderzoek heeft zich vooral gericht op ammoniakemissie reductie, maar er is ook behoefte aan verder onderzoek naar de effecten van zeolieten op **andere emissies (CH₄, CO₂, N₂O)**, op **NH₃-emissies na toepassing van zeolietbehandelde mest op het veld**, en de **algehele milieu-impact van hun toepassing in de veehouderij**, zoals het effect op mestkwaliteit en gewasopbrengsten, nitraatuitspoeling of dierenwelzijn. Deze effecten dienen ook opgenomen te worden in een kosten-baten analyse van het gebruik van zeolieten maar maakten geen deel uit van het huidige onderzoek.

Zeolieten: Natuurlijke oplossing voor ammoniakemissies?



1.2 English summary

Zeolites, volcanic minerals capable of adsorbing ammonia (NH_3), are seen by many farmers as an **accessible technique to limit ammonia emissions**. It is a low-threshold measure, easily applicable across various livestock categories, and does not require significant investments. Moreover, farmers believe zeolites may provide additional benefits for animal health and the quality of manure and soil. Renewed attention from agricultural media has strengthened the demand for further research. Therefore, in collaboration with the Boerenbond, a study on zeolites was initiated, primarily focused on their use as a bedding additive in straw-bedded barns for beef cattle. However, other animal species (pigs, goats) and manure types (slurry) were also included in the research, and the composition of different zeolite products and their link to effectiveness were further examined.

The research questions in this study focus on the **effectiveness of zeolites in reducing ammonia emissions from cattle manure, differences between commercial zeolite products, and the applicability of zeolites for other manure types and animal species**. Finally, the most promising zeolite product was tested under practical conditions with cattle and pigs to determine whether it could also reduce ammonia emissions. These results were used to evaluate the practical and economic feasibility of zeolites as an emission-reducing measure in pig and dairy farming.

The first step involved reviewing **existing scientific literature** on zeolites. Worldwide research on the use of zeolites in livestock farming generally shows positive results, not only in reducing ammonia emissions but also in secondary benefits such as improved manure quality, higher crop yields, and enhanced animal health. However, results are not always consistent. A number of studies report no reduction or even an increase in ammonia emissions, without a clear explanation. Furthermore, there is a **lack of comparative studies between different zeolite products, dosages, and manure types** in current literature. This makes it difficult to make concrete recommendations for specific practical conditions, for instance the ideal dose for ammonia reduction in animal barns. Lastly, the literature shows that the **distinction between zeolites and clay minerals** is not always well understood, contributing to variability in results. Zeolites belong to the group of tectosilicates, have a three-dimensional structure, and bind NH_4^+ or NH_3 through exchange with cations present in their pore structure. Clay minerals are a group within the phyllosilicates, have a two-dimensional structure, and bind NH_4^+ or NH_3 due to the charge in the interlayer space between the different layers of the phyllosilicate. The particle size, and thereby the active surface area of the product, can also play a role in its effectiveness.

This study attempts to fill some of these gaps by conducting comparative studies with different zeolite products, in different manure types, with accompanying analyses of the composition of the products.

In a **market study, 28 commercially available zeolite products** were identified. Some producers used the term "zeolites," others referred to "clay minerals," and some products combined zeolites with microorganisms. Eleven products were selected for further research based on market availability, price, method of application, frequency of application, and dosage, as well as prior scientific research.

The **11 selected zeolite products** (renamed as Zeo A to J) were examined for their **mineralogical composition and particle size**. Most products had a particle size ranging from 25 to 80 μm , except for Zeo B with a particle size of 305 μm . In terms of mineralogical composition, the presence of clinoptilolite-heulandite, quartz, muscovite/illite, and smectite/vermiculite/chlorite/"mixed layers"

was common among most products, although the relative proportions of certain minerals varied. Two products significantly deviated: Zeo C contained no clinoptilolite-heulandite but another zeolite (natrolite), and Zeo I contained only clay minerals, with no zeolites.

A **laboratory setup** was developed to quickly **screen the ammonia adsorption capacity** of various zeolite products. Zeo A adsorbed the most ammonia in dry conditions, while its adsorption capacity was about three times lower in humid conditions. This highlights the critical role of moisture in the effectiveness of zeolites. A comparative study of three products under dry conditions showed that Zeo A could adsorb the most ammonia, followed by Zeo E and Zeo F, which have similar compositions, suggesting that particle size might be important for ammonia reduction potential at low dosages. Finally, the total adsorption capacity of Zeo A was determined to be 9.6 mg NH₃ per gram of zeolite product in air from a pig barn, consistent with previous studies.

In **manure containers**, the **effectiveness of seven zeolite products on cattle barn manure, cattle slurry, and goat barn manure** was tested. Zeo A showed the greatest ammonia reduction, up to -51% in cattle barn manure, while Zeo C had no effect, likely due to the absence of the zeolite clinoptilolite in the product. No effect was found in cattle slurry for any of the four tested zeolites, and in barn manure, ammonia emissions were only reduced with an "on-top" treatment, not with mixing. Reduction percentages in goat barn manure were lower than in cattle barn manure, but the adsorption capacity per gram of zeolite was comparable (8.8 and 9.4 mg NH₃/g zeolite, respectively). Effects on methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂) emissions were limited, while the pH and nitrogen content of the manure generally remained unchanged, except for a higher pH in goat barn manure.

The final step was testing **zeolite application under practical conditions**. In a trial with **dairy heifers** in a mechanically ventilated barn, zeolites were spread three times per week at 450g/m². The average ammonia reduction was 9.4%, but there was a large variation between measurement periods, with a 16.3% reduction in the first period and only 2.2% in the second. This variation was likely caused by higher humidity in the second period (October-November 2023), reducing the effectiveness of the zeolites. The daily growth and feed efficiency of the heifers improved numerically by 22.8% and 20.5%, respectively, with zeolite application, but these differences were not statistically significant. Other parameters, such as the NH₄-N content of the manure and pH, varied significantly between pens, but an exact correlation with the zeolite treatment was difficult to determine due to the unknown baseline without zeolites. At the frequency, dosage, and space per animal applied in this study, the cost for a livestock farmer would amount to € 190 per animal per year for year-round housing.

A second animal trial with Zeo A was conducted in a **pig barn**. A daily application of zeolites on the barn floor over 15 weeks consistently resulted in a numerical NH₃ reduction of approximately 15%. Since no cross-over design was implemented in this trial, this could not be statistically confirmed. Additionally, higher mortality rates were observed in the control sections, which negatively impacted emissions per animal space. In this trial, the zeolite dosage was increased as the pigs gained weight, resulting in a total usage of 28.5 kg of zeolite and an associated cost of **€ 7.7 per animal space per round**. Wet application (via 1:1 mixing with water) and application in the manure pit proved to be ineffective and more labour-intensive.

This study explored the potential of various zeolite products to reduce ammonia emissions from different manure types. While the literature and market study indicated that zeolites have potential, their **effectiveness varied greatly depending on the manure type, zeolite product, and application method**. Zeo A was the most effective, while other products, such as Zeo C, did not

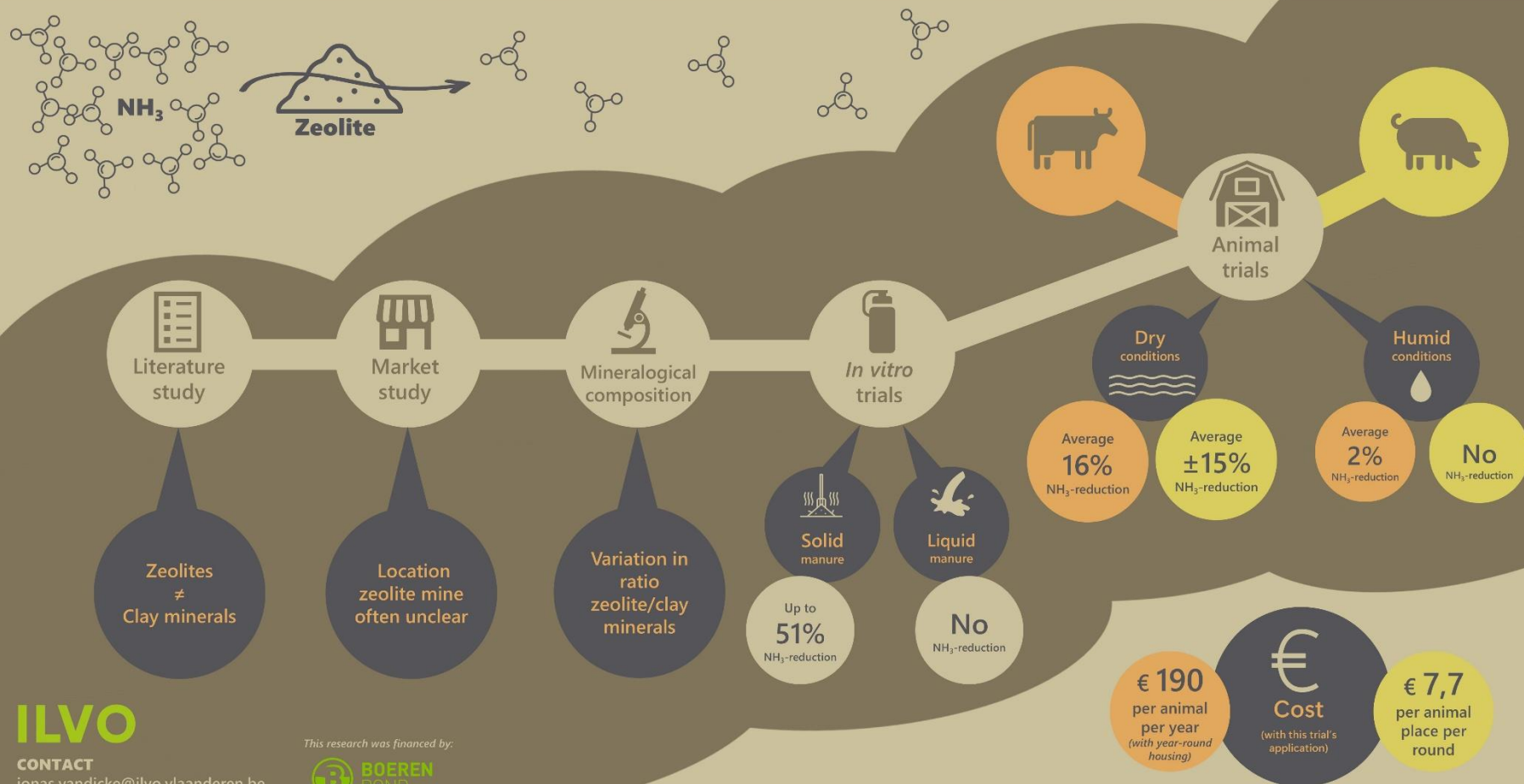
cause significant reductions. The composition of the zeolite product, particularly the **presence of clinoptilolite and smectite**, proved crucial for their effectiveness.

Under practical conditions, the results were mixed. In straw-bedded cattle barns, an average ammonia reduction of 9.4% was achieved, but the **effectiveness was highly dependent on weather conditions**, particularly humidity. In pig barns, a consistent reduction of 15% was achieved with dry application, but the high dosage and costs raise doubts about economic feasibility. In general, **zeolites perform optimally when they remain “high and dry” on the manure surface**, but this is difficult to ensure in practice.

While zeolites have potential as a nitrogen emission reduction measure, there are significant challenges to their practical implementation. The varying effectiveness under different conditions and the high doses required suggest that the current application is economically less feasible. Future research should focus on **alternative applications, such as air filters** with zeolites, and finding a **balance between reduction and practical feasibility**. In sectors with fewer available nitrogen reduction measures, such as the organic sector, the current application of zeolites may already offer a solution.

This research primarily focused on ammonia emission reduction, but further studies are needed to investigate the effects of zeolites on **other emissions** (CH₄, CO₂, N₂O) and the **overall environmental impact of their application in livestock farming**. This includes effects on manure quality and crop yields, nitrate leaching, animal welfare, and more. These aspects should also be included in a cost-benefit analysis of zeolite use but were not part of the current study.

Zeolites: Natural solution for ammonia emissions?



ILVO

CONTACT
jonas.vandicke@ilvo.vlaanderen.be

This research was financed by:



2 ALGEMENE INLEIDING

2.1 PAS-problematiek en wetgeving

Vlaanderen moet zich als Europese lidstaat houden aan de Europese wetgeving omtrent natuurbehoud. Concreet wordt er van iedere lidstaat verwacht dat ze de dieren, planten en omgeving van de Natura 2000 gebieden beschermt en herstelt (Natura 2000 Vlaanderen, 2024). Hoe dat moet gebeuren staat beschreven in de Vogelrichtlijn (Ecopedia, 2024b) en Habitatrichtlijn (Ecopedia, 2024a). Volgens die richtlijnen moeten **Speciale Beschermingszones (SBZ)** afgebakend worden, waar maatregelen moeten genomen worden om de biodiversiteit te beschermen en versterken. In Vlaanderen zijn de vogelrichtlijngebieden (SBZ-V) en habitatrichtlijngebieden (SBZ-H) afgebakend resp. in 1988 en 2002. Eén van de concrete gevolgen van die richtlijnen is dat voor iedere potentiële nieuwe activiteit in de buurt moet afgetoetst worden welke impact die zal hebben op de natuur in die SBZ's. Dit heeft gevolgen voor het al dan niet verlenen van een vergunning voor die activiteit. Ook landbouwactiviteiten moeten die toets doorstaan (Vlaanderen, 2024b).

Eén van de stressoren voor natuurbehoud is **stikstofdepositie**. Een te grote hoeveelheid stikstof zorgt ervoor dat de bodem in natuurgebieden overbemest en verzuurd wordt. Hierdoor gaan algemene planten zoals netels, grassen en bramen overmatig woekeren, en worden zeldzamere soorten weggeconcentreerd (Vlaanderen, 2024a). Concreet gaat het hierbij over ammoniak (NH_3), vooral afkomstig van de landbouw, en stikstofoxiden (NO_x), vooral afkomstig van industrie en transport. Van de totale vermestende emissies in Vlaanderen komt 53% vanuit de landbouw, 30% van transport en 13% uit de industrie (VMM, 2024).

Om aan de natuurdoelstellingen van Europa te voldoen heeft de Vlaamse Regering in 2014 beslist om de **Programmatische Aanpak Stikstof (PAS)** te ontwikkelen. Hierbij werd ingezet op 3 sporen: generieke brongerichte maatregelen, een set gebiedsspecifieke brongerichte maatregelen en een operationeel herstelbeleid. Doorheen de jaren heeft het PAS beleid een aantal wijzigingen ondergaan, tot en met het recentste 'Stikstofakkoord' van 13 november 2023 (Vandaele et al., 2023). Dat Stikstofakkoord bevat onder andere doelstellingen voor een reductie van de ammoniakuitstoot tegen 2030 voor iedere deelsector binnen de landbouw. Die doelstellingen per sector staan opgelijst in Tabel 1. Voor de varkens- en pluimvee-sector gelden de doelstellingen enkel voor stallen die niet ammoniak-emissie arm (AEA) zijn. Voor kleinere sectoren zoals de geitensector zijn er vooralsnog geen specifieke doelstellingen gedefinieerd.

Tabel 1: Doelstellingen voor de reductie van ammoniakemissies in het Stikstofakkoord van de Vlaamse Regering van november 2023 (Vandaele et al., 2023).

Sector	Sectordoelstelling NH_3 -reductie tegen 2030 (% t.o.v. 2015)	Sectordoelstelling NH_3 -reductie tegen 2030 (% t.o.v. 2021)	Doelstelling per individueel bedrijf NH_3 -reductie tegen 2025 (% t.o.v. 2021)
Vleesvee	-15%	/	-5%
Melkvee	-15%	-25%	-5%
Mestkalveren	-20%	-28%	-5%
Varkens	/	-60% (enkel niet-AEA)	/
Pluimvee	/	-60% (enkel niet-AEA)	/

Om aan deze doelstellingen te voldoen moet een veehouder een maatregel toepassen die op de **PAS-lijst** staat (ILVO, 2022). Varkens- en pluimveehouders kunnen ook voor een AEA-stal kiezen (VLM, 2024). Momenteel staat nog geen enkel mestadditief op de PAS-lijst. Nochtans zijn er heel wat types mestadditieven op de markt die mogelijk een NH_3 -reducerend effect hebben. Zeolieten zijn er daar één van.

2.2 Hoe ontstaan ammoniakemissies uit mest?

Ammoniakemissies uit mest ontstaan vanwege de **hydrolyse van ureum** (varkens, rundvee, geiten,...) **of urinezuur** (pluimvee), aanwezig in urine, door de werking van het enzym **urease**, dat aanwezig is in de faeces. Ammoniak wordt dus pas gevormd wanneer urine en faeces met elkaar in aanraking komen. In vloeibare mest (bvb. in de mestput van een varkens- of runderstal) zal er zich een balans vormen tussen het niet-geïoniseerde gasvormige NH_3 en het geïoniseerde vloeibare NH_4^+ . De hoeveelheid aanwezige NH_3 en NH_4^+ in de mest wordt samen ook wel Total Ammonia Nitrogen of TAN genoemd (Mosquera et al., 2017).

De **balans tussen NH_3 en NH_4^+** bepaalt dus voor een groot deel de ammoniakemissies uit een stal. Die balans wordt beïnvloed door verschillende factoren (Hristov et al., 2011). Volgende factoren hebben allen een positieve correlatie met ammoniakemissies:

- Temperatuur
- pH
- Ventilatie

Om ammoniakemissies uit stallen te verminderen zijn er dus ruwweg **4 mogelijke pistes**:

1. Zorgen dat er minder ureum in de mest zit – bvb. door minder eiwit te voeren
2. Zorgen dat ureum en urease niet of minder met elkaar in aanraking komen – bvb. door beweiding, of scheidingssystemen in de stal
3. Zorgen dat er minder vluchtige NH_3 uit de mest vrijkomt – bvb. door temperatuur of pH te verlagen of door gebruik van mestadditieven
4. Zorgen dat er minder NH_3 de stal verlaat – bvb. door luchtwassers

Zeolieten zouden een potentieel interessante piste kunnen zijn binnen categorie 3.

2.3 Zeolieten

Zeolieten zijn **poreuze mineralen** die door hun driedimensionale structuur verschillende moleculen (waaronder stikstofverbindingen) aan zich binden. Zeolieten worden al jaren gebruikt in verschillende toepassingen, o.a. in de petrochemie, als 'detox' product in humane voeding, of als zuiveringsmateriaal in waterzuiveringsinstallaties. Ook in de veehouderij worden zeolieten reeds gebruikt, o.a. in ligboxen, in de mestput, of als strooisel in de stal. De meeste zeolietproducten zijn onbewerkt, wat ze geschikt maakt voor gebruik in de biologische sector. Bij het gebruik van zeolieten worden voordelen geclaimd zoals homogener en kwalitatievere mest, hogere gewasopbrengsten bij toediening van behandelde mest, minder nitraatuitspoeling...

Zeolieten werden ontdekt in 1756 door de Zweedse mineralist Alex Fredrik Crönstedt. Het was ook Crönstedt die voor het eerst de naam 'zeoliet' gebruikte. Hij merkte namelijk dat, als hij het mineraal verhitte nadat het water had opgenomen, er grote hoeveelheden stoom werden geproduceerd. Zo kwam hij bij de naam zeoliet, afkomstig van de Griekse woorden ζέω, "koken", en λίθος, "steen": Kokende steen dus (Cataldo et al., 2021).

Onderzoek naar zeolieten als toepassing in de veehouderij wordt al decennia lang gevoerd (zie o.a. Mumpton & Fishman, 1977), met overwegend positieve resultaten. Zo werden in het verleden al NH_3 -reducties gevonden bij het toepassen van zeolieten als additief in stalmest bij pluimvee (Chen et al., 2018; Kampf & Bohr, 2013; Li et al., 2008) en varkens (Oxbol, 2017). Ook het gebruik van zeolieten als additief in mengmest van melkvee (Lefcourt & Meisinger, 2001) of de vloeibare fractie van varkensmest (Pereira et al., 2020) leidde tot een reductie van de NH_3 -uitstoot. Behandelde mengmest zorgde na toediening op grasland voor minder nitraatuitspoeling (van Mullekom et al., 2019). Toch gaven niet alle studies positieve resultaten: McIlroy et al. (2019) en Van der Stelt et al. (2007) vonden geen effect van de toepassing van een zeoliet op de NH_3 -uitstoot uit rundermengmest. Amon et al., (1997) vonden zelfs een stijging van de NH_3 -concentratie in de stallucht van pluimveestallen bij toepassing van een zeoliet als strooiseladditief.

Zeolieten kunnen ook als voederadditief toegepast worden, met verschillende positieve effecten op de dierpresetaties tot gevolg, maar het effect op de NH_3 -uitstoot uit mest nadien was eerder gering (Dinuccio et al. (2022) - op varkens) of zelfs negatief (Karamanlis et al. (2008) – op pluimvee). De Campeneere et al. (2009) vonden geen effect van een zeoliet als voederadditief op de N-efficiëntie bij melkvee. In Hoofdstuk 3 wordt de beschikbare literatuur rond zeolieten in detail besproken.

2.4 Aanleiding onderzoek & onderzoeksvragen

Het gebruik van zeolieten als strooiseladditief werd bij ILVO in het verleden (2018) reeds onderzocht via *in vitro* onderzoek en mestcontainer testen. Hoewel toen geconcludeerd werd dat zeolieten potentieel kunnen hebben om de ammoniakemissies uit ingestrooide stallen te reduceren, werd deze onderzoekspiste op dat moment afgesloten. Er waren twijfels bij de praktische haalbaarheid, gerelateerd aan de hoge dosis en bijgevolg ook kostprijs, om een significante reductie te behalen.

In 2022 werden zeolieten door vleesveehouders opnieuw aangeduid als een beloftevolle strategie, omdat het een laagdrempelige techniek is die geen dure investeringen vraagt en makkelijk toepasbaar is bij verschillende diercategorieën. Bij de economische afweging moeten volgens vleesveehouders ook mogelijk positieve effecten naar diergezondheid, mest- en bodemkwaliteit in overweging genomen worden. Bovendien leken zeolieten ook meer aandacht te krijgen in de landbouwmedia (Agripress, 2022; Erik Colenbrander, 2019; VILT vzw, 2022), wat de vraag vanuit de sector versterkte. Daarom werd samen met Boerenbond, die financiële ondersteuning boden, beslist om het onderzoek naar zeolieten terug op te starten. In eerste instantie werd vooral gemikt op een toepassing als strooiseladditief bij ingestrooide stallen van vleesvee, maar doorheen het onderzoek werden ook toepassingen bij andere diersoorten of mesttypes onderzocht, en werd ook meer in detail naar de samenstelling van de verschillende zeolietproducten gekeken. Deze onderzoeksresultaten worden weergegeven en besproken in dit rapport.

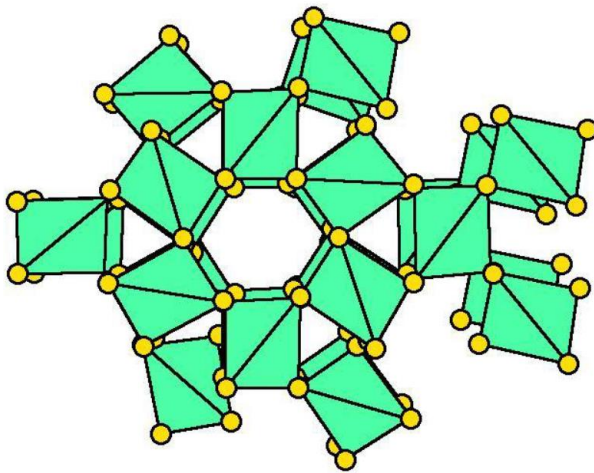
De **onderzoeksvragen** die we in dit rapport trachten te beantwoorden zijn de volgende:

1. Zorgen zeolieten effectief voor een verlaagde NH_3 -uitstoot uit runderstalmest? Bij welke dosis en toepassingswijze worden de hoogste reducties behaald?
2. Is er een verschil in NH_3 -adsorptie tussen verschillende marktbeschikbare zeolietproducten? Indien ja, hoe kan dat verschil verklaard worden?
3. Werken zeolieten ook bij andere mesttypes (mengmest) of mest van andere diersoorten (geiten, varkens)?
4. Hoe goed werken zeolieten in praktijkomstandigheden bij rundvee en varkens? Is het een kostenefficiënte en praktisch toepasbare maatregel?

3 LITERATUURSTUDIE ZEOLIETEN

3.1 Structuur en werking

Zeolieten zijn een groep van meer dan 50 aluminosilicaatmineralen die voornamelijk ontstaan bij vulkanische activiteit. Ze behoren tot de tectosilicaten, samen met onder andere de veldspaten en kwarts. Zeolieten bestaan uit een driedimensionale structuur van onderling verbonden tetraëders, opgebouwd uit aluminium-, silicium- en zuurstofatomen. De kristallijne structuur is opgebouwd uit $[\text{AlO}_4]^{5-}$ en $[\text{SiO}_4]^{4-}$ en is zo geordend dat alle vier de zuurstofatomen aan de hoeken van elke tetraëder worden gedeeld met aangrenzende kristallen. Dit resulteert in een complex open netwerk (Figuur 1) (Dewaele, 2023; Jha & Singh, 2012).



Figuur 1: Voorstelling van de driedimensionale structuur van de tectosilicaten, waar ook zeolieten toe behoren (Dewaele, 2023).



Figuur 2: Een ruwe brok zeoliet (Foto: Tom Hessels)

Deze open structuur heeft een aantal gevolgen. De totale lading of de kristalstructuur moet altijd neutraal zijn. In sommige tetraëders kan een Al de plaats van een Si innemen, wat resulteert in een lokale negatieve lading. Deze kan geneutraliseerd worden door kationen in de holtes van de open structuur van de zeolieten. De holtes in de structuur kunnen grote kationen zoals Ca^{2+} , Na^+ , K^+ en NH_4^+ bevatten. Zeolieten werken dus als een **kationuitwisselaar** (Dewaele, 2023). De CEC (Cation Exchange Capacity ofwel kationuitwisselingscapaciteit) van een zeoliet wordt beïnvloed door de hoeveelheid Al die Si vervangt in de tetraëderstructuur. Met andere woorden, indien er meer Al aanwezig is, zijn meer kationen nodig om de elektrische lading in evenwicht te brengen. Op die manier worden bepaalde kationen, zoals NH_4^+ , geadsorbeerd aan het reactieve oppervlak van de zeolieten.

Natuurlijke zeolieten hebben doorgaans een CEC tussen 2 en 4 milli-equivalenten per gram (meq/g) (Mumpton, 1999). Veel hangt echter af van het type zeoliet. Binnen de zeolieten zijn er namelijk verschillende subgroepen die een samenstelling hebben die varieert binnen dezelfde basisformule: $\text{M}_{2/n} \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, met M = een alkali of alkaline element (bvb. magnesium of natrium), n = de lading van dat element, x = een nummer van 2 tot 10, en y een nummer van 2 tot 7 (Cataldo et al., 2021; Jha & Singh, 2012). De gekendste en meest onderzochte zeoliet voor landbouwtoepassingen is clinoptiloliet, door zijn hoge selectiviteit voor NH_4^+ . Andere types zeolieten zijn o.a. natroliet, chabaziet, heulandiet en philipsiet (Cataldo et al., 2021; Dewaele, 2023).

Ook binnen eenzelfde subgroep van zeolieten kan er nog variatie zijn in samenstelling naar gelang de geologische oorsprong van het zeoliet, vooral in de hoeveelheden Na_2O , K_2O , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 en Fe_2O_3 . Zo zal een zeoliet uit Italië een andere samenstelling en zodoende andere CEC hebben dan een zeoliet uit Argentinië (Ramesh et al., 2011). Daarnaast zullen deze zeolieten ook verschillen in o.a. morfologie, kleur, densiteit, hardheid, partikelgrootte....

Naast natuurlijke zeolieten is het ook mogelijk om zeolietstructuren **synthetisch** te produceren. De afgelopen jaren zijn er zo al meer dan 150 verschillende zeolietstructuren gesynthetiseerd. Deze synthetische zeolieten hebben het voordeel dat de structuur en samenstelling van het bulkproduct veel stabiel en zuiverder is, waardoor de chemisch-fysische eigenschappen beter controleerbaar zijn en de efficiëntie van het product verhoogt. Bovendien wordt er meer en meer ingezet op het produceren van synthetische zeolieten vanuit afvalstromen, om de ecologische impact van de productie te verlagen. Het nadeel is dat deze zeolieten vaak veel duurder zijn dan de natuurlijke variant (Cataldo et al., 2021; Jarosz et al., 2022).

3.2 Toepassingen en herkomst van zeolieten

Voorals sinds de jaren 50 is de toepassing van zeolieten in verschillende sectoren sterk toegenomen. Zeolieten worden gebruikt in de petrochemie (als katalysator voor bepaalde processen), bij de productie van detergents, bij afvalwaterbehandeling, en als dierlijke en humane medische toepassingen (Cataldo et al., 2021; Grand View Research, 2022; Morante-Carballo et al., 2021). Zelfs in de ruimtevaart worden zeolieten onderzocht, meer bepaald als substraat voor landbouw in de ruimte (Kalvachev et al., 2024).

Wereldwijd ligt het verbruik van zeolieten op zo'n **6 miljoen ton per jaar**, verhandeld voor een totale waarde van 13,2 miljard Amerikaanse dollar (Grand View Research, 2022; Zeolite Global, 2024). Verwacht wordt dat de wereldwijde handel in zeolieten de komende jaren zal stijgen, vooral in het segment van de synthetische zeolieten. In economische termen is het segment van de synthetische zeolieten het grootst, met 87,5% van de verhandelde marktwaarde, maar in volume zijn natuurlijke zeolieten het grootst (Grand View Research, 2022).

Natuurlijke zeolieten worden vandaag overal ter wereld ontgonnen, waaronder in **China, de VS, Rusland, Japan, Italië, Turkije en Slowakije**. Hoeveel zeolieten er wereldwijd beschikbaar zijn is moeilijk te achterhalen, maar volgens de website zeoliteglobal.com zou er wereldwijd 1,5 miljard ton zeoliet in de ondergrond zitten, waarvan er vandaag al 150 miljoen ton gelokaliseerd is. Ook het wetenschappelijk onderzoek naar zeolieten gebeurt op een globaal niveau, met de VS, Turkije en China als landen met het hoogste aantal papers over zeolieten (Morante-Carballo et al., 2021).

3.3 NH_3 -adsorptie door clinoptiloliet

Zoals beschreven in hoofdstuk 3.1 zijn zeolieten in staat om bepaalde moleculen te binden aan hun oppervlak (adsorptie). Voor ieder type zeoliet zal de selectiviteit voor de binding van bepaalde moleculen anders zijn. Voor clinoptiloliet is dat in de volgorde $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Clinoptiloliet is dus een uitstekende kandidaat-zeoliet om NH_4^+ (in oplossing) of NH_3 (gasvormig) te binden. Die binding gebeurt voor beide moleculen door een combinatie van elektrostatische aantrekking, chemisorptie en ion-uitwisseling (Dewaele, 2023).

Verschillende onderzoekers hebben de adsorptiecapaciteit van clinoptiloliet bepaald in water. In Tabel 2 wordt een overzicht gegeven van de resulterende NH_4^+ -adsorptiecapaciteiten. Over alle

onderzoeken heen ligt de range van adsorptiecapaciteit door zeolieten tussen 5,1 en 26,9 mg NH₄⁺-N per g zeoliet.

Tabel 2: Overzicht van de literatuur waarin de adsorptiecapaciteit van een clinoptiloliet werd onderzocht.

Referentie	Adsorptiecapaciteit (mg NH ₄ ⁺ / g zeoliet)
Bernal & Lopez-Real (1993) *	10,5 – 19,6
Wang et al. (2012)	7,51 (ruwe zeoliet, partikelgrootte 2 - 4mm) 23,68 (fijne zeoliet, partikelgrootte 1 - 1,5 mm)
Waldrip et al. (2015)	5,1 – 17,5
Wasielewski et al. (2021)	19,7 – 20,7
Liu et al. (2022)	26,9

*: Bernal & Lopez-Real (1993) hebben in hetzelfde onderzoek ook de adsorptiecapaciteit voor NH₃ bepaald. Die bedroeg 7,609 – 17,220 mg NH₃.

De adsorptie van NH₄⁺ door clinoptiloliet wordt beïnvloed door een aantal factoren. Zo zal een hogere pH zorgen voor een sterkere adsorptie. Dit geldt zowel voor de pH van de zeolieten zelf (Waldrip et al., 2015) als van de omgeving (Kithome et al., 1999). Ook de concentratie NH₃ (in de lucht) of NH₄⁺ (in de vloeistof) beïnvloedt de adsorptiesnelheid van zeolieten, zo lang de maximale capaciteit niet bereikt is (Liu et al., 2022; Wasielewski et al., 2021). Tot slot speelt ook de temperatuur een rol. In het onderzoek van Wasielewski et al. (2018 & 2021) verliep NH₄⁺ adsorptie uit afvalwater het beste bij hogere temperaturen (34 °C). In het onderzoek van Van der Stelt et al. (2007) was er echter enkel een significant NH₃-reducerend effect te zien van een product met zeolieten en micro-organismen in mengmest bij lagere temperaturen (4°C). De adsorptie van NH₄⁺ door zeolieten is een exotherm proces, waarbij warmte afgegeven wordt aan de omgeving (Wasielewski et al., 2018). Ook het evenwicht tussen vloeibare NH₄⁺ en gasvormige NH₃ is afhankelijk van de temperatuur, waarbij hogere temperaturen zorgen voor meer NH₃. Dat al deze processen tegelijk plaatsvinden zorgt ervoor dat het effect van omgevingstemperatuur op de adsorptie door zeolieten niet eenduidig is, en deels afhangt van de matrix.

3.4 Zeolieten VS kleimineralen

In de hierboven besproken punten hebben we het telkens over ‘zeolieten’, met als belangrijkste ondersoort clinoptiloliet. Echter, in veel onderzoekspapers en op de sites van veel producenten van zeolietproducten wordt ook gesproken over ‘kleimineralen’, of wordt gezegd dat zeolieten een vorm van kleimineralen zijn. Volgens de terminologie van de mineralogie is dit niet correct (Dewaele, 2023).

Zowel zeolieten als kleimineralen zijn in staat om NH₄⁺ en NH₃ te adsorberen, maar het zijn niet dezelfde moleculen. **Zeolieten** behoren tot de tectosilicaten, hebben een driedimensionale structuur, en binden NH₄⁺ door uitwisseling met de aanwezige kationen in de poriestructuur. **Kleimineralen** zijn een groep binnen de fyllosilicaten, hebben een tweedimensionale structuur, en binden NH₄⁺ door de lading in de tussenlaag tussen de verschillende lagen van het fyllosilicaat.

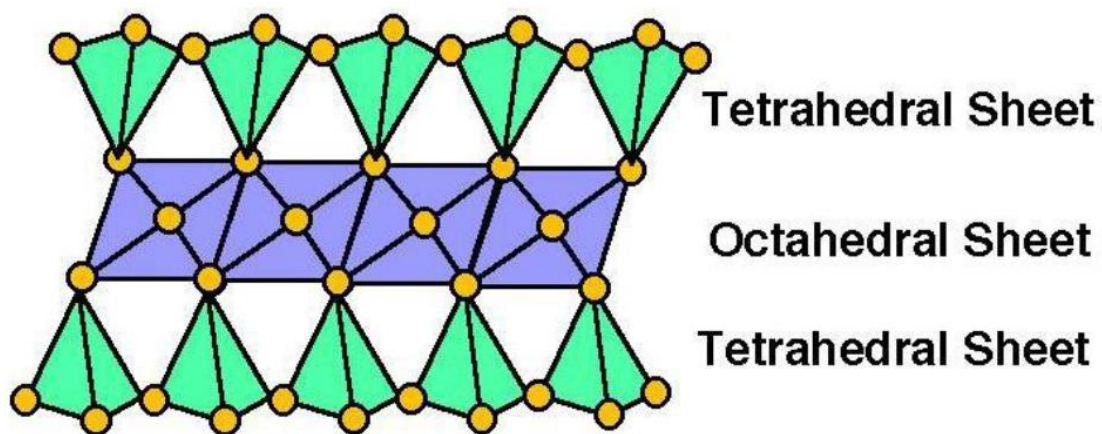
Binnen de silicaten (mineralen met als gemeenschappelijke basiscomponent SiO₄ tetraëders) zijn er namelijk een aantal subklassen, waaronder de fyllosilicaten, ofwel ‘bladsilicaten’, en de tectosilicaten. Zeolieten behoren tot de tectosilicaten, terwijl kleimineralen een groep zijn binnen de fyllosilicaten. Voorbeelden van kleimineralen zijn kaolinit, illiet en smectiet. Deze fyllosilicaten bestaan uit lagen opgebouwd uit aan elkaar gebonden SiO₄-tetraëders en aan elkaar gebonden

octaëders van $\text{Mg}(\text{OH})_6$ of $\text{Al}(\text{OH})_6$ (Figuur 3). De fyllosilicaten maken dus een tweedimensionaal netwerk van lagen van SiO_4 -tetraëders, terwijl de tectosilicaten een driedimensionaal netwerk vormen.

Ook fyllosilicaten zijn in staat om NH_4^+ of NH_3 te binden. Op de fyllosilicaten zit een lading die de som is van de totale lading gevormd door chemische verdeling van de elementen in de fyllosilicaten (permanente lading) en een lading gevormd door de interactie van de kristalvlakken van fyllosilicaten met de oplossing rond deze mineralen (pH induced charge). Om deze resulterende lading te neutraliseren worden in de tussenlaag kationen aangetrokken, zoals NH_4^+ . Afhankelijk van de sterkte van deze lading blijft dit kation gevangen of kan het makkelijk uitgewisseld worden. Er zijn in deze tussenlaag altijd een aantal protonen aanwezig, waarbij ook gasvormige NH_3 kan worden geadsorbeerd door een omzetting naar NH_4^+ .

Natuurlijk gedolven zeolieten zijn nooit 100% zuiver. Ze bevatten vaak ook kwarts, veldspaten,... en kleimineralen. Een product dat verkocht wordt als 'natuurlijk zeoliet' zal dus vaak zowel zeolieten als kleimineralen bevatten. Dit geldt ook voor de producten die in dit onderzoek gebruikt werden (zie Hoofdstuk 5).

Om verwarring te vermijden zal in het verder verloop van dit rapport telkens het woord '**zeoliet**' of '**zeolietproduct**' gebruikt worden. Het is echter belangrijk om hierbij in het achterhoofd te houden dat het nooit om een zuiver zeoliet of clinoptiloliet gaat, maar vaak een mengeling is van zeoliet met andere silicaten, zoals kleimineralen.



Figuur 3: Structuur van de fyllosilicaten in de typerende lagen (Dewaele, 2023).

3.5 Toepassingen van zeolieten in de veehouderij

De voorbije decennia is er al heel wat onderzoek gevoerd naar de toepassing van zeolieten in de veehouderij. De onderzoeksvragen varieerden: Vaak was de insteek om een effect op NH_3 -concentraties in de stallucht te onderzoeken, zoals ook in ons onderzoek het geval was, maar evengoed werd er gezocht naar manieren om de stalhygiëne te verbeteren, om de groei en gezondheid van dieren te versterken, of om andere emissies (bvb. CH_4 , CO_2 ,...) te reduceren.

In 3.5.1 focussen we op het onderzoek dat mikte op een reductie van de ammoniakemissies in de stallucht. In 3.5.2 kijken we ook naar andere onderzoeksvragen en toepassingen van zeolieten in de veehouderij of bredere landbouwsector.

3.5.1 Ammoniakreductie door zeolieten in veehouderij

In **Tabel 3** wordt een overzicht weergegeven van de literatuur die zeolieten als toepassing heeft onderzocht in de veehouderij met het oog op NH₃-reductie. Hierin wordt informatie weergegeven over het gebruikte product, de diersoort en het type mest waarin de zeoliet werd onderzocht, de proefopstelling, en de behaalde resultaten. Gezien ieder onderzoek gebruik maakte van een andere testopstelling, worden er in de overzichtstabel enerzijds een kleur toegekend aan het behaalde resultaat (groen = NH₃-reductie, lichtgeel = geen significante reductie, rood = hogere NH₃-emissies), en aanvullend worden in de laatste kolom meer concrete cijfers en extra info over de proefopzet meegegeven.

Opvallend is dat in veel van deze papers een verschillende terminologie wordt gebruikt voor het toegepaste product, naar analogie met wat reeds beschreven stond in 3.4. In de meeste papers wordt gesproken over een 'natural zeolite', vaak meer gespecificeerd als een clinoptiloliet, terwijl in andere specifiek wordt gesproken over 'clay minerals'. In Opaliński et al. (2015) wordt bijvoorbeeld met specifieke fyllosilicaten gewerkt, nl. halloysiet, bentoniet en vermiculiet. Echter, in een aantal papers wordt in de introductie vermeld dat 'zeolieten een kleimineraal' zijn. Hieruit blijkt opnieuw dat de opdeling tussen zeolieten (tectosilicaten) en kleimineralen (fyllosilicaten) niet altijd duidelijk is.

In totaal werden 27 studies gevonden waar zeolieten werden toegepast met het oog op ammoniakreductie. Het merendeel van het onderzoek werd uitgevoerd bij pluimvee (9) of rundvee (13). Slechts een aantal onderzoeken werden uitgevoerd bij varkens (3) of schapen (1), geen enkele bij geiten. In 13 van de 26 onderzoeken werden zeolieten toegepast als strooiseladditief of als additief op stalmest, 9 keer in mengmest, en 5 keer als voederadditief. In 2 onderzoeken ging het om een luchtfilter opgebouwd uit zeolieten.

Naast de variatie in diersoort en mesttype, was er ook veel variatie in de gebruikte proefopzetten. Soms werd gewerkt in praktijkstallen en werd de stallucht uitgemeten, al dan niet continue of op specifieke tijdstippen; Soms werd in kleinere *in vitro* containers gewerkt, met volumes van 1 tot 1000 liter. Ook het type zeoliet en de dosis die werd toegepast verschilde van proef tot proef. Slechts in 11 van de 26 onderzoeken werd een specifieke (merk)naam meegegeven van het toegepaste zeoliet. Deze variatie in proefopzetten maakt het moeilijk om éénduidige conclusies te trekken uit de literatuurstudie. Toch zijn er een aantal algemene trends duidelijk.

Zo zorgt een toepassing van zeolieten als **strooiseladditief** bij **pluimvee** algemeen voor een NH₃-reducerend effect (Chen et al., 2018; Gumus, 2019; Karamanlis et al., 2008; Li et al., 2008; Nuernberg et al., 2016; Pereira et al., 2019). Enkel bij Amon et al. (1997) werd een verhoogde NH₃-concentratie in de stallucht gevonden. De toepassing als **voederadditief** bij **pluimvee** is minder éénduidig; Kampf & Bohr (2013) vonden een reductie van 17% NH₃ in stallucht, terwijl Schneider et al. (2016) slechts een NH₃-reductie vonden bij 1 van de 3 onderzochte groepen. Karamanlis et al. (2008) vonden zelfs een numerieke stijging van de NH₃-concentratie in de stallucht bij toepassing van zeolieten als voederadditief (+14%, niet significant). In datzelfde onderzoek werd wel een numerieke NH₃-reductie gevonden bij gebruik van zeolieten als strooiseladditief (-13%, niet significant). Een combinatie van zeolieten als voeder- en strooiseladditief gaf hierbij geen bijkomende NH₃-reductie (-8%).

Bij **varkens** zorgt het gebruik van zeolieten ook voor een overwegend positieve resultaten: Zowel bij de toepassing als additief in de vloeibare mestfractie, (Oxbol, 2017; Pereira et al., 2020), en als

toepassing als voederadditief (Dinuccio et al., 2022) werden NH₃-reducties gevonden in de stal- of mestemissies van 25 tot 37%.

Voor **rundvee** werden zeolieten meestal onderzocht als additief in **mengmest**. Hierbij werd bijna altijd gewerkt in mestcontainers, met verschillende volumes, van 1 tot 1000 liter. Resultaten waren overwegend positief, met NH₃-emissie reducties van 21 tot 95% t.o.v. controle, afhankelijk van de dosis en de lengte van de studie (Jørgensen, 2022; Lefcourt & Meisinger, 2001; Owusu-Twum et al., 2024; Wheeler et al., 2011). In het onderzoek van Aavik (2020) viel de emissie van NH₃ zelfs volledig stil in de eerste 12 uur na het begin van de metingen bij toepassing van 20 mg zeolieten/m³ mest. Toch waren niet alle resultaten positief. Zo vond Van der Stelt et al. (2007) geen significante reductie van de NH₃-emissies door toepassing van Euro Mest-Mix (kleimineralen, o.a. bentoniet) in rundermengmest, enkel een numerieke reductie van 20% als de mest een temperatuur had van 4°C en niet gemixt werd. McIlroy et al. (2019) vond ook geen significante reductie door zeolieten bij toepassing in rundermengmest gemeten in respiratiekamers (zonder aanwezigheid van dieren), terwijl in datzelfde onderzoek wel een significante reductie gevonden werd door toepassing van alum (-76%). Deru et al. (2023) tenslotte vonden geen NH₃-reductie door toepassing van zeolieten op de dikke fractie van rundermest, deels door zeer variabele emissiemetingen.

Op **stalmest** bij **rundvee** zijn er in het verleden al 3 onderzoeken uitgevoerd met wisselende resultaten. Waldrip et al. (2015) onderzochten verschillende dosissen zeolieten op runderstalmest in plastic containers van 2,5L. Zij vonden de sterkste NH₃-reductie (-42%) bij een dosis van 10 g/kg mest. Opvallend is dat een hogere dosis (50 g/kg mest) niet zorgde voor een sterkere reductie (-18%). Myers et al. (2024) vonden geen significante NH₃-reductie bij een toepassing van zeoliet met twee verschillende korrelgrootte (30 en 400µm) op een mengsel van urine, faeces en grond. Shah et al. (2018) vonden in hun onderzoek met meetdeksels op het behandeld strooisel in een praktijkstal NH₃-reducties tot 85%. Opvallend in dit onderzoek is dat ook lavameel en lokale zandgrond voor zeer sterke reducties van de NH₃-emissies zorgden (resp. 83% en 84%). De auteurs vermoeden dat de lage pH van de grond (4,9) ook een effect heeft gehad.

Het doctoraatsonderzoek van Shah (2013) werd in de landbouwsector al een aantal keer aangehaald als voorbeeld dat 'zeolieten in de veehouderij voor reducties tot 80% kunnen zorgen' (zie o.a. VILT vzw (2022)). We moeten hier echter een aantal kanttekeningen bij plaatsen. Ten eerste werd in dit onderzoek enkel in het ingestrooid gedeelte van de stal gemeten, niet boven de roostervloer, waar het grootste deel van de NH₃-emissies in een stal uit voortkomen. Bovendien werd met meetdeksels gemeten, i.p.v. de volledige stallucht te samplen. Deze metingen kunnen dus niet herrekend worden naar een NH₃-reductie op stalniveau, wat wel nodig is om als PAS-maatregel in aanmerking te komen. Daarnaast wijst het sterk reducerend effect van de andere onderzochte producten (lavameel en zandgrond) erop dat er mogelijk andere effecten meespeelden naast NH₃-adsorptie. Tot slot gaat het in dit onderzoek om slechts één behandelperiode met één groep dieren per behandeling. De leeftijd van de dieren verschilde ook tussen de groepen, waarbij de controlegroep gemiddeld 13 maanden oud was, terwijl de groep met zeolietbehandeling gemiddeld 17 maanden oud was. Het werk van Shah (2013) heeft wetenschappelijke waarde, maar levert niet voldoende bewijs om te stellen dat zeolieten op stalniveau tot een reductie van 80% zouden kunnen leiden.

Ook een toepassing op stalmest bij **schapen** werd reeds onderzocht: Kahraman et al. (2021) vonden een reductie van 26% van de NH₃-concentratie in de stallucht van een shelter-schapenverblijf door toepassing van zeolieten.

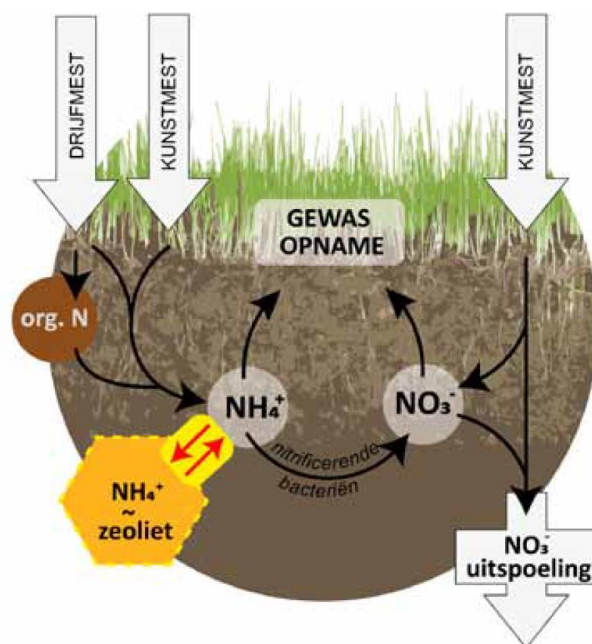
Tot slot werden ook twee toepassingen van zeolieten als **stalluchtfilter** onderzocht. Opaliński et al. (2015) onderzochten de werking van 3 aluminosilicaten (geen clinoptiloliet!) om 24u lang stallucht van pluimvee te filteren. De resultaten waren positief, met een maximale NH_3 -reductie van 81% voor actieve halloysiet en een geurreductie van maximaal -84% bij geroosterde bentoniet. De Haro Martí et al. (2020) ontwikkelden een zeoliet (clinoptiloliet) luchtfilter om de lucht van een mestopslag op een praktijk melkveebedrijf te filteren. Na 3 dagen werd 92% van de uitgaande NH_3 uit de stallucht gefilterd. Na 59 dagen werd nog steeds 42% van de NH_3 uitgefilterd.

Algemeen kunnen we stellen dat de onderzoeksresultaten voor de toepassing van zeolieten als mest-additief in de veehouderij overwegend positief zijn. Toch zijn er ook een aantal onderzoeken te vinden waar zeolieten geen NH_3 -reducerend effect hadden, of waar de NH_3 -emissies zelfs stegen. Bovendien zorgt de verscheidenheid in proefopzetten, zeolietproducten, dosissen, en mesttypes ervoor dat vergelijkingen maken tussen deze studies moeilijk is.

3.5.2 Andere toepassingen van zeolieten in de landbouwsector

Naast een reductie van de NH_3 -emissies uit mest worden nog heel wat andere voordelen en toepassingen van zeolieten in de landbouwsector onderzocht (Cataldo et al., 2021; Jarosz et al., 2022).

Doordat zeolieten bij **toepassing op mest** NH_3 (of NH_4^+) vasthouden, zou het stikstofgehalte van de behandelde mest verhogen. In een proef van Lefcourt & Meisinger (2001) met runderdrijfmest in mestcontainers bleek dat na 96u 15% van de totale initiële stikstofinhoud was vervlogen als NH_3 . Als zeolieten hier een aandeel van kunnen vasthouden, verhoogt het totale stikstofgehalte van de mest. Bovendien zouden zeolieten zorgen voor een vertraagde vrijstelling van de stikstof bij toediening op het veld. Dit kan een aantal voordelen opleveren; Het gewas neemt de stikstof meer gespreid in de tijd op, waardoor de opbrengst van het gewas stijgt; Er komt minder snel stikstof vrij in de bodem, waardoor de omzetting van NH_4^+ naar nitraat trager verloopt en er minder kans is op nitraatuitspoeling (zie Figuur 4). Finaal zouden ook de emissies van NH_3 en N_2O uit de bodem dalen.



Figuur 4: Schematische voorstelling van het nitrificatieproces in de bodem en de rol die zeolieten daarin kunnen spelen. Uit van Mullekom et al. (2019).

In een aantal experimenten zijn deze claims ook onderzoeksmatig vastgesteld. Zo vonden onderzoekers van Groeikracht BV, een Nederlands adviesbureau dat in opdracht werkte van een zeolietproducent (FCSI), dat de **opbrengst van grasland** gelijk was tussen stroken waar een standaard bemesting van mengmest en vloeibare kunstmest werd toegepast en stroken waar zeolieten (ActiveNS) in de mengmest gecombineerd werden met een 20% lagere kunstmestgift. Het stikstofgehalte van de behandelde mengmest was ook numeriek hoger dan van de niet-behandelde mest, maar het is onduidelijk of dit door de binding van ammoniak kwam of door het stikstofgehalte van het additief zelf (Groeikracht B.V., 2020). Ook Shah et al. (2018) vonden een hogere N-opname door maïs en grasland en een hogere opbrengst als de mest behandeld was met zeolieten.

De **uitstoot van broeikasgassen (CO₂, CH₄, N₂O)** werd ook meegenomen in een aantal onderzoeken. CH₄-emissies waren gereduceerd met 26 tot 50% door toepassing van verschillende dosissen zeolieten tijdens het composteerproces van pluimveemest in Chen et al. (2018), maar bleven onveranderd door toepassing van zeolieten op pluimveestrooisel (Pereira et al., 2019) en in rundermengmest (Owusu-Twum et al., 2024). N₂O-emissies werden met 25 tot 63% gereduceerd door behandeling met zeolieten in pluimveecompost (Chen et al., 2018) en met 34% in pluimveestrooisel (Pereira et al., 2019), maar stegen net in de dikke fractie van rundermengmest (Deru et al., 2023) (geen exact cijfer beschikbaar) of bleven onveranderd in een mengsel van runderfaeces, urine en grond (Myers et al., 2024). De invloed van zeolieten op CO₂-emissies is variabel: In voorgaand onderzoek werd een reductie waargenomen in rundermengmest (Wheeler et al., 2011), een stijging uit pluimveecompost (Chen et al., 2018), en geen significant effect in de stallucht van een pluimveestal (Pereira et al., 2019) of een mengsel van runderfaeces, urine en grond (Myers et al., 2024).

Zaman & Nguyen (2010) en Ali et al. (2022) vonden dat de rechtstreekse toepassing van zeolieten op de bodem tijdens mesttoediening (resp. urine van runderen en kunstmest) zorgde voor reducties in de **bodememissies** van N₂O met 11% (Zaman & Nguyen, 2010) en NH₃, CH₄ en CO₂ met resp. 61%, 47% en 12% (Ali et al., 2022). In het onderzoek van Ali et al. (2022) werd ook een stijging van de elektrische geleidbaarheid (EC), beschikbare fosfor (P) en totale stikstof (N) van bodemstalen waargenomen door zeolietbehandeling.

Wat betreft **nitraatuitspoeling** zijn de resultaten niet éénduidig: van Mullekom et al. (2019) vonden in een éénjarige proef dat het toepassen van zeolieten op een perceel grasland zorgde voor een 70-80% lager nitraatgehalte in uitspoelend water, zowel bij inmengen in mengmest als bij oppervlakkig strooien van de zeolieten rechtstreeks op het land. Echter, in een tweejarig vervolgonderzoek van dezelfde onderzoeksgroep werd net een stijging van het nitraatgehalte gevonden van gemiddeld 52% (de Boer et al., 2022). De onderzoekers vonden zelf geen verklaring voor deze tegenstrijdige resultaten.

Tot slot zijn zeolieten ook gebruikt om in **stikstofgevoelige natuurgebieden** het ammoniumgehalte in de bodem te doen dalen (van Doorn et al., 2021). In verschillende van nature kalkarme bodemtypes werden tot 86% lagere NH₄⁺-gehaltes gevonden door de toepassing van de zeolieten actionine en optizec. Gezien er geen toename van de nitraatgehaltes werd waargenomen, gaan de auteurs ervan uit dat die daling te wijten is aan een binding van het ammonium aan de zeolieten, en niet aan een nitrificatieproces.

Naast deze voordelen van zeolieten als strooiseladditief, worden nog tal van andere voordelen gelinkt aan de toepassing van zeolieten als **voederadditief**. Zo zouden zeolieten de groei van dieren kunnen versnellen, zoals aangetoond bij pluimvee door Karamanlis et al. (2008). Bij rundvee vonden Frizzarini, Campolina, et al. (2024) en Frizzarini, Monteiro, et al. (2024) dat het voeren

van een synthetisch zeoliet leidde tot beter calcium metabolisme en een hogere melkproductie (+5,8% t.o.v. controle) bij een lagere drogestofopname (DSO) (-16% t.o.v. controle). Ook Myers et al. (2024) vonden bij varzen een beter calcium metabolisme (lagere urinaire excretie van calcium) door het voeren van een natuurlijk zeoliet, zonder invloed op DSO of totale urineproductie. Frizzarini, Campolina, et al. (2024) vonden daarnaast ook een hoger aandeel immunoglobine G (IgG) in het colostrum. Zeolieten voeren zou ook dus de immuniteit van de dieren versterken, mits de juiste dosis wordt toegepast; Sadeghi & Shawrang (2008) vonden een lagere kans op diarree bij kalveren die 1g clinoptiloliet per kg lichaamsgewicht per dag kregen, maar een hogere kans bij hogere dosissen tot 2g per dag. Te hoge dosissen zeolieten in het voer zouden kunnen leiden tot zink-deficiënties, zoals aangetoond door Schlattl et al. (2023), met mogelijke verlaagde immuniteit tot gevolg.

3.6 Conclusies

Onderzoek naar toepassingen van zeolieten in de veehouderij gebeurt wereldwijd al jaren. De resultaten zijn overwegend positief, niet alleen op vlak van NH_3 -reductie uit de stallucht, maar ook voor 'secundaire' voordelen zoals betere mestkwaliteit, betere gewasopbrengsten na toediening van zeoliet-behandelde mest, betere groei en immuniteit voor dieren. Toch zijn er ook een aantal kanttekeningen te maken.

Ten eerste zijn de **onderzoekresultaten niet altijd positief**. In sommige gevallen wordt geen reductie of zelfs een verhoging van de NH_3 -concentraties gevonden. Vaak kunnen de auteurs hier geen éénduidige verklaring voor geven.

Ten tweede is duidelijk dat ook bij de auteurs van deze onderzoekspapers **niet altijd duidelijk is wat het verschil is tussen zeolieten en kleimineralen** (zie Hoofdstuk 3.4 + kader in 3.5.1). Wij vermoeden dat het verschil in werking tussen zeolieten en kleimineralen en de precieze samenstelling van de toegepaste 'zeoliet' producten een mogelijke verklaring kan zijn voor de soms uiteenlopende resultaten. In de literatuur is tot nog toe weinig te vinden over de verschillende NH_3 -adsorptie door verschillende zeolietproducten. Waldrip et al. (2015) en Wasielewski et al. (2018) onderzochten wel verschillende zeolietproducten in dezelfde proefopzet, maar de onderzoeksvraag lag daar bij de maximale NH_4^+ -adsorptie van zeolieten in oplossing. Dit is mogelijk niet representatief voor de werking van deze producten als strooisel- of mestadditief in praktijkomstandigheden.

Ten derde is er in de huidige literatuur wel een grote verscheidenheid aan proefopzetten, zeolietproducten, dosissen, en mesttypes onderzocht, maar zelden wordt een **vergelijkende studie opgezet tussen deze verschillende factoren**. Dat maakt het moeilijk om op basis van deze studies antwoord te geven op vragen die voortkomen uit specifieke praktijkomstandigheden, bvb. Wat is de ideale dosis van een zeolietproduct in een toepassing als strooiseladditief bij varkens om minstens 15% NH_3 te reduceren? Om op deze vraag antwoord te geven is een vergelijkende studie nodig van verschillende zeolietproducten in verschillende dosissen met deze toepassing.

Deze informatie ontbreekt momenteel nog in de internationale literatuur. In dit rapport gaan we pogen een aantal hiaten in de literatuur op te vullen op basis van de onderzoeksvragen zoals gesteld in 2.4.

Tabel 3: Overzichtstabel van de beschikbare literatuur over het gebruik van zeolieten als ammoniakreducerend product in de veehouderij.

diersoort	Referentie	peer-reviewed?	Productnaam?	Origine zeoliet	zeoliet/ kleimineraal?	diersoort	Toepassing			Meetopstelling	Resultaten	
							voeder	meng-mest	strooisel / stalmest		effect op NH ₃ ? (*)	Cijfers en extra info
Varkens	Oxbol, 2017	Nee	ActiveNS	?	kleimineraal	Varkens		x		Stallucht	-	34-37% reductie van NH ₃ in stallucht
	Pereira et al., 2020	Ja	Zeolita Natural	Turkije	Zeoliet (clinoptiloliet)	Varkens		x		mestcontainers met vloeibare fractie varkensmest	-	30% minder NH ₃ -uitstoot bij dosis 2,5% - geen additief effect met biochar
	Dinuccio et al., 2022	Ja	ZeoCem (ZeoBedding?)	Slowakije	zeoliet (maar met elektrische binding) (87,5% clinoptiloliet + 10% plagioclase + 4% illiet)	varkens	x			stallucht + mestcontainers (5L)	- (0)	25% reductie in stallucht, geen reductie in mestopslag
Schapen	Kahraman et al., 2021	Ja	?	?(Turkije?)	Zeoliet (clinoptiloliet)	Schapen			x	stallucht in tent-shelter	-	-26% NH ₃ , iets hogere melkproductie, lager celgetal, lager vochtgehalte in stallucht, geen invloed op melksamenstelling
Rundvee	Waldrip et al., 2015	Ja	4 verschillende zonder product-namen	VS	zeoliet (clinoptiloliet)	Rundvee			x	stalmest in plastic dozen	-	18-42% reductie afhankelijk van dosis, met 1% dosis beste resultaat
	Lefcourt & Meisinger, 2001	Ja	?	?	Zeoliet	Rundvee		x		mestcontainers (1L)	--	50% reductie NH ₃ -uitstoot bij 6,25% zeoliet - vergelijking met aluin

Rundvee	Van der Stelt et al. (2007)	Ja	Euro Mest-Mix	?	Kleimineralen (bentoniet) + micro-organisme (niet gekend welke)	Rundvee		x		mestcontainers (?)	0	Geen significant effect door zeoliet, maar wel tot 20% reductie bij mest van 4°C zonder mixen - hoe warmer, hoe meer NH ₃ -uitstoot, maar hoe kouder, hoe meer effect de producten hadden
	Wheeler et al., 2011	Ja	?	?	Zeoliet (clinoptiloliet - K-Ca-Na aluminosilicaat)	Rundvee		x		containers (2L)	--	20% reductie na 3 dagen, 95% na 3 dagen; CO ₂ -reductie 50%
	Shah, 2013; Shah et al., 2018	Ja	Zeofarm Stable (of Feed)	Slowakije	Zeoliet	Rundvee			x	Stalmest (in respiratiekamers + in stal + op veld) - gemengd in strooisel	--	85% reductie van NH ₃ -emissies uit stalmest met deksels + 87% in stallucht + 87% op grasland (maar gewone aarde had ook sterk effect)
	McIlroy et al., 2019	Ja	ZeoBedding	Slowakije	Zeoliet	Rundvee		x		mest in respiratiekamers	0	Geen effect van zeoliet op NH ₃ -emissies (wel van alum: -76%)
	Aavik, 2020	Nee	Nova Optimizer	?	'speciale mineralen met anion-kation binding'	Rundvee		x		1m ³ containers mengmest	--	dosis 20mg / m ³ zorgde voor 0 uitstoot NH ₃ ! Tijdens metingen van 12u
	Monteny et al., 2021	Nee	AMFA	?	?	Rundvee		x		mestcontainers met rundermengmest	0 (-)	Resultaten niet betrouwbaar door fouten bij metingen
	Jørgensen, 2022	Nee	Klinosorb	Slowakije	clinoptiloliet + kleimineralen	Rundvee		x		mestcontainers met rundermengmest	-	21% of 37% NH ₃ -reductie (afh. van dosis); Geen verschil in N-inhoud mest
	Deru et al., 2023	Nee	?	?	Kleimineralen	Rundvee		x		mestcontainers met rundermengmest (ENKEL dikke fractie! Geen urine/ureumoplossing)	0	Weinig effect van de behandeling, emissies waren heel variabel - wel meer korstvorming, wat leidde tot minder geur en hogere N ₂ O-emissies

Rundvee	Myers et al., 2024	Ja	Ida-Ore	VS (Idaho)	Zeoliet (clinoptiloliet)	Rundvee	x			Mest van proefdieren gemengd met grond	-- (0)	-85% bij korrelgrootte 400µm, geen effect bij korrelgrootte 30µm - geen effect op N ₂ O of CO ₂
									x	zeolieten uitgestrooid over mengsel van urine-mest-grond	0	Geen significant effect op NH ₃ , CO ₂ of N ₂ O, bij beide korrelgroottes (30µm of 400µm)
	Owusu-Twum et al., 2024	Ja	?	?	Zeoliet	Rundvee		x		Mestcontainer 20L	+	-32% NH ₃ emissies, geen invloed op CH ₄
Pluimvee	Amon et al., 1997	Ja	?	Slovenië	Zeoliet	Pluimvee			x	Stallucht	++	50% meer NH ₃ -uitstoot
	Karamanlis et al., 2008	Ja	?	Griekenland	Zeoliet (met 88% calcium-rijk clinoptiloliet + kleien, veldspaat,...)	Pluimvee	x		x	Stallucht	- (+)	13% reductie van ammoniak in stallucht bij strooiseladditief; Lichte stijging bij voederadditief; sterkere groei dieren bij beide
	Li et al., 2008	Ja	?	?	zeoliet (Na ₄ K ₄) (Al ₈ Si ₄₀) O ₉₆ -24H ₂ O]	Pluimvee			x	mestcontainers (19L)	--	77% reductie bij hoogste dosis over 14 dagen; tot 92% in de eerste 7 dagen
	Kampf & Bohr, 2013	Ja (poster)	AmmoMIN	Slowakije	zeoliet (clinoptiloliet)	Pluimvee	x			Stallucht	-	17% reductie van NH ₃ in stallucht; 6% minder NH ₄ -N in faeces
	Nuernberg et al., 2016	Ja	2 verschillende zonder productnaam	Cuba & Brazilië	Zeoliet en basalt met zeoliet	Pluimvee			x	1L fles	--	Tot 100% reductie bij 5g zeolieten (op 100g pluimveemest)

Pluimvee	Schneider et al., 2016	Ja	?	?	zeoliet (clinoptiloliet)	Pluimvee	x				0	Geen reductie in NH ₃ , behalve in 1 vd 3 groepen; geen invloed op vochtgehalte strooisel; geen invloed op groei of karkasgewicht
									x		-	7-32% reductie in NH ₃ ; lager vochtgehalte strooisel; geen invloed op groei of karkasgewicht
	Chen et al., 2018	Ja	/ (van lokale mijn gedolven)	China	kleimineraal (montmorilloniet & kaoliniet)	Pluimvee			x	emissies uit compost	--	Reductie van NH ₃ uitstoot van 8,5-70,5%, afh. van concentratie + ook reductie van N ₂ O, CH ₄ , maar h�gere CO ₂ emissies + betere compostkwaliteit
	Gumus, 2019	Ja	/ (van lokale mijn gedolven door Rota Mining)	Turkije	Zeoliet	Pluimvee			x	250g kippenmest in 2,5L glazen flessen	-(-)	32% bij 1% dosis, 54% bij 2% dosis
Luchtfilter	Pereira et al., 2019	Ja	?	?	zeoliet (clinoptiloliet)	Pluimvee			x	Stallucht pluimveestal	-	28% minder NH ₃ , 34% minder N ₂ O, geen effect op CO ₂
	de Haro Martí et al., 2020	Nee	/ (van lokale mijn gedolven)	VS (Idaho)	Zeoliet (clinoptiloliet)	Luchtfilter (Rundvee)	/	/	/	Luchtfilter voor stallucht melkveestal	--	-92% NH ₃ na dag 2, -42% na dag 59, -45% geur na dag 6
	Opali�ski et al., 2015	Ja	5 aluminosilicaten	? (Polen?)	Aluminosilicaten (halloysiet, bentoniet, vermiculiet)	Luchtfilter(Pluimvee)	/	/	/	Luchtfilter voor lucht pluimveemest	--	-81% NH ₃ voor actieve halloysiet, -84% geur voor geroosterde bentoniet

(*) - = NH₃-reductie van 0-50% t.o.v. controle;

-- = NH₃-reductie van 50-100% t.o.v. controle;

0 = geen significant effect;

+ = hogere NH₃-concentraties van 0-50% t.o.v. controle;

++ = hogere NH₃-concentraties van 50-100% t.o.v. controle

4 MARKTSTUDIE

4.1 Inleiding

Zeolieten worden voor een wijde range aan toepassingen gebruikt: in humane voeding, bouwmaterialen, waterzuivering.... Ook binnen de veeteelt zijn verschillende toepassingen mogelijk. Zeolieten worden er gebruikt als voederadditief, mestadditief, strooiseladditief,... Er zijn dan ook al heel wat commerciële producten beschikbaar op de Europese markt.

In dit hoofdstuk brengen we in kaart welke zeolietproducten commercieel beschikbaar zijn en in aanmerking komen voor een toepassing als additief voor stalmest of mengmest. Op basis van deze marktstudie selecteren we een aantal producten waarmee we een aantal experimenten uitvoeren.

De geselecteerde producten zijn bij voorkeur goedkoop en gemakkelijk inzetbaar voor Vlaamse veehouders. De producten moeten ook beschikbaar zijn voor aankoop voor Vlaamse veehouders, bij voorkeur met een zo lage mogelijke transportkost en -tijd. Daarnaast werd het als een groot pluspunt gezien indien de ammoniakreducerende werking reeds in voorgaand onafhankelijk onderzoek werd bewezen. De producten werden bijgevolg geselecteerd op basis van volgende kenmerken:

- Beschikbaarheid in Vlaanderen
- Prijs
- Toepassingswijze, -frequentie en -dosis
- Resultaten van eerder uitgevoerd wetenschappelijk onderzoek

4.2 Methode

De informatie voor deze marktstudie werd verzameld via verschillende wegen.

1. Bakker et al. (2020) schreven in 2020 in opdracht van de provincie Noord-Brabant (NL) en het Consortium Brabant Bemest Beter een rapport getiteld 'Additieven voor dierlijke mest'. Daarin worden in totaal 31 verschillende mestadditieven geïnventariseerd, waaronder een aantal additieven op basis van zeolieten. De auteurs geven praktische informatie over ieder additief, en koppelen de claims van iedere producent met de beschikbare wetenschappelijke literatuur. Bovendien wordt voor sommige producten ook gepolst naar de ervaringen van veehouders die dit reeds in de praktijk gebruiken.
2. Via Google werd gezocht naar commercieel beschikbare mestadditieven, via de termen 'mestadditief', 'strooiseladditief', 'zeoliet', 'clinoptiloliet'.... Ook de Engelse vertalingen van deze termen werden onderzocht.
3. Via het online wetenschappelijk platform Web Of Science werd met dezelfde termen gezocht naar papers over het gebruik van zeolieten als strooiseladditief.
4. Tot slot werd ieder commercieel product dat we via voorgaande wegen konden identificeren nogmaals ingegeven als term in zowel Google als Web Of Science, om zo alle wetenschappelijke papers en commerciële info terug te vinden over ieder specifieke product.

Alle informatie die verkregen werd via deze 4 wegen werd gebundeld, vergeleken en samengevat in één gemeenschappelijke tabel.

Dit onderzoek werd uitgevoerd in 2022, en verder aangevuld met nieuwe informatie tot eind 2023.

4.3 Resultaten

4.3.1 Overzicht

Een samenvattende tabel kan gevonden worden op de volgende pagina's (Tabel 4). In totaal werden **28 producten** opgenomen in de marktstudie.

Iets meer dan een derde van de producten (10) werden verdeeld vanuit Nederland. Verder kwamen de producten van Deense (4), Belgische (3), Turkse, Spaanse, Slowaakse, Duitse, Nieuw-Zeelandse, Jordaanse, Kroatische, Ierse, Oostenrijkse, Australische, Amerikaanse of Indonesische verdelers (telkens 1).

Het land van de verdeler verschilt vaak van het **land van origine** van de zeolieten zelf. Zo komen heel wat zeolietproducten uit Slowakije (6), terwijl slechts één zeolietproduct door een Slowaakse verdeler werd verkocht. Naast Slowakije werden de zeolieten in de marktstudie ook ontgonnen in Turkije (3), Duitsland (1), Nieuw-Zeeland (1), Indonesië (1), de Verenigde Staten (1) of Roemenië (1). In de meeste gevallen was de origine van het zeoliet niet openbaar beschikbaar, en moest dit via persoonlijke communicatie met de producent opgevraagd worden. **Voor veel van de zeolietproducten hebben we dan ook geen sluitende informatie over de origine van het zeoliet.** In één geval gaf de producent aan dat de origine van het zeolietproduct kan variëren naar gelang de beschikbaarheid en de prijs. Zij hadden in het verleden al zeolieten verdeeld uit Bulgarije, Turkije en Italië.

Gezien de onduidelijkheid over de terminologie rond 'zeolieten' en 'kleimineralen' die naar boven kwam tijdens de literatuurstudie (zie Hoofdstuk 3.4 + kader in 3.5.1) werd in de marktstudie nagegaan in welke **bewoording over de producten** gecommuniceerd werd door de producenten. In de meeste gevallen werd gesproken over 'zeolieten' (17), al dan niet met specificatie van het type zeoliet: Voor 8 producten zonder specificatie, voor 8 producten gespecificeerd als 'clinoptiloliet', en in één geval een combinatie van twee specifieke zeolieten, nl. actionine en clinoptiloliet. In een aantal gevallen werd specifiek gesproken over 'kleimineralen', zonder specificatie (2) of gespecificeerd als illiet en smectiet. Voor één product werd een combinatie van zeoliet (philipsiet en chabaziet) en kleimineralen (bentoniet) gebruikt.

Naast de 'zeolieten' en 'kleimineralen' werd voor vijf producten gesproken over 'minerals' zonder te specificeren of het over kleimineralen of andere types mineralen gaat. De beschrijving van de werking kwam hierbij wel telkens overeen met de werking van kleimineralen ('binding met ammoniak'), waardoor ze toch in de marktstudie zijn opgenomen. Tot slot werden ook een aantal producten in de marktstudie opgenomen die een combinatie vormden van 'mineralen' met micro-organismen (3).

In de studie van (Bakker et al., 2020) werd voor een aantal producten gekeken naar de claims die de producent zelf maakt over de werking van hun product, en in welke mate die claims bevestigd worden in onafhankelijk wetenschappelijk onderzoek. Het gaat hierbij om claims over gereduceerde NH₃-emissies, CH₄-emissies, NO₃-uitspoeling, en geurhinder; verbeterde opname van nutriënten door de plant; en verbeterde bodemkwaliteit. In de meeste gevallen konden de claims van de producenten niet bevestigd worden door onafhankelijk onderzoek. Enkel voor Active NS was volgens (Bakker et al., 2020) literatuur beschikbaar die een reductie van de NH₃-concentratie en geur bevestigde (Oxbol, 2017); Voor AMFA werd NH₃- en CH₄-emissiereductie bevestigd (Ettema et al. (2020) - onderzoek niet openbaar beschikbaar); en voor Optizec-zeolite kon een reductie van

nitraatuitspoeling bevestigd worden (van Mullekom et al., 2019). Voor Agrimestmix werden tegenstrijdige resultaten gevonden voor NH₃- en CH₄-emissies (Ogink & Melse, 2020; Van der Stelt et al., 2007). Uit onze eigen literatuurstudie (Zie Hoofdstuk 3) kwam nog naar boven dat nitraatuitspoeling daalde in een onderzoek met Active NS (Groeikracht B.V., 2020), en NH₃-emissies daalden in experimenten met AmmoMIN (Kampf & Bohr, 2013), Klinosorb (Jørgensen, 2022), Nova Optimizer (Aavik, 2020), Zeofarm Stable (Shah et al., 2018) en Zeolita Natural (Pereira et al., 2020). Deze resultaten werden samengevoegd met de resultaten van (Bakker et al., 2020) in Tabel 4. Belangrijke kanttekening bij deze resultaten is dat een aantal van de geciteerde onderzoeken niet peer-reviewed zijn.

4.3.2 Selectie voor verder onderzoek

Op basis van deze marktstudie werden in eerste instantie 3 producten geselecteerd om een eerste mestcontainerproef mee uit te voeren. Doorheen het onderzoek werd de selectie uitgebreid naar 11 verschillende producten.

Om de resultaten confidentieel te kunnen beschrijven, wordt in het verder verloop van dit rapport niet langer met productnamen gewerkt, maar met codes, namelijk **zeolietproduct A, B, C, D, E, F, G, H, I, J en K**. Hieronder geven we een aantal algemene kenmerken mee van deze producten. De individuele gegevens per product zijn gekend bij de auteurs.

- Land producent: België, Duitsland, Denemarken, Nederland of Spanje
- Origine zeolieten: Duitsland, Slowakije of Turkije
- Prijs range: tussen € 270 en € 565 per ton (excl. transport)

4.4 Conclusies

In deze marktstudie werd onderzocht welke zeolietproducten commercieel beschikbaar zijn en toepasbaar zijn als additief in stalmest of mengmest. De informatie werd verzameld via literatuur, online zoekopdrachten en wetenschappelijke platforms. In totaal werden **28 producten geïdentificeerd**, waarvan een groot deel vanuit Nederland wordt verdeeld, en waarbij het zeoliet vaak uit Slowakije komt. Sommige producenten spreken over 'zeolieten', al dan niet gespecificeerd als een clinoptiloliet, terwijl anderen over 'kleimineralen' spreken. Ook combinaties van zeolieten met micro-organismen kwamen voor. Uit deze 28 producten werden 11 producten weerhouden voor verder onderzoek. De criteria voor deze selectie waren beschikbaarheid in Vlaanderen, prijs, toepassingswijze, -frequentie en dosis, en eerder uitgevoerd wetenschappelijk onderzoek.

Tabel 4: Overzichtstabel marktstudie naar commercieel beschikbare zeolietproducten.

Productnaam	Producent	Land produ- cent (*)	Type product	Website	Vergelijkende studie claims (Bakker et al. (2020) + eigen literatuurstudie) (+)					
					NH ₃	CH ₄	NO ₃	Geur	Opname	Bodem
Active NS	FCSI ApS	DNK	Kleimineralen	link	+			+	+	
AgriMestMix	Rinagro B.V.	NLD	'mineralen'	link	±	±		0	0	0
AMFA	AgriMinerals	NLD	'minerale in alkalische oplossing'	Link	+	+		0		0
AmmoMIN	ORFFA	NLD	zeoliet (clinoptiloliet)	Link	+					
/	Natural Grown	BEL	kleimineralen (illiet & smectiet)	Link						
BeddingFX	CeboHolland (verkocht door BergFourage)	NLD	bentoniet + zeoliet (philipsiet & chabaziet) + magnesium	Link						
Bed-Lite	Irish Zeolite	IRL	zeoliet	Link						
BioMest	Hoogrendement B.V.	NLD	'mineralen' met micro- organismen	Link	0			0	0	0

Clinofix AD	ID Nutrition	BEL	zeoliet (95% 'geactiveerde clinoptiloliet')	Link						
European Zeolite	Volco Minerals	AUS	Zeoliet (met min. 85% clinoptiloliet)	Link						
Ida-Ore	Ida-Ore	VS	Zeoliet (clinoptiloliet)	Link						
Indumax	Indumax	NLD	zeoliet	Link						
Klinosorb	Unipoint ag	DUI	clinoptiloliet + kleimineralen	Link	+					
Lithosoil liquid manure	Lithos Natural	AUT	Zeoliet (clinoptiloliet)	Link						
Natural Zeolite	CM Commodity	IDN	zeoliet	Link						
Nova Optimizer	Novadan	DNK	'special minerals'	Link	+					
Optizec-Zeolite	Beterland B.V.	NLD	zeoliet	Link	0		+	0	0	
Pigozen	Plejada	KRO	Kleimineralen	Link						
ProGress	Micro Nutritions BV	NLD	'mineralen' met micro-organismen	Link	0	0		0	0	0
SeoFoss	Vilofoss	DNK	'mineralen' met elektrische binding, 'mix of zeolites'	Link						
Stalosan	Vilofoss	DNK	'mineralen' met micro-organismen	Link						

Vulkamin	EM Agriton	BEL	Zeoliet	Link		
Zeobedding	Zeocem	SVK	zeoliet (87,5% clinoptiloliet + 10% plagioclase + 4% illiet)	Link		
Zeofarm Stable	Zeolite Products	NLD	Zeoliet	Link	+	0
Zeofeed	Agriculture Green Zeolite CO.	JOR	Zeoliet (want niet 'gecontamineerd' met kleimineralen)	Link		
Zeolita Natural	Zeocat Soluciones Ecologicas SLU	SPA	Zeoliet (clinoptiloliet)	Link	+	
Zeta	Gordes Zeolite	TUR	Zeoliet (clinoptiloliet)	Link		
Zorbifresh	Blue Pacific Minerals	NZL	zeoliet	Link		
Zeoliet 1g 568 clinoptiloliet	Poortershaven	NLD	actionine & clinoptiloliet	Link		

*: Landcodes: AUS = Australië, AUT = Oostenrijk, BEL = België, BGR = Bulgarije, DEU = Duitsland, DNK = Denemarken, IDN = Indonesië, IRL = Ierland, KRO = Kroatië, JOR = Jordanië, NLD = Nederland, NZL = Nieuw-Zeeland, ROU = Roemenië, SPA = Spanje, SVK = Slowakije, TUR = Turkije, VS = Verenigde Staten.

†: 0 = De producent claimt dat het additief een effect heeft op deze parameter, maar dit is niet door wetenschappelijk onderzoek onderbouwd. + = De claim is wel door wetenschappelijk onderzoek aangetoond. - = de claim wordt weerlegd door wetenschappelijk onderzoek. ± = Voor deze claim zijn er tegenstrijdige resultaten in het wetenschappelijk onderzoek. 'Opname' = verbeterde opname van nutriënten door gewassen die bemest geweest zijn met mest behandeld met dit product. 'Bodem' = verbeterde bodemkwaliteit na toepassing van mest behandeld met dit product.

5 SAMENSTELLING EN EIGENSCHAPPEN ZEOLIETPRODUCTEN

5.1 Inleiding

Zeolieten en kleimineralen kunnen sterk verschillen in hun NH_3 -adsorptiecapaciteit door een verscheidenheid aan factoren. Eerder in dit rapport werd al aangegeven dat omgevingsfactoren zoals pH en temperatuur van belang zijn (Zie Hoofdstuk 3), maar ook de eigenschappen van de producten zelf spelen hierin een rol. Het is dus van belang om de zeolietproducten die in dit onderzoek gebruikt werden objectief te karakteriseren, zodat we de behaalde resultaten beter kunnen kaderen.

De effectiviteit van zeolietproducten om ammoniak te adsorberen hangt allereerst af van het **type zeoliet** dat in het product verwerkt zit. Voor ieder type zeoliet zal de selectiviteit voor de binding van bepaalde moleculen anders zijn. Clinoptiloliet is het meest interessante zeoliet voor NH_3 -adsorptie, aangezien het een hoge selectiviteit kent voor het vloeibare NH_4^+ , volgens deze volgorde: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. In welke mate die adsorptie doorgaat wordt mede bepaald door de hoeveelheid aanwezige Al in de zeolietstructuur. Hoe meer Al aanwezig is, hoe meer kationen nodig zijn om de elektrische lading in evenwicht te brengen door ze aan het reactieve oppervlak te binden.

Daarnaast bepaalt het beschikbare **contactoppervlakte** de (algemene) adsorptiecapaciteit. De contactoppervlakte kan gedefinieerd worden als een combinatie van twee parameters: De **poriegrootte** en de **korrelgrootte**. Poriegrootte beschrijft de porositeit van de individuele zeolietkorrels, terwijl de korrelgrootte het volume van de korrels zelf weergeeft. Een fijnere korrelgrootte zorgt voor een groter contactoppervlak en veronderstelt een betere werking, maar is ook duurder. Bij een grotere partikelstructuur met minder contactoppervlak verwacht men een minder sterk adsorberende werking. Producten met een grotere partikelstructuur zijn goedkoper. Fijnere producten worden daarom vooral gebruikt als voederadditieven, waar kleinere hoeveelheden nodig zijn per dier, terwijl grovere producten vooral als mest- of strooiseladditief worden gebruikt.

Bovenstaande parameters kunnen op verschillende manieren analytisch bepaald worden. Een gekende methode om de adsorptiecapaciteit te bepalen is via een **CEC-analyse** (Cation Exchange Capacity ofwel kationuitwisselingscapaciteit). De CEC wordt bepaald door het zeoliet in oplossing te brengen met een ammoniumacetaatoplossing (NH_4^+Ac) te brengen, waardoor het volledig verzadigd geraakt met NH_4^+ . Daarna wordt het zeoliet in oplossing gebracht met een uitwisselbaar kation, zoals NaCl of KCl. De hoeveelheid NH_4^+ die dan vrijkomt bepaalt de CEC. Voor zeolieten ligt de CEC tussen 0,5 en 6 meq/g, afhankelijk van het type zeoliet (Cataldo et al., 2021; Morante-Carballo et al., 2021; Nuernberg et al., 2016). Voor clinoptiloliet worden CEC-waardes tussen 0,8 en 4,2 meq/g gevonden (Cataldo et al., 2021; Nuernberg et al., 2016; Wasielewski et al., 2018).

Om de mineralogische samenstelling van de zeolietproducten te bepalen kan een **X-stralen diffractie (XRD)** uitgevoerd worden. XRD-analyse is gebaseerd op de interferentie van monochrome X-ray stralen op het kristalrooster van kristallijne producten zoals zeolieten. Het resultaat is een diffractiepatroon waarbij ieder mineraal in het product gekenmerkt wordt door een uniek spectrum van pieken. Hiermee kan het type en de (semi-kwantitatieve) hoeveelheid van ieder kristallijn element in een zeolietproduct nagegaan worden.

Poriegrootte kan bepaald worden door foto's te nemen met een **Scanning Electron Microscope (SEM)**. Korrelgrootte tot slot kan bepaald worden met **zeefsysteem**, eventueel gecombineerd met laserdiffractie.

In dit onderzoek werd enerzijds de **samenstelling** van de 11 geselecteerde zeoliet producten bepaald via een XRD-analyse, en anderzijds de **korrelgrootte** via een analyse met een op lichtverstrooiing gebaseerde deeltjesanalysator (Mastersizer).

5.2 Methode

5.2.1 Korrelgroottebepaling met deeltjesanalysator

Korrelgrootte werd enkel bepaald voor de 7 zeolietproducten die later in de mestcontainerproeven onderzocht werden, nl. Zeoliet A tot en met G (zie Hoofdstuk 7). Korrelgroottebepaling gebeurde in het ANIMALAB Animal Marine Laboratory van ILVO. De analyse werd uitgevoerd met behulp van de Malvern Mastersizer 2000 en de Hydro 2000G eenheid, die gekoppeld zijn aan een PC met bijhorende Malvern software. Een staal van ± 30 g van elk zeolietproduct werd in een eerste fase ruw gezeefd op een grootte van $1000\ \mu\text{m}$. De fractie $<1000\ \mu\text{m}$ werd gebruikt voor verdere analyse met de Mastersizer. Met de Mastersizer wordt het diffractiepatroon van een staal omgezet naar een deeltjesgrootteverdeling volgens het model van Mie, wat leidt tot een volumepercentage voor iedere fractie. Conform de voorschriften van het NE Atlantic Marine Biological Analytical Quality Control (NMBAQC) wordt uitgegaan van een gelijke dichtheid van de partikels binnen de "Malvern-fractie". Dus als 10 volume% van de Malvern-fractie (de fractie $<1000\ \mu\text{m}$) kleiner is dan $<50\ \mu\text{m}$, wordt dit beschouwd als 10% op massabasis. Als de Malvern-fractie dan 50% van de totale fractie is, is in dit voorbeeld 5% $<50\ \mu\text{m}$. Op deze manier wordt de korrelgrootte van het sample opgesplitst in 151 verschillende fracties, van $<0,03\ \mu\text{m}$, $0,03-0,05\ \mu\text{m}$,... tot $1950-2000\ \mu\text{m}$ en $>2000\ \mu\text{m}$.

5.2.2 Bepaling samenstelling via XRD-analyse

De XRD-analyse werd uitgevoerd door het Laboratorium voor Mineralogie en Petrologie, vakgroep Geologie, Faculteit Wetenschappen van de Universiteit Gent (UGent). Een droog staal van ± 10 g van elk zeolietproduct (Zeoliet A-K) werd door ILVO aan UGent aangeleverd voor XRD-analyse. Voor dit onderzoek werd een Bruker D8 Advance XRD met een mobiele Cu röntgenbuis en detector gebruikt. De diffractogrammen werden geanalyseerd met behulp van twee softwarepakketten: Diffrac.EVA van Bruker en de Profex software.

De geïdentificeerde mineralen worden gerapporteerd met hun d-waarden, genoteerd in Å. Echter, de XRD-spectra worden geregistreerd in intensiteit tegen 2θ . Deze gegevens kunnen worden herberekend met behulp van de wet van Bragg: $n\lambda = 2d \sin \theta$, met $\lambda = 1,54\ \text{Å}$ voor de Cu tube.

De mineralogische samenstelling van de stalen werd voornamelijk bepaald op basis van de aanwezigheid van de drie grootste pieken per mineraal in het spectrum (zie Tabel 5).

Tabel 5: 2-theta (2θ) en d-afstand (Å) van de voornaamste pieken van de belangrijkste mineralen in de zeoliet samples.

2-theta	d-afstand (Å)	Mineraal
6,31	14-15	Vermiculiet-smectiet-chloriet-ML
8,83	10,01	Muscoviet-Illiet
9,87	8,96	Clinoptilliet-heulandiet
11,18	7,91	Clinoptilliet-heulandiet
12,34	7,17	Kaoliniet – (chloriet)
13,56	6,53	Natroliet

15,06	5,88	Natroliet
17,34	5,11	Clinoptilliet-heulandiet
20,86	4,25	Kwarts
20,98	4,23	Orthoklaas
23,54	3,77	Orthoklaas
24,85	3,58	Kaoliniet
26,56	3,35	Muscoviet-illiet
26,62	3,34	Kwarts
26,85	3,32	Orthoklaas
27,58	3,23	Orthoklaas
31,24	2,86	Natroliet
31,45	2,84	Natroliet
50,04	1,82	Kwarts

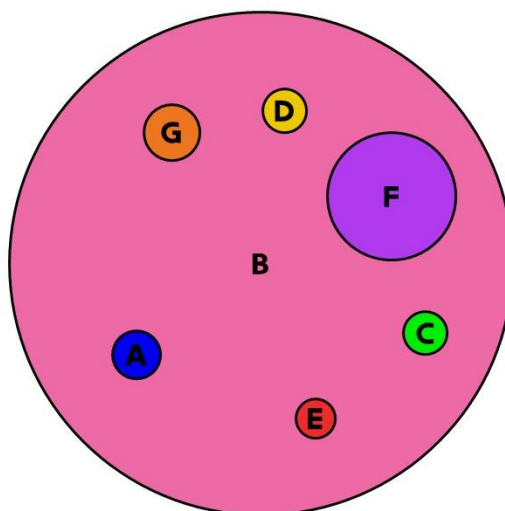
5.3 Resultaten

5.3.1 Korrelgrootte

Uit de resultaten van de korrelgroottebepaling blijkt dat er een aantal opmerkelijke verschillen zijn tussen de 7 onderzochte producten (Tabel 6). Zeoliet B heeft een merkelijk grotere korrelgrootte dan de andere 6 producten. De gemiddelde partikelgrootte is een factor x 3,3 groter dan het product met de 2^{de} grootste gemiddelde partikelgrootte (Zeo G). Als we de mediaan d(0.5) in beschouwing nemen wordt dit zelfs een factor x 3,8 (Figuur 5). Bij visuele inspectie van het product Zeo B valt ook op dat dit product een grovere korrel heeft dan de andere 6 producten. Verder hebben Zeo A, C, D en E een zeer vergelijkbare korrelgrootte volgens mediaan d(0.5), in een range van 24,9 – 27,8 μm . Het product met de kleinste partikelgrootte, zowel mediaan (uitz. d(0.1)) als gemiddeld, is Zeo E.

Tabel 6: Korrelgroottes van 7 zeolietproducten (Zeo A-G). d (0.1)/d(0.5)/d(0.9) = resp. 10%/50%/90% van alle partikels hebben een grootte onder deze waarde.

Product naam	d (0.1) (μm)	d (0.5) (μm)	d (0.9) (μm)	Gemiddelde partikelgrootte (μm)
Zeo A	3,09	27,78	214,21	72,09
Zeo B	14,47	304,56	1065,97	432,28
Zeo C	2,10	26,00	140,59	51,16
Zeo D	2,95	26,36	334,16	101,23
Zeo E	2,38	24,86	120,90	48,69
Zeo F	5,53	79,89	304,46	121,81
Zeo G	3,84	33,28	432,95	129,35



Figuur 5: Visuele voorstelling van de mediaan korrelgrootte van 7 zeolietproducten (Zeoliet A-G).

5.3.2 Samenstelling zeolietproducten

De XRD spectra van zeolietproduct **Zeo A** (Figuur 6) tonen aan dat de mineralogische samenstelling van het product gedomineerd wordt door **clinoptiloliet-heulandiet** (pieken op 8,96, 7,91 en 5,11 Å, of 9,87, 11,18 en 17,34 2 θ), met de aanwezigheid van **kwarts** (pieken op 3,34, 4,25 en 1,82Å, of 26,62, 20,86 en 50,04 2 θ) en **kleimineralen** (piek op 10,00Å of 8,83 2 θ , en brede piek rond 16-11 Å of 5-8 2 θ). De piek op 10,00Å is waarschijnlijk toe te wijzen aan **muscoviet of illiet**. De uitstulping rond 16-11 Å is een indicatie van de aanwezigheid van mogelijk verschillende kleimineralen, waaronder **vermiculiet, smectiet, chloriet** of mengkristallen van verschillende kleimineralen ("mixed layer clay minerals"). Met een bulk XRD analyse is een verder onderscheid tussen de laatste groep kleimineralen niet te maken. Hiervoor is een XRD analyse specifiek voor kleimineralogie noodzakelijk. Een dergelijke analyse bestaat uit het meten van een georiënteerd preparaat met verschillende saturaties bij verschillende temperaturen (Ca saturatie, K saturatie, glycolisatie, kamertemperatuur, 350° en 550°C).

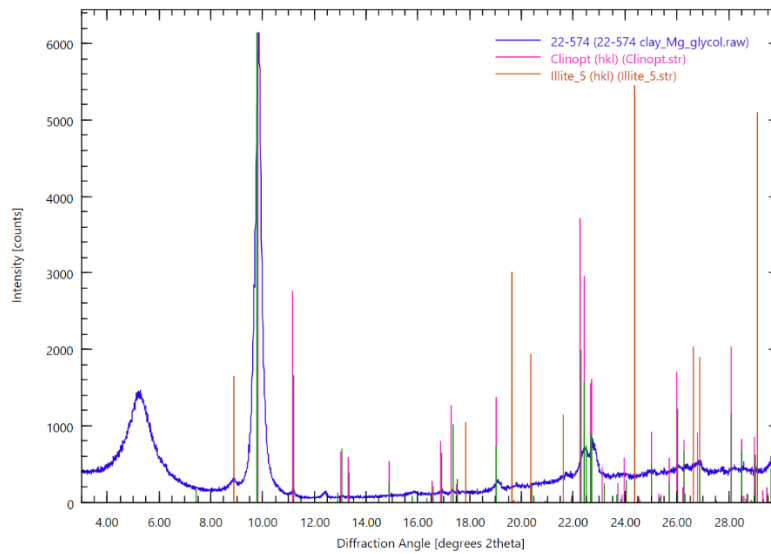
De spectra van de andere 10 zeolietproducten (Zeo B tot en met K) staan weergegeven in Figuur 7 tot en met Figuur 16.

De meeste zeolietproducten hebben een **vrij gelijkaardige mineralogische samenstelling**, met pieken voor clinoptiloliet-heulandiet, kwarts, muscoviet/illiet, en smectiet/vermiculiet/chloriet/"mixed layers". Dit geldt voor Zeo A, B, D, E, F, G, H, J en K. In het geval van **Zeo K** (Figuur 16) is ook een piek waar te nemen op 7,10 en 3,50 Å (of 12,40 en 25,00 2 θ), wat wijst op de aanwezigheid van **kaoliniet en/of chloriet**. Voor Zeo A, E en F werd een kleimineralogische XRD-analyse uitgevoerd waardoor de aanwezige fyllosilicaten beter konden onderscheiden worden. Daaruit bleek dat voor deze drie producten **smectiet** aanwezig was. Gezien de gelijkaardige samenstelling met de andere zeolietproducten uit deze reeks kan verwacht worden dat ook voor Zeo B, D, G, H, J en K smectiet aanwezig was.

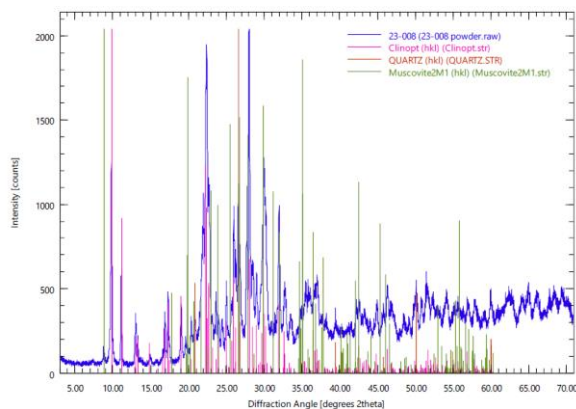
De gebruikte standaard XRD-analyse gebruikt een kwalitatieve benadering, geen kwantitatieve. Toch kan uit de intensiteit van de pieken een semi-kwantitatieve ranking opgesteld worden voor de aanwezigheid van bepaalde componenten op basis van de intensiteit van de pieken. Zo valt op dat de **intensiteit van de piek** van smectiet/vermiculiet/chloriet/"mixed layers" sterker is in Zeo A, E, F en G dan in de andere zeolietproducten. Het gaat hierbij om zeolietproducten ontgonnen in Turkije (A) en Slowakije (E, F), of een ongekende origine (G).

Twee producten weken qua samenstelling sterk af van de overige producten. **Zeo C** (Figuur 8), met origine in Duitsland, bevatte geen clinoptiloliet-heulandiet, maar wel **natroliet** (pieken op 5,88, 2,86 en 2,84 Å of 15,06, 31,24 en 31,45 2 θ), een ander type zeoliet. Daarnaast werd in Zeo C geen kwarts teruggevonden maar wel orthoklaas (pieken op 3,32 en 3,23 Å of 26,85 en 27,58 2 θ). **Zeo I** (Figuur 14) bevatte dan weer geen enkel zeoliet, maar bestond volledig uit verschillende soorten **kleimineralen**. Hier werd naast muscoviet/illiet en smectiet/vermiculiet/chloriet/"mixed layers" ook kaolinitet teruggevonden.

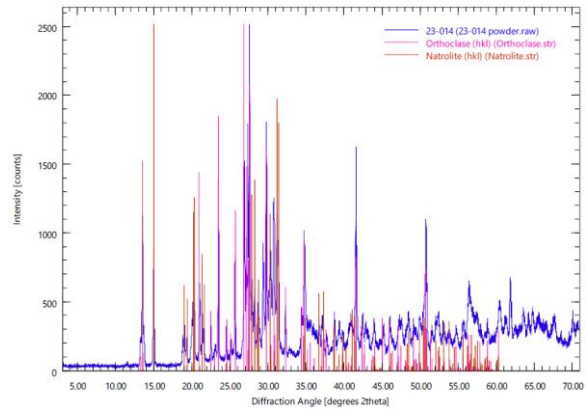
In Tabel 7 wordt een overzicht weergegeven van de samenstelling van de 11 verschillende zeolietproducten, samen met de onderzochte korrelgrootte.



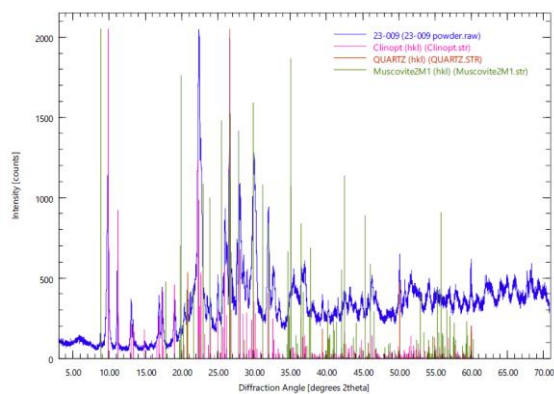
Figuur 6: XRD spectra van Zeo A met identificatie van verschillende pieken door gebruik van de Profex en Diffrex.EVA software voor interpretatie.



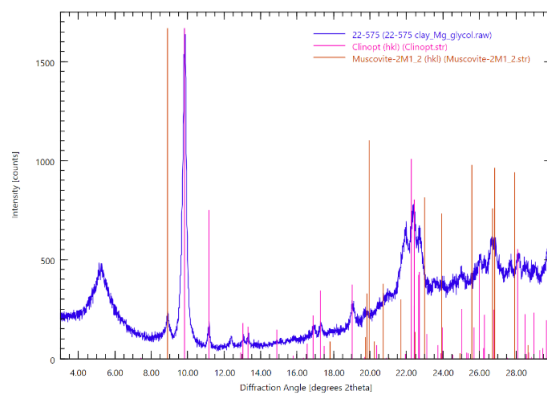
Figuur 7: Zeo B



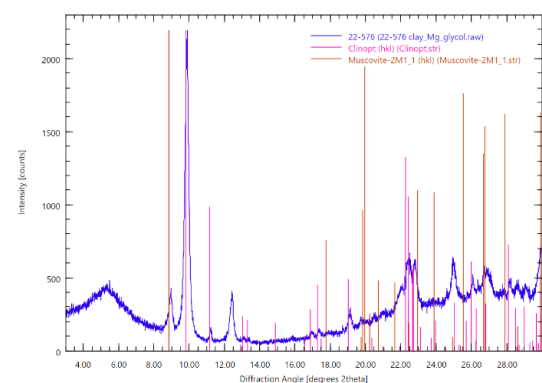
Figuur 8: Zeo C



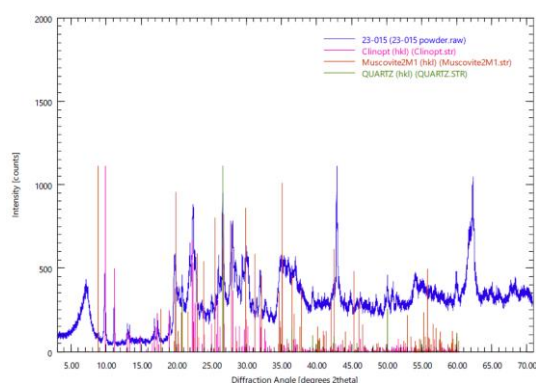
Figuur 9: Zeo D



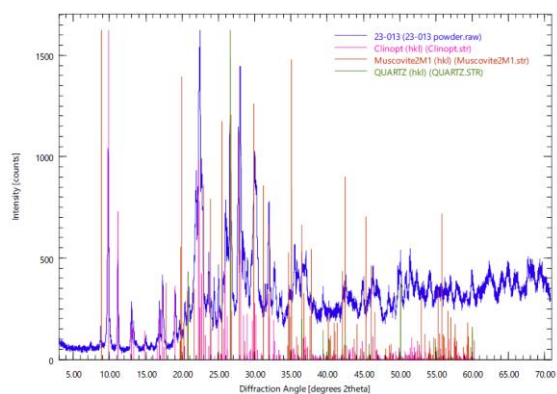
Figuur 10: Zeo E



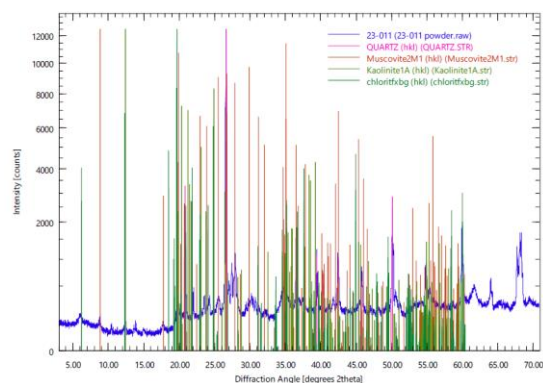
Figuur 11: Zeo F



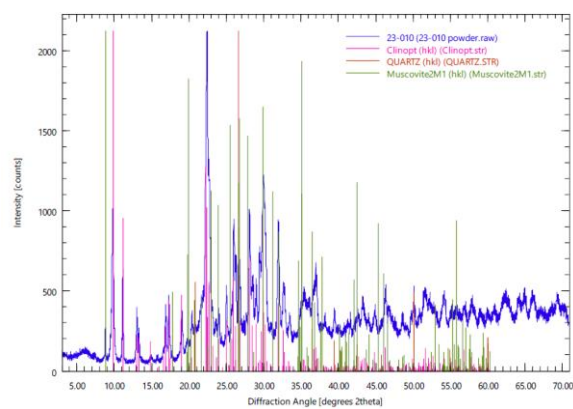
Figuur 12: Zeo G



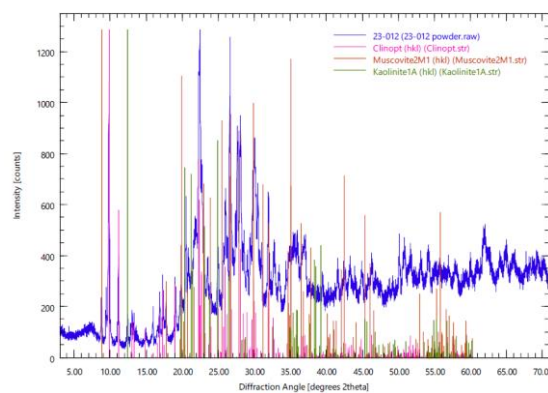
Figuur 13: Zeo H



Figuur 14: Zeo I



Figuur 15: Zeo J



Figuur 16: Zeo K

Figuur 7-16: XRD spectra van Zeo B-K met identificatie van verschillende pieken door gebruik van de Profex en Diffrex.EVA software voor interpretatie.

Tabel 7: Overzicht van de mineralogische samenstelling en korrelgrootte van de 11 onderzochte zeolietproducten. De kleurcode in de linkerkolom wordt doorheen dit rapport aangehouden in o.a. grafieken.

Code (kleur)	Zeolieten	Land van origine	Kleimineralen	Andere	Korrelgrootte	
					(mediaan) (µm)	(d 0.9) (µm)
Zeo A	Clinoptiloliet- heulandiet	Turkije	Muscoviet/illiet smectiet	Kwarts	28	214
Zeo B	Clinoptiloliet- heulandiet	Slowakije	Muscoviet/illiet smectiet(/vermiculiet/chloriet/ "mixed layers"	Kwarts	305	1066
Zeo C	Natroliet	Duitsland	Muscoviet/illiet smectiet(/vermiculiet/chloriet/ "mixed layers"	Orthoclaas	26	141
Zeo D	Clinoptiloliet- heulandiet	?	Muscoviet/illiet smectiet(/vermiculiet/chloriet/ "mixed layers"	Kwarts	26	334
Zeo E	Clinoptiloliet- heulandiet	Slowakije	Muscoviet/illiet smectiet	Kwarts	25	121
Zeo F	Clinoptiloliet- heulandiet	Slowakije	Muscoviet/illiet smectiet	Kwarts	80	304
Zeo G	Clinoptiloliet- heulandiet	<i>Verschillende</i>	Muscoviet/illiet smectiet(/vermiculiet/chloriet/ "mixed layers"	Kwarts	33	433
Zeo H	Clinoptiloliet- heulandiet	Slowakije	Muscoviet/illiet smectiet(/vermiculiet/chloriet/ "mixed layers"	Kwarts		
Zeo I	/	?	Muscoviet/illiet/ kaoliniet smectiet(/vermiculiet/chloriet/ "mixed layers"	Kwarts		
Zeo J	Clinoptiloliet- heulandiet	?	Muscoviet/illiet smectiet(/vermiculiet/chloriet/ "mixed layers"	Kwarts		
Zeo K	Clinoptiloliet- heulandiet	?	Muscoviet/illiet/ kaoliniet smectiet(/vermiculiet/chloriet/ "mixed layers"	Kwarts		

5.4 Conclusies

Een totaal van elf verschillende zeolietproducten werden onderzocht op hun mineralogische samenstelling en korrelgrootte. Volgens de productfiches en websites van de producenten zouden deze producten allen een gelijkaardige samenstelling en werking hebben. Echter, zowel uit de XRD-analyses om de mineralogische samenstelling te bepalen als uit de korrelgroottebepaling blijkt dat er wel degelijk grote verschillen kunnen zijn tussen de verschillende producten.

De korrelgrootte varieerde van 25 tot 80 μm (mediaan) voor de meeste zeolietproducten. Zeo B week hiervan af met een korrelgrootte van 305 μm (mediaan). Wat betreft de mineralogische samenstelling bleek de samenstelling van Zeo A, B, D, E, F, G, H, J en K sterk op elkaar te lijken, met de aanwezigheid van clinoptiloliet-heulandiet, kwarts, muscoviet/illiet, en smectiet/vermiculiet/chloriet/"mixed layers", eventueel aangevuld met kaolinit. De intensiteit van de piek van smectiet/vermiculiet/chloriet/"mixed layers" was daarbij sterker in Zeo A, E, F en G dan in de andere zeolietproducten. Deze producten komen uit mijnen in Turkije (A), Slowakije (E en F), of een ongekend land (G). Twee producten weken qua samenstelling sterk af van de andere producten: Zeo C, uit Duitsland, bevatte geen clinoptiloliet-heulandiet maar wel natroliet, en geen kwarts maar wel orthoclaas. Zeo I bevatte geen enkel zeoliet, en bestond enkel uit kleimineralen.

Deze verschillen in de samenstelling en korrelgrootte van de zeolietproducten kunnen gebruikt worden om de resultaten van de proeven in de volgende hoofdstukken te interpreteren.

6 IN VITRO SCREENING VAN VERSCHILLENDE ZEOLIETPRODUCTEN

6.1 Inleiding

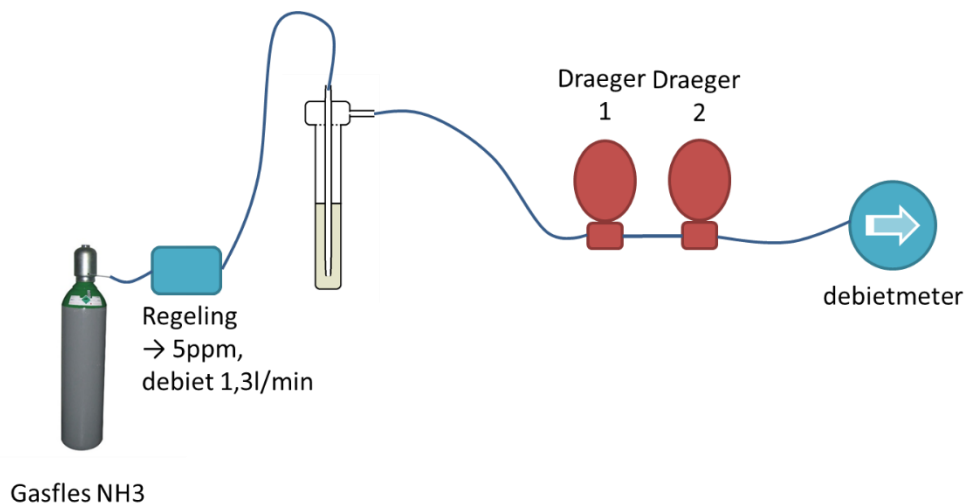
Uit de marktanalyse blijkt dat er veel verschillende zeolietproducten op de markt zijn. Zoals in eerdere hoofdstukken aangegeven, kan de samenstelling van deze producten variabel zijn en is deze vaak zelfs niet gekend door de verkopers. Het vermogen van een bepaald product om ammoniak te capteren hangt af van de exacte samenstelling, korrelgrootte en zuiverheid van het product. Via XRD-analyses kon de mineralogische samenstelling van de producten bepaald worden. De link tussen de exacte samenstelling van de zeolietproducten en hun ammoniakcapterend vermogen is echter nog niet gekend. Via een *in vitro* proefopstelling werd gekeken of het mogelijk is om op laboschaal de **ammoniakcapterende capaciteit van zeolieten op een snelle manier te screenen en om de totale adsorptiecapaciteit te achterhalen**. Als laatste werd ook bekeken of de **manier van bewaring** invloed heeft op de bekomen resultaten, namelijk of onafgesloten bewaring in een omgeving met ammoniak zorgt voor een adsorptie van het aanwezige ammoniak uit de omgevingslucht en bijgevolg een lagere ammoniakopnamecapaciteit bij gebruik van het product.

6.2 Methode en resultaten

6.2.1 Opzet van een snelle in vitro screeningsmethode voor het bepalen van de adsorptiecapaciteit van zeolieten

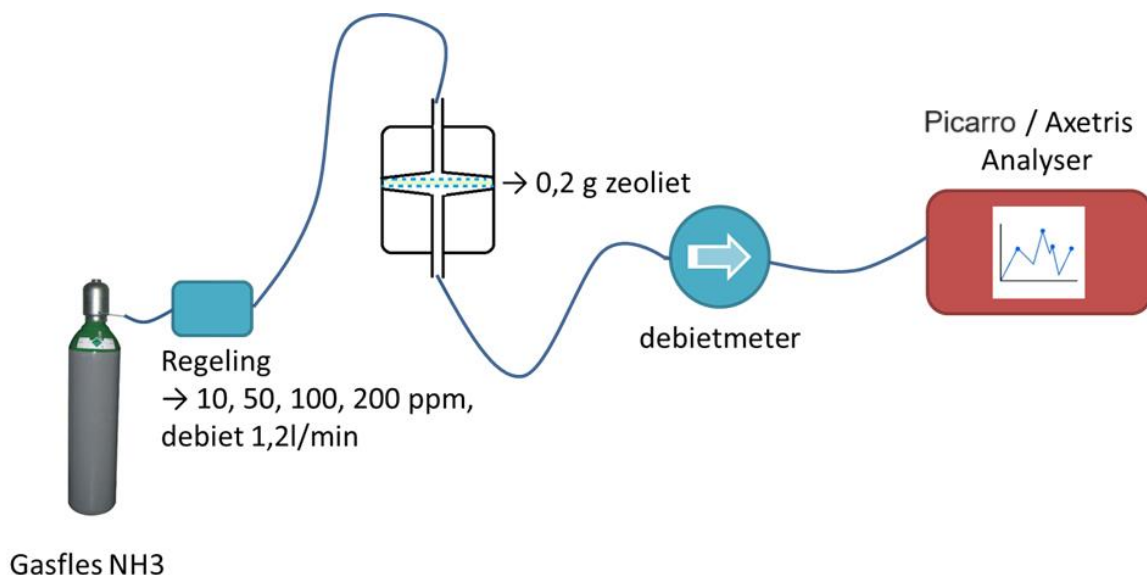
Een labo-opstelling werd opgezet in het kalibratielokaal op ILVO – Eenheid Technologie en Voeding. In deze ruimte is er de mogelijkheid om door middel van NH_3 en N_2 bevattende gasflessen en met behulp van flowmeters de gewenste concentratie en debiet van een luchtstroom te bepalen. In een eerste proefopstelling (Figuur 17) werd een concentratie van 5 ppm ammoniak toegepast bij een debiet van 1,3l/min. Het gas werd via een teflon buisje van 4 mm binnendiameter naar een gaswasfles geleid, waar het door een laag zeolieten van 30g ging. Na de passage door de laag zeolieten werd de lucht vervolgens verder via een teflon buisje naar twee Dräger C300 sensoren geleid, die de resterende ammoniakconcentratie in de lucht bepaalden. Aan het einde van de opstelling controleerde een debietmeter het debiet dat door de opstelling ging.

Tijdens deze eerste proef werd al snel duidelijk dat de opstelling aangepast diende te worden, aangezien de resterende ammoniakconcentratie na het met zeoliet gevuld gaswasflesje zo goed als nul werd gedurende een lange periode. Het fijngemalen zeolietpoeder werd bovendien meegenomen door de luchtstroom en kwam zo in de leidingen terecht, waar het verder ammoniak kon capteren. Dit is uiteraard niet gewenst.



Figuur 17: Laboproefopstelling waarbij ammoniak uit een gasfles door een gaswasfles gevuld met zeolieten gestuurd wordt. Het resterende ammoniakgehalte in de lucht wordt gemeten door 2 Draeger sensoren.

De opstelling werd aangepast met een gewenste screeningstijd van 30 minuten als streefdoel. De gaswasfles met zeolieten werd vervangen door een omgebouwde waterblokfilter. Hierbij kwam het gas aan één zijde van de filterdoos toe. In de doos werd een laag van 0,2 g zeolieten tussen 2 membraanfilters geklemd, waarna het doosje dicht geschroefd werd. Dit heeft als voordeel dat de lucht minder preferentiële kanalen kan vormen (doorgangen doorheen het staal waarbij de lucht minder weerstand ondervindt en die daardoor een hogere luchtstroom hebben) en dat het zeoliet niet kan opstuiven en in de leidingen terecht kan komen. Na de filter met zeolieten, ging de lucht via een teflonbuisje naar een gas analyser, die de resterende concentratie aan ammoniak in de lucht bepaalde. Een illustratie van deze opstelling wordt weergegeven in Figuur 18.



Figuur 18: Geoptimaliseerde labo-opstelling waarbij ammoniak uit een gasfles door een zeolietfilter gestuurd wordt. Het resterende gehalte in de lucht wordt gemeten door een gas analyser.

Met deze opstelling werd in een eerste proef de ammoniakadsorptie bij verschillende aangeboden gasconcentraties (10, 50 en 100 ppm) getest met Zeo A. Figuur 19 toont de **adsorptiecurves** met de percentuele opname van het aangeboden ammoniak door de zeoliet filter bij de verschillende aangeboden concentraties.

Bij **10 ppm** is er een hoge relatieve adsorptie van het aangeboden ammoniak. De adsorptie van het aangeboden ammoniak door de zeolietfilter neemt geleidelijk af met de tijd.

Bij **100 ppm** is een snelle daling van de adsorptie te zien waarna een plateau wordt bereikt bij een adsorptie van ongeveer 15% van de aangeboden NH_3 -concentratie. Vermoedelijk kan het zeoliet onvoldoende snel het aangeboden ammoniak opnemen en gaat de grootste hoeveelheid ammoniak ongehinderd door de zeolietfilter.

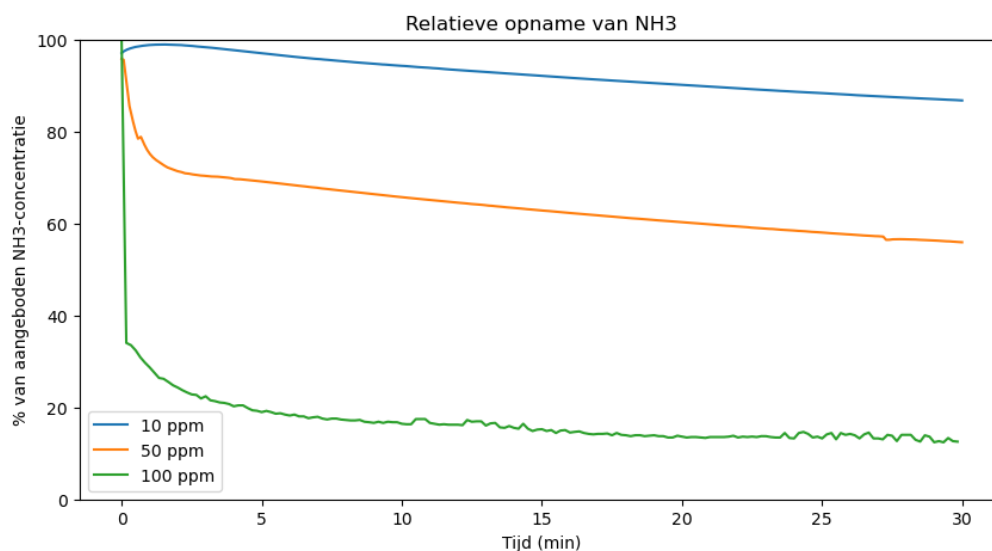
Bij **50 ppm** zien we initieel een snelle daling van de adsorptie. Deze snelle daling stopt echter veel sneller dan bij 100 ppm en wordt gevolgd door een geleidelijke daling van de adsorptie zoals bij 10 ppm. De vervolgprouven werden uitgevoerd met 50 ppm ammoniak.

Wanneer lucht met een bepaalde ammoniakconcentratie door een laag zeolieten gestuurd wordt, wordt een bepaald gedeelte van het toegediende ammoniak gecapteerd door de zeolieten. Dit gedeelte is afhankelijk van de hoeveelheid zeolieten, de concentratie van het toegediende gas en de luchtsnelheid. Ammoniakcaptatie door zeolieten gebeurt voornamelijk via adhesie aan de poriën in de zeolieten. Hoe langer de zeolieten blootgesteld worden aan ammoniak en hoe meer de poriën gevuld zijn, hoe minder ammoniak nog kan opgenomen worden. Dit is ook te zien aan trend van de ammoniakadsorptie bij continue metingen van de ammoniakconcentratie in de lucht nadat deze door een zeolietfilter ging (zie Figuur 19). Deze ammoniakadsorptie curve wordt gemaakt door de gemeten ammoniakconcentratie na de zeolietfilter af te trekken van de aangeboden ammoniakconcentratie, en eventueel te delen door de aangeboden ammoniakconcentratie om dit percentueel uit te drukken. De totale ammoniakadsorptie door het staal kan dan berekend worden door de area under the curve (AUC) te berekenen en te vermenigvuldigen met het debiet van de lucht.

$$A_{\text{NH}_3} = \sum_{i=0}^n (C_{\text{NH}_3} - C_{\text{NH}_3,i}) * \Delta t_i * D$$

Waarbij $\left\{ \begin{array}{l} A_{\text{NH}_3}: \text{de adsorptie van } \text{NH}_3 \text{ door het zeoliet [g]} \\ n: \text{het aantal meetpunten} \\ C_{\text{NH}_3}: \text{de aangeboden concentratie aan } \text{NH}_3 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3}\right] \\ C_{\text{NH}_3,i}: \text{de gemeten concentratie aan } \text{NH}_3 \text{ op moment } i \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^3}\right] \\ \Delta t_i: \text{het tijdsinterval tussen meetpunten [s]} \\ D = \text{debiet} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right] \end{array} \right.$

Om een uniformer resultaat te bekomen kan nog eens gedeeld worden door de totale hoeveelheid zeoliet die gebruikt werd in de opstelling om een ammoniakcaptatie per gram zeoliet te bekomen.



Figuur 19. Ammoniakadsorptie door 0,2g zeoliet in een zeolietfilter bij aangeboden concentraties van 10, 50 en 100ppm.

6.2.2 Validatie van de opstelling

Om de invloed van adsorptie door de opstelling zelf in te schatten, werd een reeks proeven uitgevoerd. Eerst werd gas rechtstreeks naar de gas analyser gestuurd via de teflonbuisjes, zonder filterbox. Daarna werd een lege filterbox ertussen geplaatst. Vervolgens werd ook de opstelling getest met een negatieve controle, namelijk wit zand. Als laatste werd de filterbox gevuld met zeoliet getest. Resultaten zijn terug te vinden in Tabel 8. Hieruit blijkt dat de opstelling tijdens de eerste keer dat ammoniak toegevoegd werd een hogere ammoniakcaptatie heeft dan bij de herhalingen die erna kwamen. Dit is waarschijnlijk een effect van ammoniakadsorptie door de opstelling zelf, ook al was deze gemaakt uit materialen die weinig tot geen ammoniak zouden mogen adsorberen. Als gevolg hiervan moet voor de start van de proeven de lege opstelling eerst gespoeld worden met het ammoniakgas gedurende 15 minuten, zodat de opstelling verzadigd is. Als dit gebeurde, waren de resultaten tussen de eerste meting en daarop volgende metingen meer herhaalbaar. De toevoeging van de lege filterbox zorgde voor een beperkte stijging van de ammoniakcaptatie. De filterbox zelf leek dus een kleine ammoniakadsorptie te hebben. De opstelling met wit zand gaf gelijkaardige captaties als een lege filterbox. Na toevoeging van 0,2g zeolietproduct in de filterbox, was de ammoniakcaptatie ongeveer 10 keer groter dan deze door de lege opstelling. Variaties in de bekomen waarden kunnen veroorzaakt worden door onzekerheden in de opstelling, namelijk de effectieve concentratie in de NH_3 gasfles (onzekerheid van 10% op de waarde van het certificaat) en de debieten van de flowmeters. Daarnaast kunnen kleine wijzigingen in de omgevingsparameters (temperatuur gasflessen, temperatuur zeolieten, e.d.) mogelijk ook voor wijzigingen zorgen. We kunnen wel stellen dat het **grootste deel van de geobserveerde ammoniakcaptatie effectief door de zeolieten komt en dat deze ook de grootste variatie veroorzaken**, zeker bij opeenvolgende metingen.

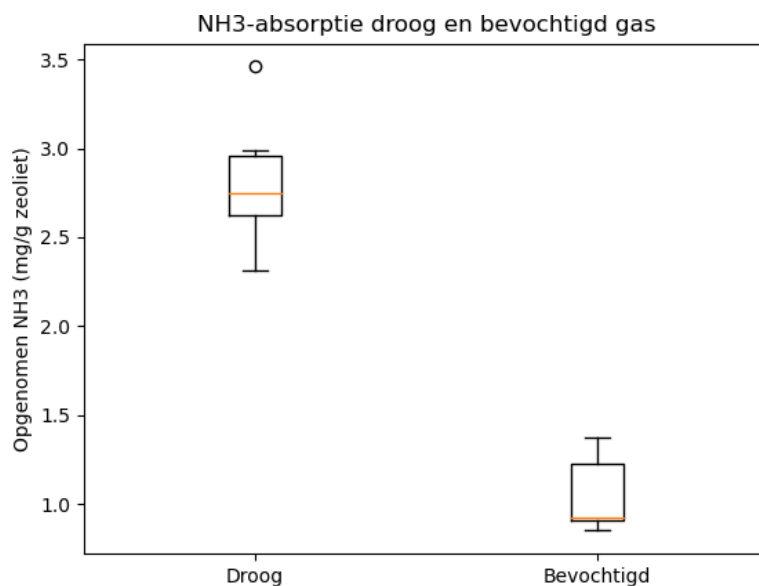
Tabel 8. Ammoniakopname (in mg) bij aanbieden van 50 ppm ammoniak aan een debiet van 1,15 l/min gedurende 11 minuten.

OPSTELLING	2023-05-17		2023-06-13	
	Herhaling 1	Herhaling 2	Herhaling 1	Herhaling 2
RECHTSTREEKS NAAR ANALYSER, EERSTE METING	0,043		0,034	
RECHTSTREEKS NAAR ANALYSER, VERVOLGMETINGEN	0,021		0,018	0,016
LEGE FILTERBOX	0,029	0,029	0,024	0,021
FILTERBOX MET WIT ZAND	0,028	0,028		
FILTERBOX MET ZEOLIET	0,220	0,227	0,231	0,257
ADSORPTIE OPSTELLING T.O.V. ZEOLIET	13,2%	12,8%	9,7%	8,8%

6.2.3 Snelle screening van de adsorptiecapaciteit van enkele zeolietproducten

De hierboven beschreven snelle screening van de adsorptiecapaciteit werd uitgevoerd met Zeo A, E en F en dit zowel zonder als met toevoeging van vocht in de aangeboden lucht. Hiervoor werd een constante luchtstroom met 50 ppm NH₃ aangeboden gedurende 30 minuten. De keuze van deze drie producten werd gebaseerd op de marktstudie (zie Hoofdstuk 4).

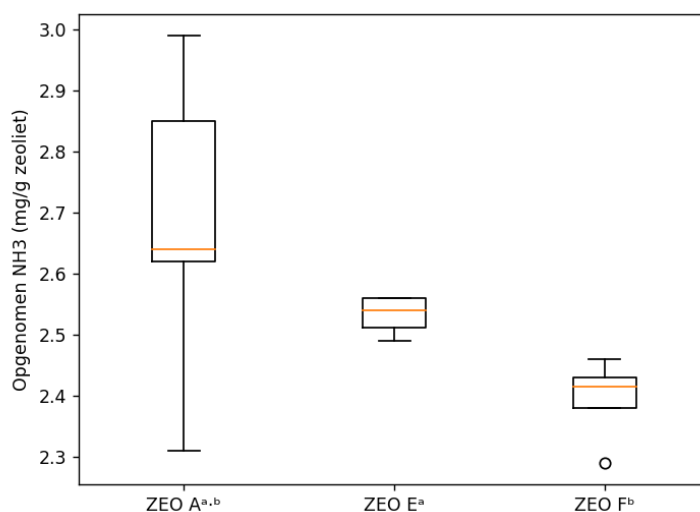
Tijdens de proeven bleek er een duidelijk effect te zijn van het al dan niet toevoegen van **vocht** in de aangeboden lucht op de adsorptiecapaciteit (zie Figuur 20). Voor Zeo A werd een significant hogere adsorptie gemeten bij droge lucht in vergelijking met bevochtigde lucht. Een gelijkaardige vaststelling werd gerapporteerd door (Grant Glover et al., 2011; Khabzina & Farrusseng, 2018), waarbij de zeolieten tot wel 5 keer meer ammoniak konden opnemen bij droge lucht (0% relatieve vochtigheid) dan bij lucht met 80% relatieve vochtigheid. Daarom worden de resultaten van de verschillende metingen hieronder opgesplitst.



Figuur 20: Ammoniakadsorptie (in mg per g zeoliet Zeo A) voor hetzelfde zeolietproduct bij droge of bevochtigde lucht.

6.2.3.1 Droge lucht

Figuur 21 geeft de samenvatting van 3-4 herhalingen van de verschillende zeolietproducten weer. Zeolietproduct **Zeo A** heeft zichtbaar een hogere variabiliteit tussen herhalingen dan de andere 2 producten, hoewel dit niet significant was volgens de Levene test ($p = 0,11$). Mogelijk heeft dit te maken met de heterogeniteit van het product in combinatie met de lage dosis die gebruikt wordt in de opstelling of er worden toch kleine preferentiële routes doorheen het staal gevormd. Gemiddeld gezien kunnen er verschillen opgemerkt worden tussen de verschillende geteste zeolietproducten. De **ammoniakadsorptie was het hoogst voor zeolietproduct Zeo A**. Deze heeft echter een hoge variabiliteit, waardoor deze niet significant verschillend was van Zeo E en F. Zeo A wordt gevolgd door **Zeo E** en **Zeo F**, die respectievelijk gemiddeld gezien 4,3% en 10,7% minder ammoniak opnamen dan Zeo A in deze 30 minuten. De resultaten van Zeo E en Zeo F zijn wel beduidend minder variabel bij verschillende herhalingen en zijn onderling wel significant verschillend van elkaar.



Figuur 21. Ammoniakadsorptie van verschillende zeolietproducten gedurende een 30 minuten durende screening met droge lucht.

6.2.3.2 Bevochtigde lucht

De screening werd ook enkele keren uitgevoerd met bevochtigde lucht. De bevochtiging gebeurde met behulp van een bubbel luchtbevochtiger. Hiermee kan de luchtvochtigheid echter niet specifiek geregeld worden. De resultaten in Tabel 9 gebeurden op 2 verschillende dagen die een maand uit elkaar lagen. Op de eerste dag werden Zeo A en Zeo F elk 2 maal getest. Op de tweede dag werden Zeo E en Zeo F elk 2 maal getest. De resultaten hiervan kunnen gevonden worden in Tabel 9. Hierbij is het onmiddellijk duidelijk dat de resultaten voor Zeo F op dezelfde dag zelf wel herhaalbaar zijn, maar niet tussen de twee afzonderlijke dagen. Mogelijk komt dit door de luchtbevochtiger, die niet exact ingesteld kan worden. Er is dus nood aan extra optimalisatie van de opstelling bij het gebruik van bevochtigde lucht om de luchtvochtigheid stabiel te regelen. De onderlinge ranking van de producten is gelijkaardig aan wat gezien werd in de screening met droge lucht. Namelijk, **Zeo A** heeft een hogere NH_3 adsorptie dan Zeo F en vervolgens was de adsorptie van **Zeo E** hoger dan deze van **Zeo F**.

Tabel 9. Adsorptie van NH_3 (mg/g zeoliet) door drie zeolietproducten bij toediening van 50 ppm NH_3 na bevochtiging van de lucht.

DAG	ZEO A (1)	ZEO A (2)	ZEO E (1)	ZEO E (2)	ZEO F (1)	ZEO F (2)
1	0,937	0,908			0,708	0,734
2			0,657	0,733	0,472	0,469

6.2.4 Totale adsorptiecapaciteit bepaald in praktijkomgeving

Een snelle screening van de totale adsorptiecapaciteit van de zeolieten lijkt onmogelijk via de labo-opstelling, aangezien het toedienen van hogere NH_3 -concentraties niet zorgt voor een snellere opname van en bijgevolg snellere verzadiging van de zeolieten met NH_3 . De hierboven omschreven opstelling zou gebruikt kunnen worden om de totale captatiecapaciteit van een zeoliet te bepalen, door gas aan te bieden tot de ammoniakcaptatie van het staal nul is. De reductie van de ammoniakcaptatie door de zeolieten in een staal gebeurt echter zeer geleidelijk en gaat in de limiet naar nul. De gebruikte gasflessen hebben niet de capaciteit om gedurende deze volledige periode gas te voorzien. Daarnaast zou de kostprijs van zo'n onderzoek snel oplopen. Daarom werd de opstelling gereproduceerd in een praktijkomgeving waar ammoniak continu en onbeperkt ter beschikking is.

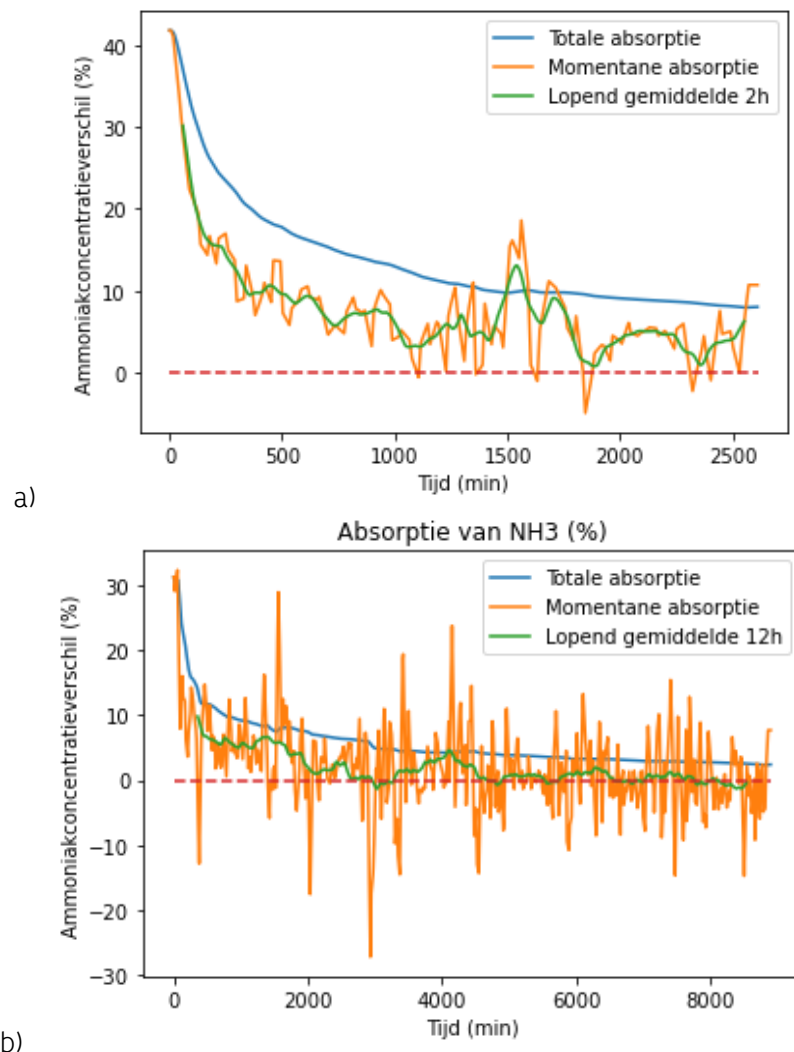
Een filterbox (een grotere versie van de omgebouwde waterblokfilter gebruikt in het labo) werd opgehangen in een varkensafdeling op de ILVO Varkenscampus (Figuur 22). In de filterbox paste 1,25 g zeoliet. De proef in de stal werd uitgevoerd met zeolietproduct Zeo A. Deze werd na een stoffilter gekoppeld aan een teflon meetleiding. Aangezien de concentratie in een varkensstal continu verandert, werd een tweede meetleiding op dezelfde locatie geplaatst om de effectieve ingaande gasconcentraties in de filterbox te bepalen. Beide meetleidingen werden aangesloten aan een pomp die zorgde voor een continue luchtafzuiging van 4l/min op elke leiding. De pomp was gekoppeld aan een FTIR gas analyser die, via het gebruik van een bypasspomp, de kanalen serieel overliep en elk kanaal gedurende 7-10 minuten analyseerde. De lucht in beide leidingen werd continu aangezogen door een pomp, onafhankelijk van het feit of deze lucht geanalyseerd wordt door de gas analyser. Er is dus een continue filtering van de stallucht door het zeolietstaal in de filterbox. Gedurende enkele dagen werd sequentieel de ammoniakconcentratie van de ingaande en uitgaande lucht van de filterbox bemeten.



Figuur 22. Concentratiemetingen en bepaling van de adsorptiecapaciteit van Zeo A met behulp van een filterbox (wit-groene doos) in een vleesvarkensafdeling.

Bij twee herhalingen werd telkens een staal van 1.5g zeoliet in een grote filterbox opgehangen in een varkensstal. Het verloop van de momentane ammoniakadsorptie (in percentage van de aanwezige stalconcentratie) wordt weergegeven op Figuur 23. Om de invloed van schommelingen in de stalconcentraties op te vangen die in deze momentane adsorpties te zien zijn werd ook het lopend gemiddelde van deze adsorpties over 12 uur en het gemiddelde over de volledige periode vanaf de start geplot. De grootste ammoniakadsorpties door de filter gebeuren in de eerste paar uren. Daarna neemt de adsorptie geleidelijk aan af tot de momentane adsorptie rond de nul schommelt na 2-4 dagen. Deze proefopzet lijkt dus geschikt om de totale adsorptiecapaciteit van zeolieten in te schatten.

Gedurende de eerste herhaling (2 dagen) werd in totaal **9,2 mg NH₃/g zeolietproduct** opgenomen, in de tweede herhaling (4 dagen) was dit **9,6 mg NH₃/g zeolietproduct**. De gemiddelde concentratie aan ammoniak in de stal was 19,3 en 20,0 ppm, respectievelijk. De temperatuur in de stal schommelde tussen 19,8 en 23,5 °C.



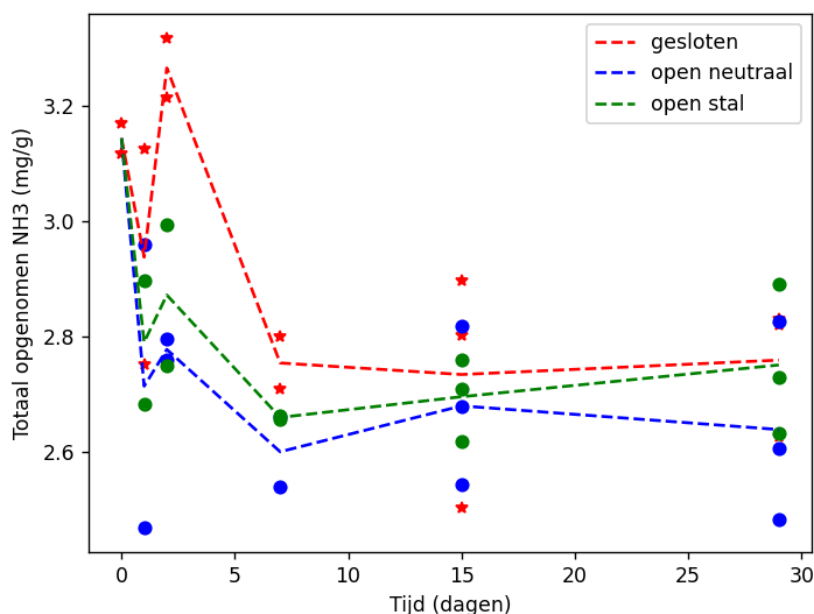
Figuur 23: Adsorptie van ammoniak door een zeolietfilter (Zeo A) in een vleesvarkensafdeling, uitgedrukt in percentage van de ammoniakconcentratie in de stal. In figuur a werd de filter 2 dagen opgehangen. In figuur b 4 dagen.

6.2.5 Invloed van bewaring op adsorptiecapaciteit

Om te onderzoeken wat de mogelijke invloed is van de manier waarop zeolieten bewaard worden op hun adsorptiecapaciteit, werd volgend experiment uitgevoerd. Na opening van een nieuwe zak Zeo A werd het product in 3 verschillende potten verdeeld. Op dat ogenblik werden ook 2 stalen uit de zak genomen. Eén pot werd luchtdicht gesloten bewaard met deksel in het labo, één pot werd open bewaard in neutrale omgevingslucht (een loods) en één pot werd open bewaard in een melkveestal, met blootstelling aan o.a. ammoniak.

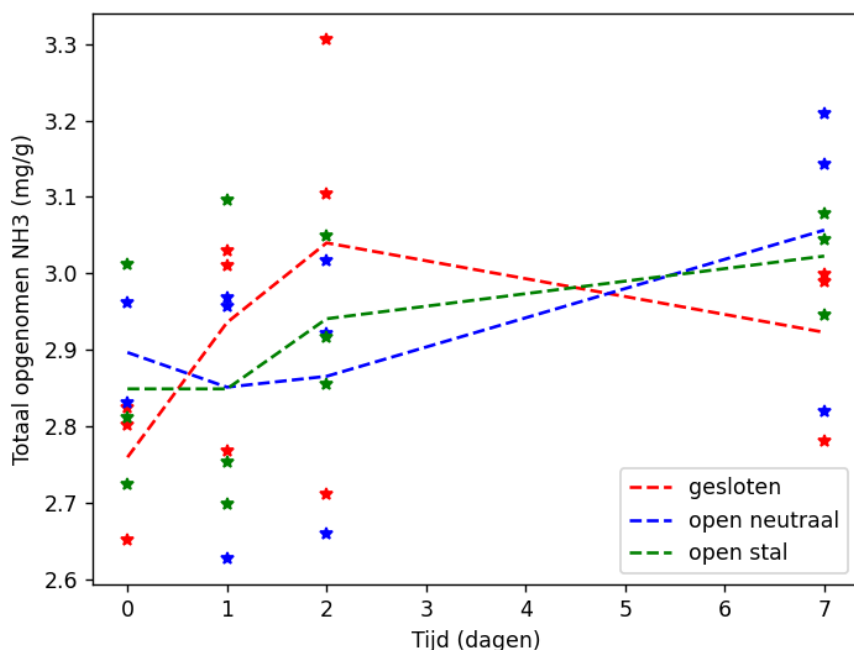
Op dag 1 (24u na de start van de proef), dag 2 en dag 7 werden telkens 2 stalen uit elke pot genomen. Op dag 15 en dag 29 werden telkens 3 stalen uit de verschillende potten genomen. Alle stalen (0,2 g/staal) werden direct na staalname geanalyseerd met de geoptimaliseerde labo-opstelling voor snelle screening van de adsorptiecapaciteit zoals omschreven in 6.2.1. Tijdens de labo-proef werd gedurende 30 minuten droge lucht met 50 ppm NH_3 door de filter met zeolieten gestuurd.

Het resultaat kan gezien worden in Figuur 24. Gedurende de eerste week is er veel variatie in de gemeten waarden. Na dag 7 zijn de resultaten stabiel. De grote variabiliteit en gelijkaardige trend tussen de stalen doet vermoeden dat dit eerder veroorzaakt wordt door **toevallige wijzigingen in beïnvloedende effecten van de omgeving en de opstelling**.



Figuur 24. Ammoniakadsorptie van zeolietproduct Zeo A bij bewaring in een gesloten doos, een open doos bewaard in een neutrale omgeving en een open doos bewaard in een melkveestal gedurende 1 maand.

Door de sterke variabiliteit in de eerste week van de eerste proef, en het gebruik van 2 stalen per meetmoment in deze periode, werd de proef herhaald gedurende 7 dagen. Het resultaat van de tweede proef kan gevonden worden in Figuur 25. Hierbij lijkt er een positief effect te zijn van de duur van bewaring op de adsorptiecapaciteit van het geteste product. Dit is eerder onwaarschijnlijk. Door de grote variabiliteit tussen de stalen is het moeilijk om voldoende bewijs te behalen van de invloed van de manier en duur van bewaring op de adsorptiecapaciteit van de stalen bij deze labo-opstelling.



Figuur 25. Ammoniakadsorptie van zeolietproduct Zeo A bij bewaring in een gesloten doos, een open doos bewaard in een neutrale omgeving en een open doos bewaard in een melkveestal gedurende 1 week.

6.3 Conclusies

Om de snelle screening van de adsorptiecapaciteit van zeolieten mogelijk te maken, werd een labo-opstelling gemaakt. Na een eerste test werd de opstelling geoptimaliseerd en werd de ammoniakconcentratie bepaald die het mogelijk maakt om de duur van het experiment te beperken tot een half uur. Hiermee is het mogelijk om een onderscheid te maken in de adsorptiecapaciteit van ammoniak van de verschillende zeolietproducten. Hierbij is het erg belangrijk om rekening te houden met de variabelen van de opstelling (debiet en concentratie van de NH_3 -luchtstroom, gebruik van bevochtigde of droge lucht, NH_3 -opname door gebruikte materialen in de opstelling) en deze zo constant mogelijk te houden. Een belangrijke kanttekening is dat de resultaten van Zeo A erg variabel bleken. Het is momenteel niet duidelijk wat hiervan de oorzaak was. Mogelijk komt dit door de eigenschappen van het product zelf (zoals mogelijke heterogeniteit van het product).

Op basis van de resultaten van de screeningstesten met droog en bevochtigd gas blijkt dat de opname van ammoniak door de zeolietproducten beduidend lager is bij gebruik van vochtige lucht in vergelijking met het gebruik van droog gas. Het vochtgehalte in de stallucht kan dus een cruciale rol spelen in de werkzaamheid van zeolieten. In onze opstelling was het niet mogelijk om de exacte luchtvochtigheid te regelen. Hierdoor kon geen vergelijking gemaakt worden tussen verschillende luchtvochtigheden.

Uit zowel de screening met droge als met bevochtigde lucht werd het duidelijk dat Zeo F het minst ammoniak opneemt van de drie geteste producten. In de screening met droge lucht nam Zeo A gemiddeld het meest ammoniak op. Hoewel alle drie de producten een zeer gelijkaardige samenstelling hebben en Zeo E en Zeo F zelfs uit dezelfde mijn komen, lijkt Zeo E meer ammoniak te kunnen opnemen in de screening dan Zeo F. Mogelijk is dit gerelateerd aan de kleinere korrelgrootte van het product. De screening bevat een zeer lage dosis zeolieten. Het is mogelijk dat deze kleinere korrelgrootte enkel voordeel biedt op kleine schaal en speelt dit effect minder als een dikkere laag zeolieten wordt toegepast.

Om de totale adsorptiecapaciteit van zeolieten te kunnen bepalen werd een proefopstelling gemaakt in de ILVO varkenscampus. Bij continue toediening van stallucht met NH_3 had het zeolietproduct Zeo A een totale opnamecapaciteit tot 9,6 mg/g zeolietproduct. Dit is vergelijkbaar met voorgaande literatuur (zie Tabel 2).

Door de grote variatie tussen de verschillende stalen en staalnamemomenten kon niet aangetoond worden dat de omstandigheden waarin de zeolieten bewaard werden een invloed hadden op de ammoniakcaptatie capaciteit van de producten.

7 MESTCONTAINERPROEVEN MET VERSCHILLENDE ZEOLIETEN EN TYPES MEST

7.1 Inleiding

De resultaten van de samenstellingsanalyses en *in vitro* screening (resp. hoofdstuk 5 en 6) gaven aanwijzingen dat de verschillende zeolietproducten uit de marktstudie verschillen qua effectiviteit om NH_3 te adsorberen.

In dit hoofdstuk bekijken we het potentieel van verschillende zeolietproducten om NH_3 te adsorberen uit mest. We werken hiervoor met een opstelling met mestcontainers. In totaal werden vier mestcontainerproeven uitgevoerd: 2 op runderstalmest, 1 op rundermengmest en 1 op geitenstalmest. Hierbij werden over de 4 proeven heen 7 verschillende zeolietproducten getest. ZEO A werd getest in elke mestcontainerproef.

7.2 Methode

7.2.1 Mestcontainers en gas analyser

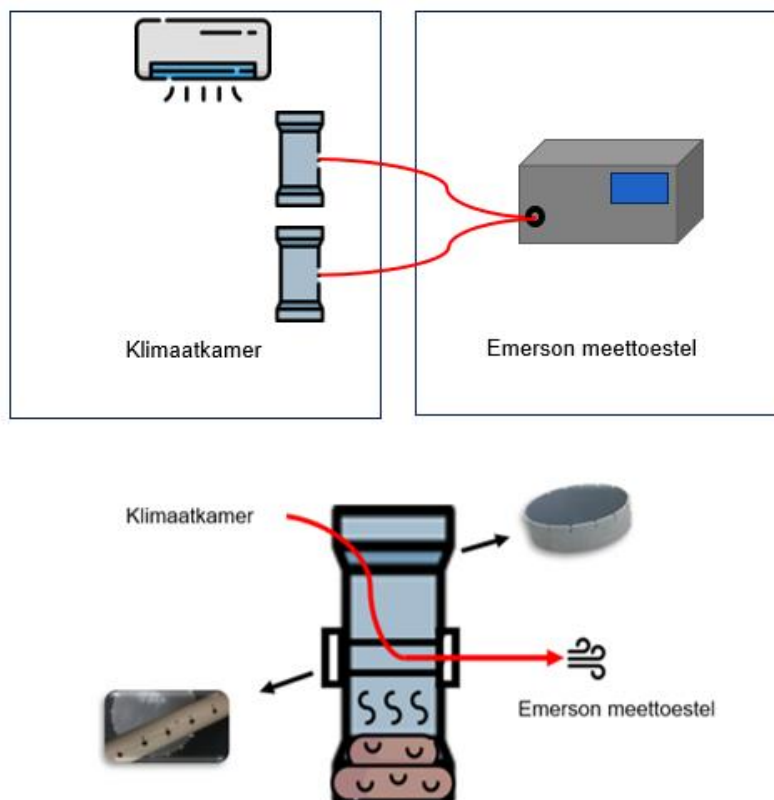
Het onderzoek werd uitgevoerd op de site van ILVO - eenheid DIER te Melle. De mestcontainers stonden in een klimaatkamer die verbonden was met een 2^{de} klimaatkamer met hierin de Emerson Cascade CT5200 multi-gas analyzer. Deze opstelling maakte het reguleren van het klimaat en het minimaliseren van externe invloeden mogelijk. De temperatuur van de klimaatkamer werd met behulp van een airco stabiel gehouden rond 17°C.

De mestcontainers werden geconstrueerd met PVC-buizen, met een totaal volume van 20 liter per container. De containers bestaan uit een onderste deel waarin de dierlijke mest wordt toegevoegd, en een bovenste deel met deksel. In dit bovenste deel zijn gaten aangebracht in de rand, waardoor omgevingslucht de container in kan komen (zie Figuur 26).

De gasstroom wordt gestuurd door twee jetpompen aangedreven door een schroefcompressor van Atlas Copco. De onderdruk in het systeem zorgt ervoor dat lucht uit de headspace van de container wordt gezogen. Via een geperforeerde buis centraal in de container gaat de mestlucht via een tube naar de Emerson analyzer. Er werd gekozen voor een systeem met onderdruk om te voorkomen dat vervuiling of ongewenste deeltjes in de leidingen of in het meettoestel terecht komen. Bovendien wordt op deze manier een ventilatiesysteem met onderdruk gesimuleerd, vergelijkbaar met die in geventileerde stallen.

De concentraties van ammoniak (NH_3), methaan (CH_4), koolstofdioxide (CO_2) en stikstofoxide (N_2O) worden per container gemeten in de uitgaande lucht met de Emerson Cascade Laser gasanalyzer, en dit gedurende 14 opeenvolgende dagen. De containers staan parallel geschakeld, wat inhoudt dat één container per keer gedurende 10 minuten gemeten wordt, terwijl de andere containers in bypass aan hetzelfde debiet geventileerd worden met een tweede jetpomp in de multisampler. Het meetbereik van het toestel staat weergegeven in Tabel 10. Naast de containers worden nog twee bijkomende kanalen uitgemeten, één die lucht uit de klimaatkamer zelf trekt, en een tweede die aangesloten is op een lege container.

Temperatuur in de headspace van de containers werd gemonitord met behulp van Testo 174H temperatuurloggers. Per behandeling werd in twee containers een logger geplaatst.



Figuur 26: Visuele voorstelling van de proefopstelling met de mestcontainers. Bovenaan: opstelling van de mestcontainers en de Emerson cascade analyzer in de klimaatkamers. Centraal: grafische voorstelling van de proefopstelling. Onderaan: grafische voorstelling van de luchtflow doorheen de mestcontainers wanneer deze aangesloten zijn op de Emerson cascade analyser. Linksonder: een foto van de geperforeerde buis centraal in de mestcontainer.

Tabel 10: Overzicht van het meetbereik en de resolutie van de Emerson cascade analyzer gebruikt in dit onderzoek.

Gas	Meetbereik (ppm)	Resolutie (ppm)
CH ₄ (hoog)	0 – 1.000	5
CH ₄ (laag)	0 – 200	0,5
CO ₂ (hoog)	0 – 40.000	50
CO ₂ (laag)	0 – 10.000	10
NH ₃	0 – 150	0,25
N ₂ O	0 – 15	0,005
H ₂ O	0 – 10%	0,003%

7.2.2 Behandelingen

In elke proef werd een controle van mest zonder zeolietproduct vergeleken met 3 of 4 behandelingen met zeolietproduct. Er waren telkens drie herhalingen (= containers) per behandeling, inclusief de controle.

Een overzicht van de toegepaste behandelingen en dosissen per proef wordt weergegeven in Tabel 11. Meer uitleg over de proefopzet per proef vind je hieronder.

7.2.2.1 Runderstalmest met ontdooide faeces

In deze eerste proef werd gewerkt met faecale stalen die genomen werd in het kader van het onderzoeksproject Grastech. De dieren stonden voor dit onderzoek allen op hetzelfde rantsoen. Uit een voorgaande proef, in het kader van een bachelorproef van Lorenzo Plant, bleek dat ontdooide mest en verse mest een zeer gelijkaardig NH₃-emissiepatroon vertonen. We verwachtten dus dat de zeolietproducten een vergelijkbare werking zouden hebben op deze ontdooide mest vergeleken met verse mest. Uit deze bachelorproef bleek echter ook dat ingevroren mest geen CH₄ meer uitstoot. In deze eerste proef kunnen we dus geen uitspraken doen over het effect van zeolieten op de CH₄ emissie.

Voor elke behandeling werd een basismengsel gemaakt van 12 kg mest, 1,2 kg stro en een bepaalde hoeveelheid zeolietproduct: 33g Zeo A, 22g Zeo E, of 55g Zeo F. Deze hoeveelheden waren gebaseerd op advies van de producenten zelf en op een praktijktoepassing op stalmest van resp. 150g/m²/week, 100g/m²/week en 250g/m²/week, herschaald naar het volume en de oppervlakte van de mestcontainers.

Dit basismengsel werd samengevoegd in een bakkersmixer (Figuur 27). Na een mengtijd van 2 minuten werd telkens 4 kg van deze mix overgeplaatst in een mestcontainer van 20 liter (Figuur 28). Hiermee was de mestcontainer ongeveer voor de helft gevuld. Van de overgebleven mix werd, per behandeling, een staal genomen van 132g mest-stro-mineraal mengsel. Deze monsters werden vervolgens aangevuld met 0,040 liter ureumoplossing, waardoor elk labostaal dezelfde mest-ureumverhouding had als de inhoud van de containers. Deze labostalen werden bewaard bij -20°C tot analyse. Nadat de containers naar het meetlokaal waren getransporteerd, werd per container 1,2 liter ureumoplossing (11g ureum per liter) bovenop elke mestmengsel, in de mestcontainers, toegevoegd. Dit resulteerde in een verhouding mest : ureum van 3:1 in de mestcontainers, terwijl de verhouding tussen mest en stro 10:1 bleef. Vervolgens werd de pH van elk mengsel (zie 7.2.3) gemeten en werden de mestcontainers afgesloten met een deksel. Daarna werden de mestcontainers aangesloten op de Emerson gasanalyzer in de klimaatkamer, waarna de metingen van start gingen.

Op dag 7 van de proef werden alle containers, inclusief de negatieve controle, geopend en werd een tweede gelijke dosis zeolieten van bovenaf toegevoegd.

Na een periode van veertien dagen werden alle metingen stopgezet. Elke mestcontainer werd hierna bemonsterd met een homogeen monster van ongeveer 100 gram, voordat de containers werden gelegeerd en gereinigd.



Figuur 27: Mengen van het mengsel van faeces en stro in de bakkersmixer.



Figuur 28: Vullen van de mestcontainers met 4kg stalmestmengsel.

7.2.2.2 Runderstalmest met verse faeces

In deze proef werd ervoor gekozen om met verse faeces te werken, om ook CH₄-productie te kunnen monitoren. De mestafname vond plaats één dag vóór aanvang van de proef, waarbij mest werd verzameld van dieren die zich in de ILVO-melkveestal bevonden. De stalen werden niet rectaal genomen, maar er werd mest opgevangen van dieren die spontaan feces produceerden.

Verder was de proefopzet gelijkaardig als in 7.2.2.1, met uitzondering van volgende verschillen:

- Dosis: De dosis voor alle zeolietproducten was 10,0g per container per week (= 150 g/m²/week). Deze dosis was gebaseerd op de dosis van Zeo A uit de eerste mestcontainerproef met stalmest, maar dan gelijkgesteld voor alle producten.
- Toepassingswijze: De zeolieten werden zowel bij de eerste (dag 0) als bij de 2^{de} (dag 7) toepassing on-top toegepast, zonder inmengen.

7.2.2.3 Rundermengmest

De mengmest werd van het ILVO melkveebedrijf verzameld, rechtstreeks uit de mestput. De verzamelde mest werd in grote emmers gegoten en tijdelijk afgedekt met een deksel, in afwachting van de start van de proef binnen een periode van maximaal 24 uur. Voor elke behandeling werd een mengsel van 30 kg mengmest en 187,5 g zeolietproduct gemengd in een bakkersmixer voor 2 minuten. Zo bekwamen we een verhouding van 6,25 g zeolietproduct per kg mest, of 50g per container. Deze dosis was deels gebaseerd op literatuur, om een voldoende hoge NH₃-reductie

verkrijgen, en deels op advies van de producenten. De pH van het mengsel werd gemeten voordat 8 kg van het mestmengsel in een mestcontainer van 20 liter werd gegoten. In deze proefopzet werd geen extra ureumoplossing toegevoegd. De resterende proefopzet was gelijkaardig als in 7.2.2.1.

7.2.2.4 Geitenstalmest

De geitenmest voor deze proef werd verzameld bij de Rodemoerhoeve, het bedrijf van Filip en Kristien Hermans – De Paep, gelegen in Sint-Gillis-Waas. In het kader van deze proef werd geitenmest verzameld uit het compartiment van de stal met de diepste mesthoop (ongeveer 50 cm diep). Met behulp van een riek en schop werd eerst de bovenlaag van 5 à 10 cm, voornamelijk vers stro, verwijderd (Figuur 29). Vervolgens werd de daaropvolgende 20-30 cm mest omgewoeld en werd een deel ervan overgebracht naar een kruiwagen. Om een uniforme verspreiding van de mest over de hele stal te bereiken, werden deze stappen herhaald op in totaal vijf verschillende locaties in de stal. Na het mengen van de verzamelde mest werden de mestcontainers gevuld tot een vast gewicht van 3 kg, en vervolgens met de hand stevig aangedrukt. Vanuit het resterende mestmengsel werden monsters genomen voor verdere analyse in het labo. Nadien werden de gevulde mestcontainers weer teruggebracht naar het ILVO.

Er werd een eerste dosis van 20 g zeolieten boven op het mestmengsel toegevoegd (Figuur 30). Deze dosis was gebaseerd op een preliminaire proef met geitenstalmest. In deze preliminaire proef werd 10g zeolietproduct per container toegevoegd, even veel als in de proef met runderstalmest. Uit de metingen bleek echter dat dit niet voldoende was om de hoge NH_3 -emissies voldoende te reduceren. Daarom werd de dosis verhoogd naar 20g zeolieten (= $300\text{g}/\text{m}^2/\text{week}$).

In deze proef werd geen ureumoplossing toegediend omdat er reeds met volledige stalmest gewerkt werd. De resterende proefopzet was gelijkaardig als in 7.2.2.1.



Figuur 29: Verzameling van de geitenstalmest.



Figuur 30: On-top behandeling van zeolieten op geitenstalmest in een mestcontainer.

7.2.3 **pH**

Gedurende elke proef werd de pH op vijf verschillende tijdstippen gemeten met behulp van een Testo 206-pH1 pH-meter. De metingen vonden plaats op de volgende momenten:

Voorafgaand aan het verspreiden van de zeolieten (1) en het aansluiten van de mestcontainers (dag 0) (2). Bij het toedienen van de tweede dosis zeolieten (dag 7) (3). Op het einde van de proef, eerst vanaf de bovenkant van de mestcontainers (4) en vervolgens na het mengen van de mest (dag 14) (5).

7.2.4 Labo-analyses

Bij iedere proef werden stalen genomen van het mestmengsel bij start van de proef (dag 0), en van de mest van iedere container na afloop van de proef (dag 14). Deze stalen werden geanalyseerd op:

- Totale stikstofgehalte (eiwit analyse): volgens de ISO 5983-2 (2009) methode. Deze methode bepaalt het totale stikstofgehalte door destructie van het monster met geconcentreerd zwavelzuur in aanwezigheid van kaliumsulfaat en een koperkatalysator. Organisch gebonden stikstof wordt omgezet in ammoniumsulfaat. Vervolgens wordt ammoniak vrijgesteld, bij de destillatie, door toevoeging van natriumhydroxide, verwijderd via geautomatiseerde stoomdestillatie en gevangen in een boorzuoroplossing. De geapteerde ammoniak wordt colorimetrisch getitreerd met zoutzuuroplossing, waarna het stikstofgehalte uit de geproduceerde ammoniak wordt berekend.
- Ammonium stikstofgehalte (NH₄-N): De methode voor het bepalen van het ammonium stikstofgehalte (NH₄-N) volgt de BAM/deel 3/05 (voor vloeibare mest) (Belgisch Staatsblad, 2021a) en BAM/deel 4/05 (voor vaste dierlijke mest) (Belgisch Staatsblad, 2021b). Hierbij wordt aan de oplossing met alkalilabele stikstofcomponenten magnesiumoxide toegevoegd. Dit zorgt ervoor dat ammonium als ammoniak vrijkomt, dat vervolgens via geautomatiseerde stoomdestillatie wordt verwijderd en opgevangen in een overmaat boorzuoroplossing. De hoeveelheid opgevangen ammoniak wordt automatisch colorimetrisch getitreerd met een zoutzuuroplossing.
- pH-waarde (enkel bij de proeven met geitenstalmest en runderstalmest met verse mest): De pH wordt bepaald in een waterig extract van het monster, waarbij de pH-meter is gekalibreerd met bufferoplossingen van pH 4 en 7. Na het aanlengen van de droge faeces met gedeïoniseerd water, wordt de pH gemeten.

7.2.5 Dataverwerking en statistische verwerking

Metingen werden uitgevoerd in concentratie (in ppm) en werden vervolgens omgezet naar emissies in (mg/kg mest/uur) met behulp van de volgende formule:

$$Emissie = Q_{wet} \times (C_{weti} - C_{weto}) * 10^{-6} * \frac{M}{V_m} * \frac{1}{gewicht} * 10^3$$

Met Q_{wet} = sample flow debiet (l/uur), C_{weti} = concentratie gas uit mest (ppm), C_{weto} = concentratie gas in achtergrond (ppm), M = molaire massa van ammoniak (17.031 g/mol), V_m = molair volume (l/mol) (ideale gaswet: V_m = R*T/p = 0,08314 * temperatuur in de klimaatkamer (K) / druk (1013,25 hPa) en gewicht = gewicht van mest in container (kg).

Voor elke meetkanaal werd eerst de Area Under The Curve (AUC) berekend, door alle datapunten te verbinden met een trapeziuminterpolatie en de oppervlakte onder de regressie te berekenen. Vervolgens werd voor elke container de AUC geminderd met de gemiddelde AUC van de controlekanalen (concentratie van de omgevingslucht in de klimaatkamer en van een lege container). Dan werd de normaliteit van de data per behandeling bepaald met de Shapiro-Wilk test. Als de data normaal verdeeld was, werd de homoscedasticiteit gecontroleerd met de Levene test. Indien de data homoscedastisch was, werd een one-way ANOVA-test uitgevoerd om te bepalen of er significante verschillen waren tussen de behandelingen. Bij significante resultaten uit de

ANOVA-test werd een post-hoc Tukey test uitgevoerd om te bepalen welke behandelingen significant van elkaar afweken. Als de data niet voldeed aan de assumpties van normaliteit, werd de Kruskal-Wallis test gebruikt. Indien deze test significante verschillen aangaf, werd een post-hoc Dunn's test uitgevoerd om te bepalen welke behandelingen significant van elkaar afweken. Als de data wel normaal verdeeld was maar niet homoscedastisch was, werd in plaats van de ANOVA-test een Welch's-test uitgevoerd. Bij significante resultaten werd een post-hoc Tukey test toegepast om te identificeren welke groepen van elkaar afweken. Er werd telkens gewerkt op het $\alpha = 0,05$ significantieniveau, waarbij een p-waarde onder deze drempel een significant verschil aanduidde.

Er is geen statistische verwerking van de temperatuurgegevens uitgevoerd vanwege het beperkte aantal loggers per behandeling (max. 2). Dit beperkte aantal loggers per behandeling maakte het niet mogelijk om betrouwbare statistische analyses uit te voeren. Daarnaast werd geen statistische verwerking toegepast in gevallen waarin de gemeten concentraties lager waren dan de omgevingsconcentratie, zoals het geval was bij N₂O.

7.2.6 Overzicht

Tabel 11: Overzicht van de verschillende behandelingen en analyses uitgevoerd in de vier mestcontainerproeven met zeolietproducten.

Matrix	Startdatum	Einddatum	Toepassingswijze		Toegepaste zeolietproducten + dosis (g/container/week)							Labo-analyses		
			Dag 0	Dag 7	A	B	C	D	E	F	G	Totale N	NH ₄ -N	pH
Runderstalmest met ontgooide faeces	01/09/2022	15/09/2022	Ingemengd	On-top	10				6,7	16,7		x	x	
Runderstalmest met verse faeces	27/07/2023	08/08/2023	On-top	On-top	10	10	10	10				x	x	x
Rundermengmest	10/08/2023	24/08/2023	Ingemengd	On-top	50	50			50	50		x	x	
Geitenstalmest	12/10/2023	19/10/2023	On-top	On-top	20				20	20	20	x	x	x

7.3 Resultaten

7.3.1 Runderstalmest met ontdooide faeces

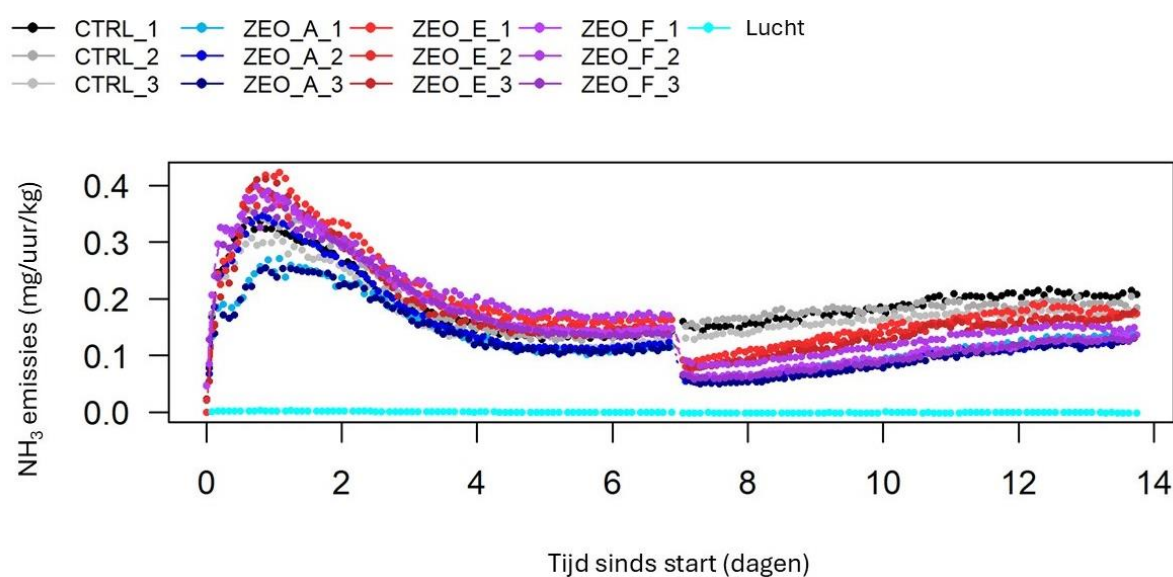
7.3.1.1 NH_3

In Figuur 31 wordt het verloop van de NH_3 -emissies weergegeven in de eerste mestcontainerproef met runderstalmest, waarbij met vooraf ingevroren faeces werd gewerkt. In Figuur 32, Figuur 33 en Figuur 34 wordt de volledige NH_3 -emissie per behandeling weergegeven gedurende de eerste 7 dagen (met de ingemengde dosis zeolieten), de laatste 7 dagen (met de on-top dosis zeolieten), en de volledige 14 dagen, resp.

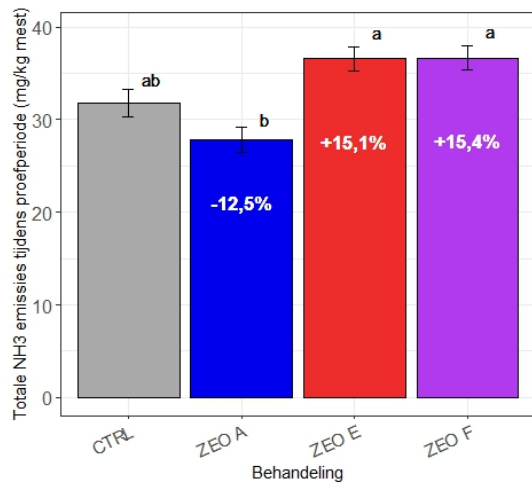
De eerste dosis zeolieten, die ingemengd werd in de mest, had geen significant effect op de NH_3 -emissies t.o.v. controle. Wel was er een significant verschil in de NH_3 -emissies tussen de verschillende zeolietproducten: Zeo A zorgde voor significant lagere NH_3 -emissies vergeleken met ZEO E en ZEO F. Vergeleken met de controlebehandeling zorgden zeolieten E en F voor numeriek hogere NH_3 -emissies, Zeo A voor numeriek lagere NH_3 -emissies.

De on-top behandeling na 7 dagen had een sterker NH_3 -reducerend effect. Zowel zeolieten A, E als F zorgden voor significante NH_3 -reducties vergeleken met controle, van resp. 47,6%, 21,9% en 40,6%. De NH_3 -emissies van de behandelingen met zeolieten A en F waren daarbij significant lager dan die met zeoliet E.

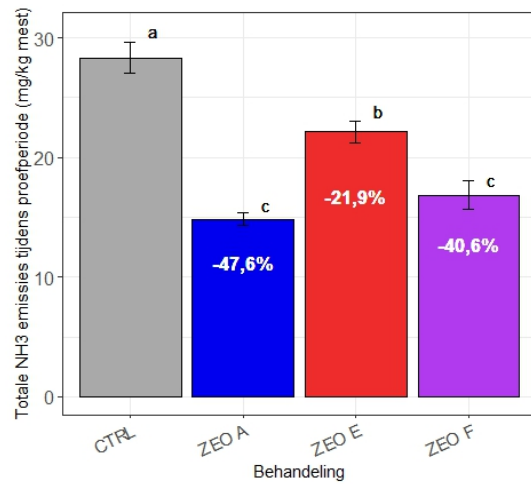
Uitgedrukt over de volledige meetperiode van 14 dagen, met zowel de ingemengde als de on-top dosis zeolieten, kon enkel Zeo A voor een significante NH_3 -reductie zorgen van 29,1%. Zeolieten E en F zorgden voor numerieke NH_3 -reducties van resp. 2,3% en 10,8%.



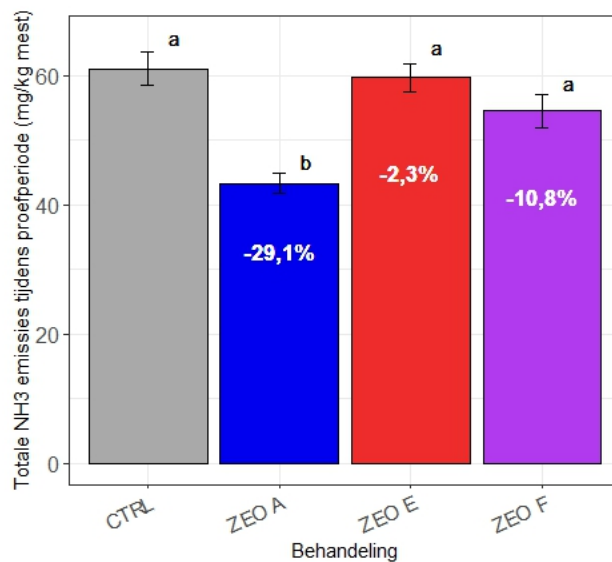
Figuur 31: Verloop van de NH_3 -emissies uit stalmest met ontdooide faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde NH_3 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.



Figuur 32: Barplot die de totale NH₃-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 1. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



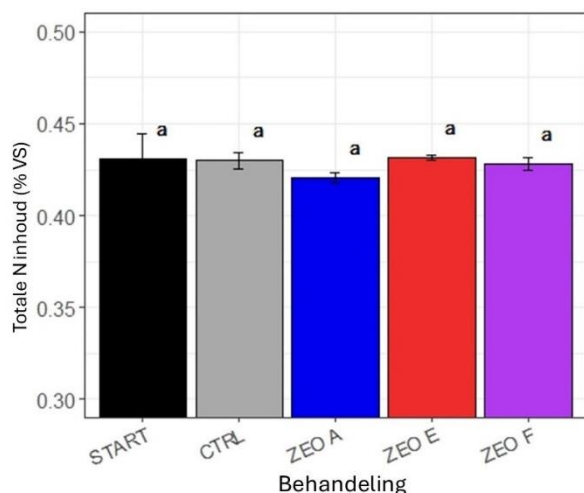
Figuur 33: Barplot die de totale NH₃-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 2. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



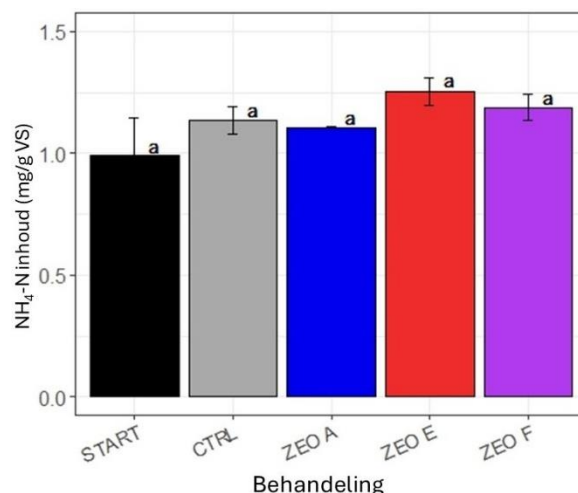
Figuur 34: Barplot die de totale NH₃-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.1.2 Totale N en NH₄-N inhoud van de mest

De analyse van de meststalen op totale N en NH₄-N inhoud toonde geen significante verschillen aan tussen de verschillende behandelingen (Zie Figuur 35 en Figuur 36).



Figuur 35: Barplot die de totale N-inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling in % van totale verse stof. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

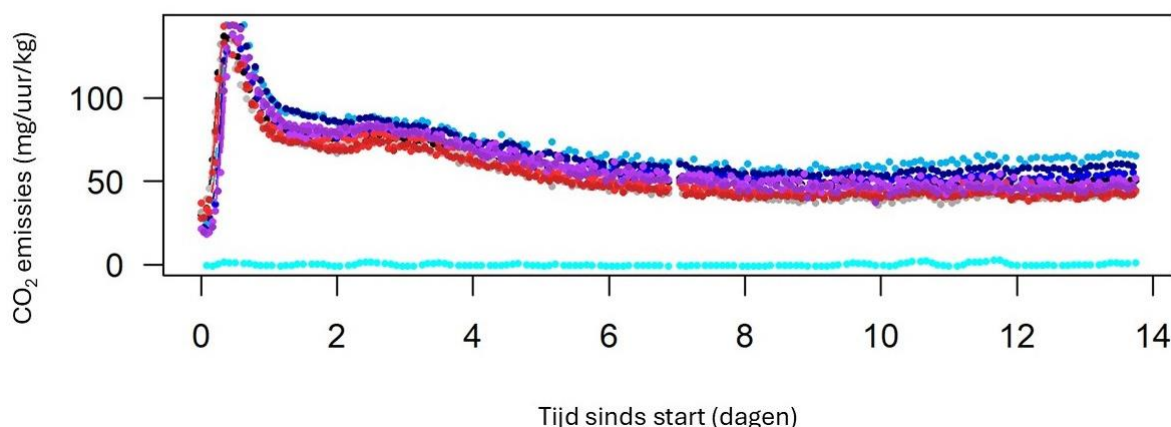


Figuur 36: Barplot die de NH₄-N-inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling, uitgedrukt in mg/g verse stof. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

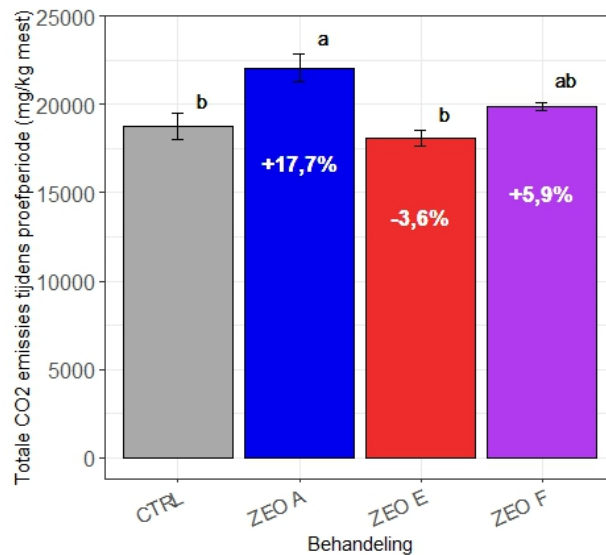
7.3.1.3 CO₂

De CO₂-emissies lagen gedurende de volledige proef het hoogst in de containers behandeld met zeoliet A (Figuur 37). Uitgedrukt over de volledige proefperiode lagen die CO₂-emissies bij zeoliet A significant hoger dan bij de andere behandelingen, nl. 17,7% (Figuur 38),

—●— CTRL_1 —●— ZEO_A_1 —●— ZEO_E_1 —●— ZEO_F_1 —●— Lucht
 —●— CTRL_2 —●— ZEO_A_2 —●— ZEO_E_2 —●— ZEO_F_2
 —●— CTRL_3 —●— ZEO_A_3 —●— ZEO_E_3 —●— ZEO_F_3



Figuur 37: Verloop van de CO₂-emissies uit stalrest met ontdooide faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CO₂-emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.



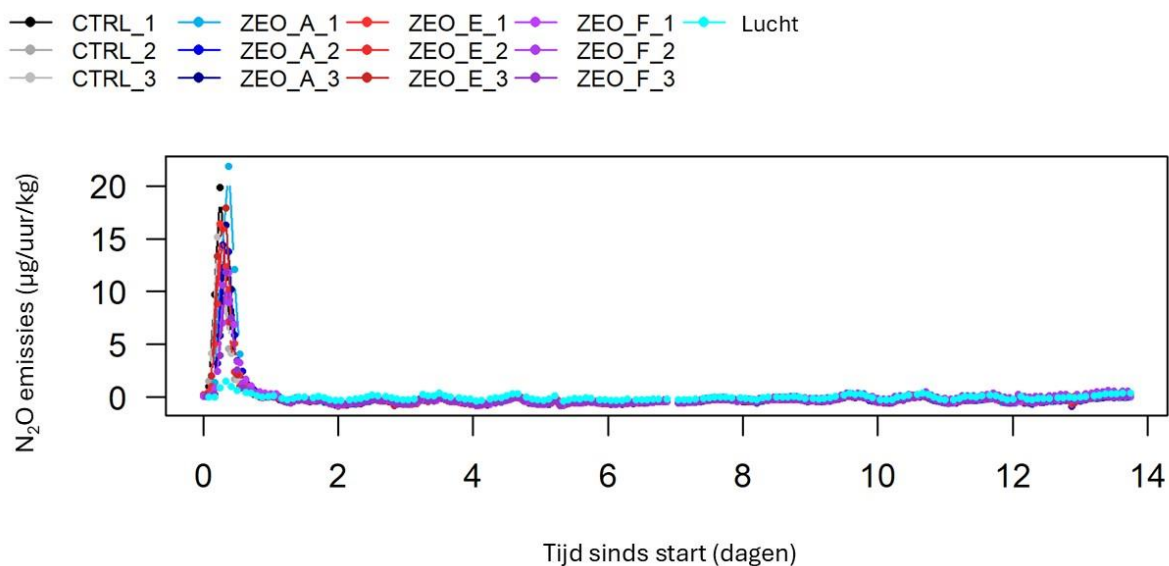
Figuur 38: Barplot die de totale CO₂-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.1.4 CH₄

Door het invriezen van de mest voor gebruik in deze proef werden de methanogene bacteriën in de mest afgedood. Er was dan ook geen CH₄-productie waar te nemen in eender van de vier behandelingen. De CH₄-emissies liepen gelijk met die van de achtergrondlucht.

7.3.1.5 N₂O

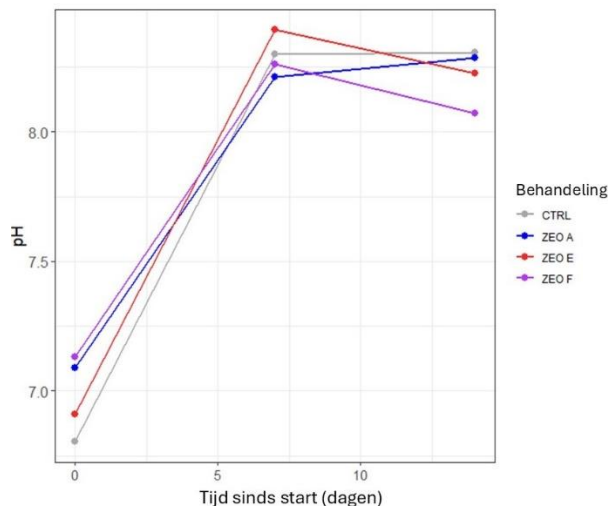
Na een initiële, kortstondige piek van de N₂O-emissies werd geen bijkomende N₂O meer geproduceerd gedurende de proef (Figuur 39).



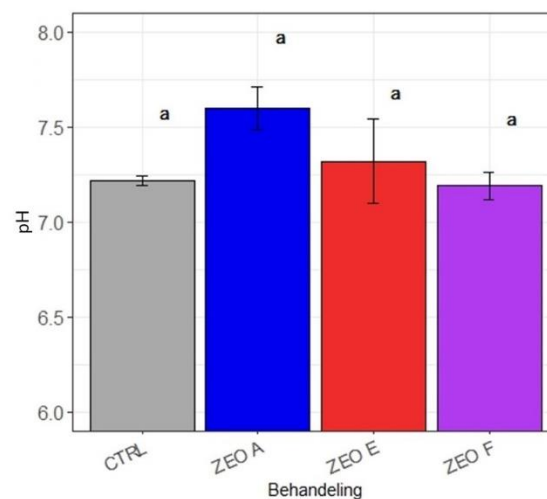
Figuur 39: Verloop van de N₂O-emissies uit stal mest met ontdooide faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde N₂O-emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.

7.3.1.6 pH

De pH steeg voor alle behandelingen doorheen de proef van gemiddeld 6,98 (dag 0) naar 8,22 (dag 14) (Figuur 40). Onderlinge verschillen tussen de behandelingen op dag 14 waren er niet, al lag de pH van de behandeling met Zeo A numeriek wel hoger dan die van de andere behandelingen; gemiddeld 7,6 tegenover 7,22, 7,32 en 7,19 voor CTRL, ZEO E en ZEO F, resp. (Figuur 41).



Figuur 40: Verloop van de pH gedurende de proefperiode. Ieder punt is het gemiddelde van de on-top metingen van de drie containers per behandeling.



Figuur 41: Barplot die de gemiddelde pH weergeeft op dag 14 per behandeling. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

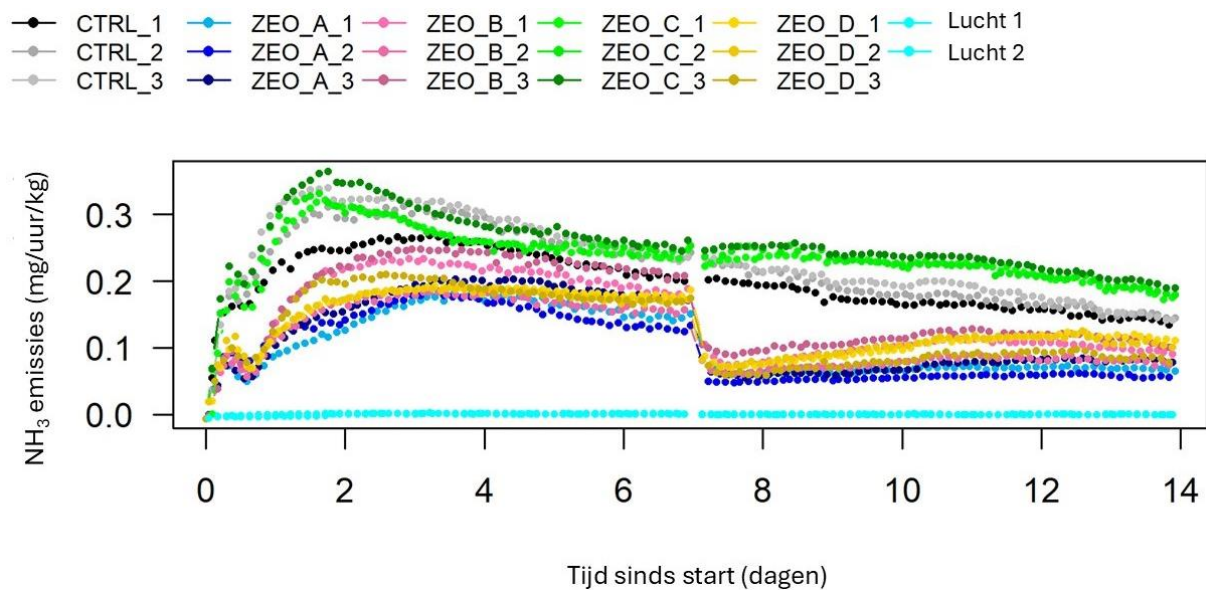
7.3.2 Runderstalmest met verse faeces

7.3.2.1 NH_3

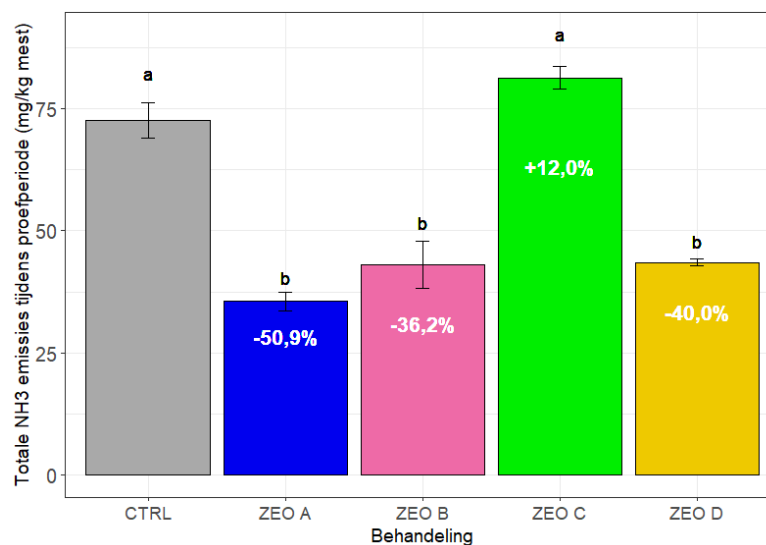
In Figuur 42 wordt het verloop van de NH_3 -emissies weergegeven in de tweede mestcontainerproef met runderstalmest, waarbij met verse faeces werd gewerkt. In Figuur 43 wordt de volledige NH_3 -emissie per behandeling weergegeven gedurende de eerste 7 dagen (1^{ste} on-top dosis zeolieten), de laatste 7 dagen (met de 2^{de} on-top dosis zeolieten), en de volledige 14 dagen, resp.

Zowel zeolieten A, B als D zorgden voor significante reducties van de NH_3 -emissies uit stalmest, met resp. 50,9%, 36,2% en 40,0% over de volledige proefperiode (14 dagen). Vooral in de 2^{de} week werden de NH_3 -emissies sterk gereduceerd door deze producten, tot 63,5% voor Zeo A.

Zeo C daarentegen zorgde niet voor een significante reductie van de NH_3 -emissies. Integendeel, numeriek lagen de NH_3 -emissies in deze behandeling hoger dan in de controlebehandeling (+12,0%) (Figuur 43).



Figuur 42: Verloop van de NH_3 -emissies uit stal mest met verse faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde NH_3 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.

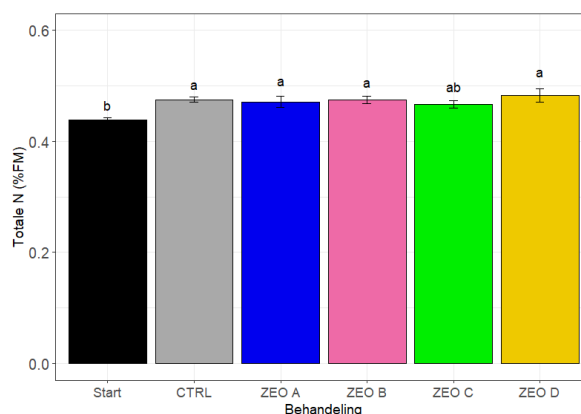


Figuur 43: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

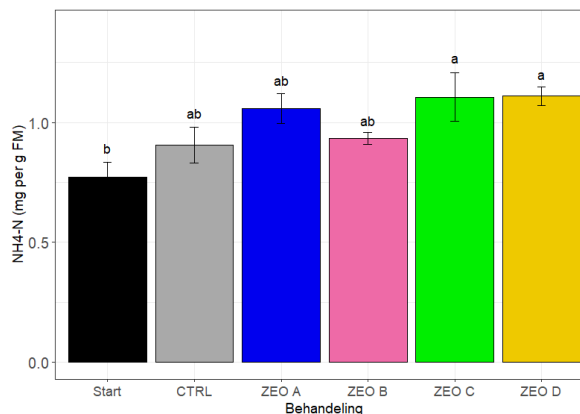
7.3.2.2 Totale N en $\text{NH}_4\text{-N}$ inhoud van de mest

De analyse van de meststalen op totale N en $\text{NH}_4\text{-N}$ inhoud toonde enkel significante verschillen aan met de N- en $\text{NH}_4\text{-N}$ -inhoud van het startmestmengsel (dag 0) en de stalen op het einde van de proef (dag 14). Bij alle behandelingen, uitgezonderd Zeo C, was de totale N-inhoud significant hoger op het einde van de proef (Figuur 44). Bij de behandelingen met Zeo C en D was ook de $\text{NH}_4\text{-N}$ inhoud significant hoger (Figuur 45). Tussen de stalen van de mest op het einde van de proef (dag 14) waren er geen onderlinge significante verschillen tussen de behandelingen. Wel zien we

dat de controlebehandeling numeriek de laagste $\text{NH}_4\text{-N}$ inhoud heeft van de vijf behandelingen op dag 14 (Figuur 45)



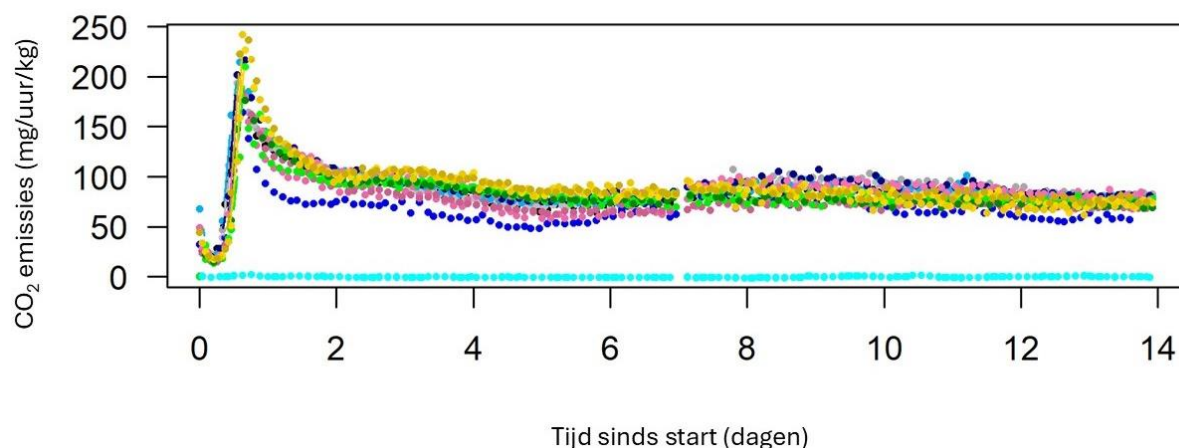
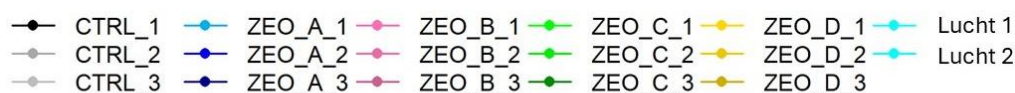
Figuur 44: Barplot die de totale N-inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, B, C en D = mest van behandeling met zeolieten A, B, C en D na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



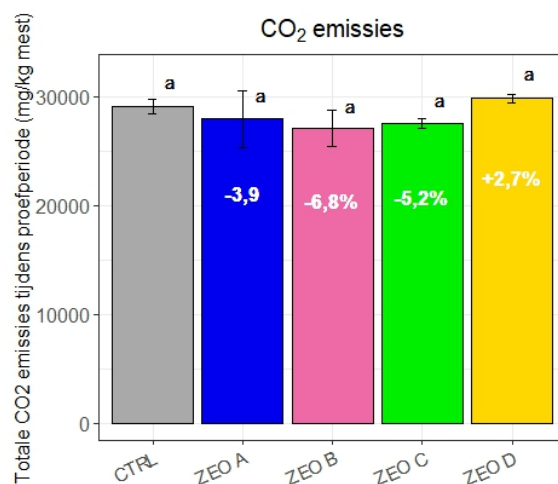
Figuur 45: Barplot die de $\text{NH}_4\text{-N}$ -inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, B, C en D = mest van behandeling met zeolieten A, B, C en D na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.2.3 CO_2

Na een initiële piek op dag 1 vielen de CO_2 -emissies in alle behandelingen terug op een vrij stabiel niveau rond 100 mg/uur/kg mest (Figuur 46). Er waren geen significante verschillen in de CO_2 -emissies tussen de verschillende behandelingen (Figuur 47).



Figuur 46: Verloop van de CO_2 -emissies uit stalrest met verse faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CO_2 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.

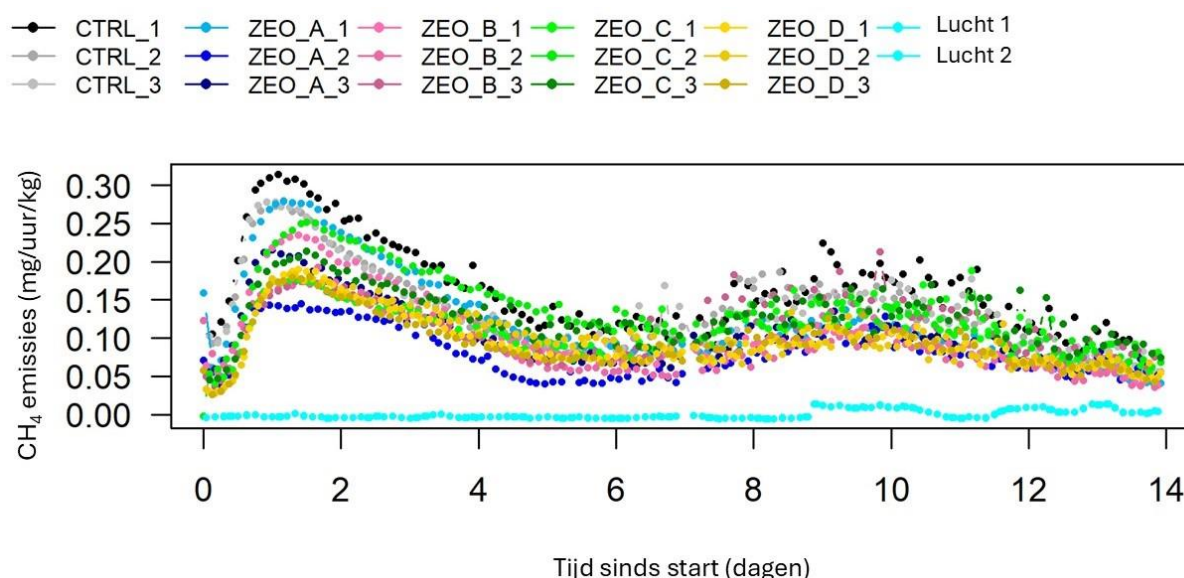


Figuur 47: Barplot die de totale CO₂-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

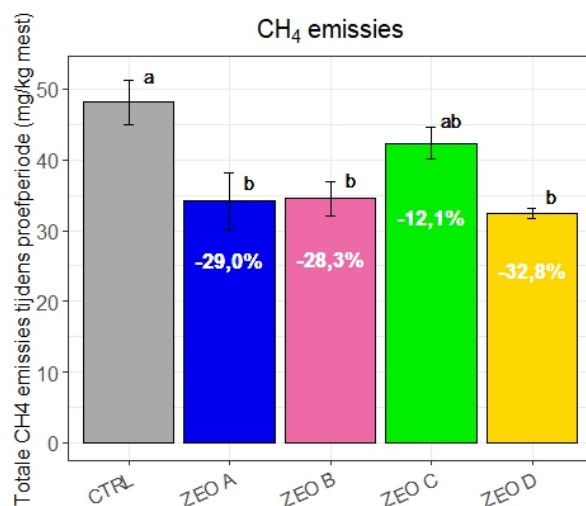
7.3.2.4 CH₄

In tegenstelling tot de vorige proef, waarin met vooraf ingevroren faeces werd gewerkt, werd in deze proef met vers verzamelde faeces gewerkt, waardoor de methanogene bacteriën in de mest CH₄ konden produceren gedurende de proef.

We zien dat er vrij veel variatie is in de CH₄-emissies in de verschillende containers van eenzelfde behandeling (zie bvb. Zeo A in Figuur 48). Desalniettemin kon een significante lagere CH₄-emissies gevonden in de behandelingen met Zeo A, B en D, met reducties van resp. 29,0%, 28,3% en 32,8%. Voor Zeo C werd geen significant verschil gevonden (Figuur 49).



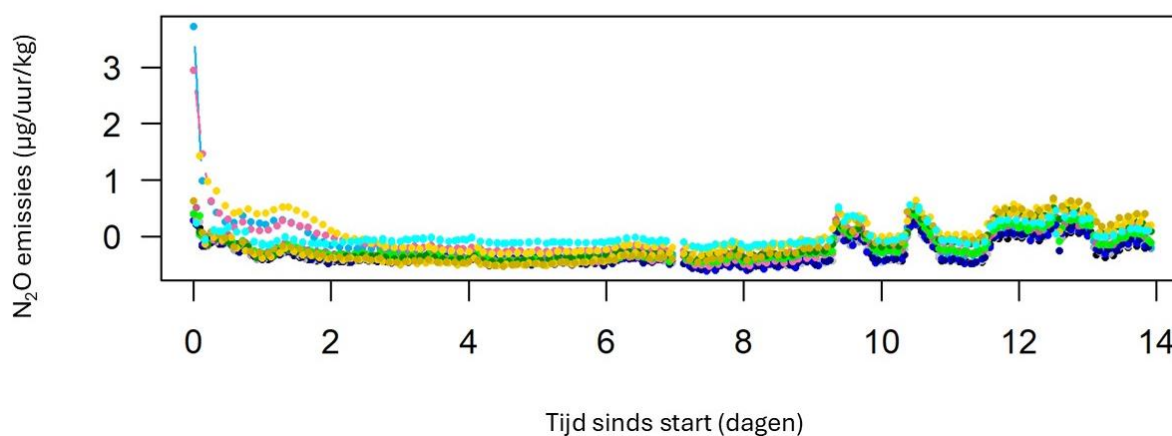
Figuur 48: Verloop van de CH₄-emissies uit stalmest met verse faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CH₄-emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.



Figuur 49: Barplot die de totale CH_4 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.2.5 N_2O

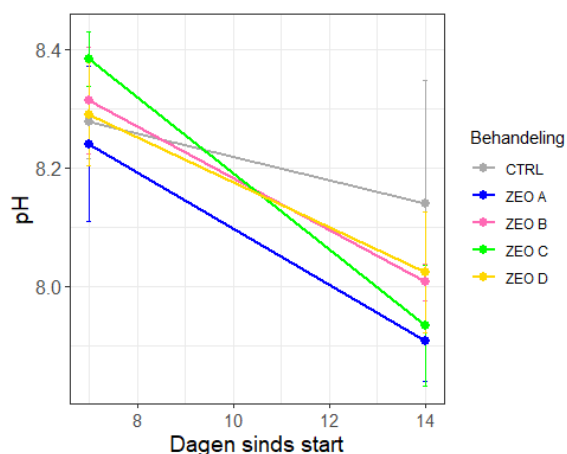
Net als bij de vorige mestcontainerproef met stalmest werd na een initiële, kortstondige piek van de N_2O -emissies geen bijkomende N_2O meer geproduceerd gedurende de proef (Figuur 50).



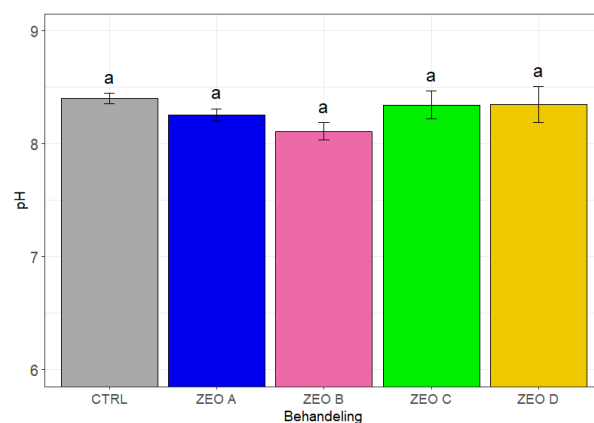
Figuur 50: Verloop van de N_2O -emissies uit stalmest met verse faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde N_2O -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.

7.3.2.6 pH

In deze proef werd geen pH gemeten op dag 0. De pH daalde voor alle behandelingen van dag 7 tot dag 14 van gemiddeld 8,3 naar 8,0 (Figuur 51). Onderlinge verschillen tussen de behandelingen op dag 14 waren er niet (Figuur 52).



Figuur 51: Verloop van de pH gedurende de proefperiode. Ieder punt is het gemiddelde van de on-top metingen van de drie containers per behandeling. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



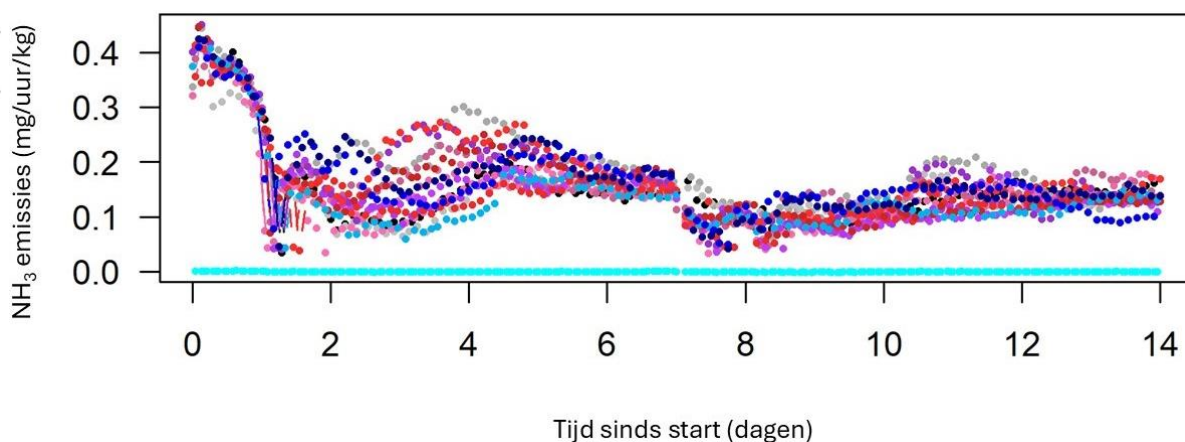
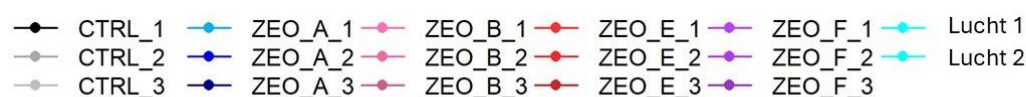
Figuur 52: Barplot die de gemiddelde pH weergeeft op dag 14 per behandeling. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.3 Rundermengmest

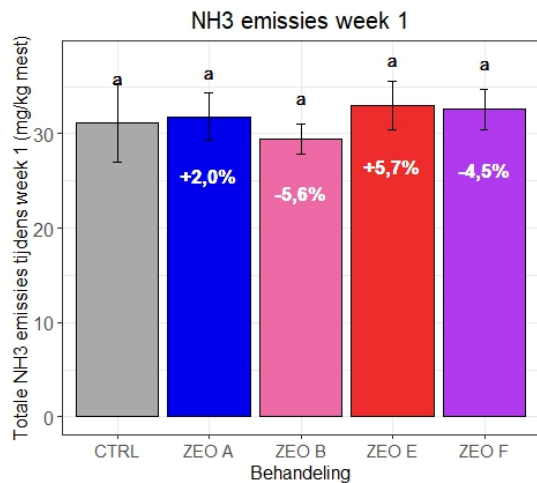
7.3.3.1 NH_3

In Figuur 53 wordt het verloop van de NH_3 -emissies weergegeven in de eerste mestcontainerproef met runderstalmest. In Figuur 54, Figuur 55 en Figuur 56 wordt de volledige NH_3 -emissie per behandeling weergegeven gedurende de eerste 7 dagen (met de ingemengde dosis zeolieten), de laatste 7 dagen (met de on-top dosis zeolieten), en de volledige 14 dagen, resp.

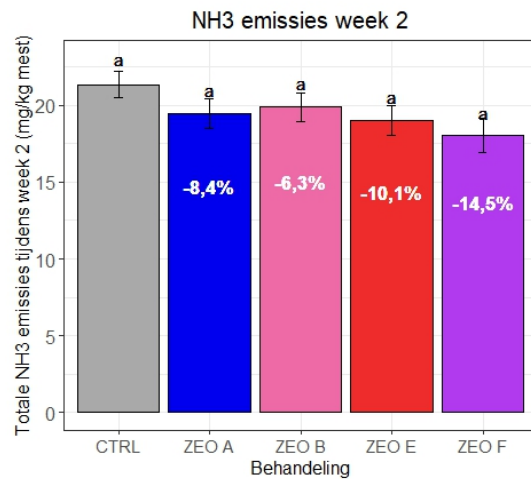
Zowel de ingemengde dosis zeolieten op dag 0 als de on-top dosis op dag 7 had geen significant effect op de NH_3 -emissies. Er was gedurende de proef vrij veel variatie tussen de containers van eenzelfde behandeling, wat leidde tot hoge standaard deviaties. Ook numeriek waren er geen grote verschillen merkbaar; De grootste numerieke NH_3 -reductie was voor Zeo F in week 2 (-14,6%).



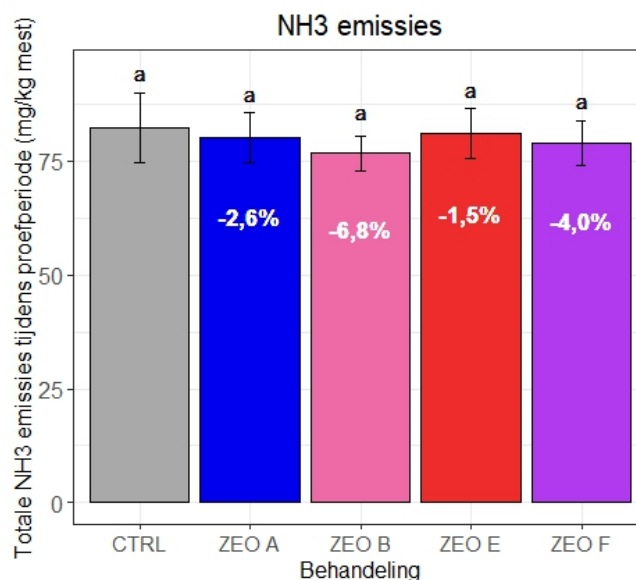
Figuur 53: Verloop van de NH_3 -emissies uit mengmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde NH_3 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.



Figuur 54: Barplot die de totale NH₃-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 1. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



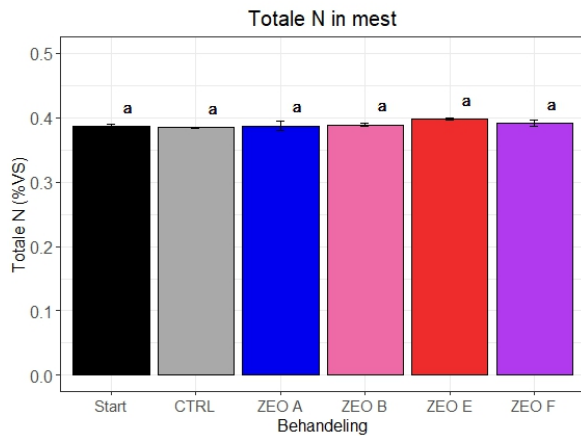
Figuur 55: Barplot die de totale NH₃-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 2. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



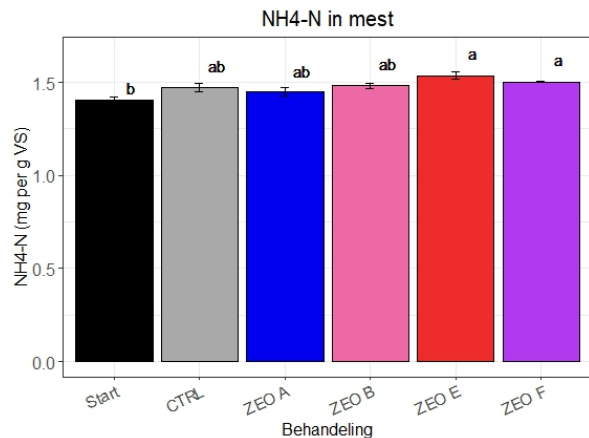
Figuur 56: Barplot die de totale NH₃-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.3.2 Totale N en NH₄-N inhoud van de mest

Er werden geen significante verschillen gevonden voor de totale N-inhoud van de mest bij start en op het einde van de proef (Figuur 57). De NH₄-N inhoud was wel hoger in de containers met Zeo E en F op het einde van de proef (dag 14) vergeleken met het startmengsel bij begin van de proef (dag 0) (Figuur 58).



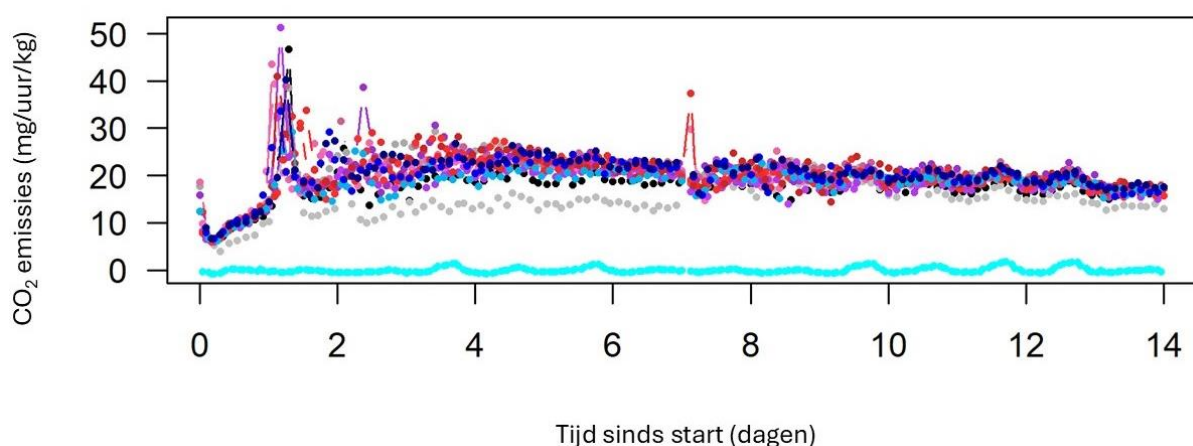
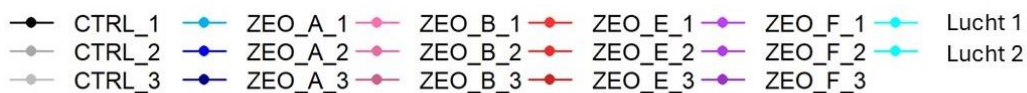
Figuur 57: Barplot die de totale N-inhoud van de mengmest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



Figuur 58: Barplot die de $\text{NH}_4\text{-N}$ -inhoud van de mengmest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.3.3 CO_2

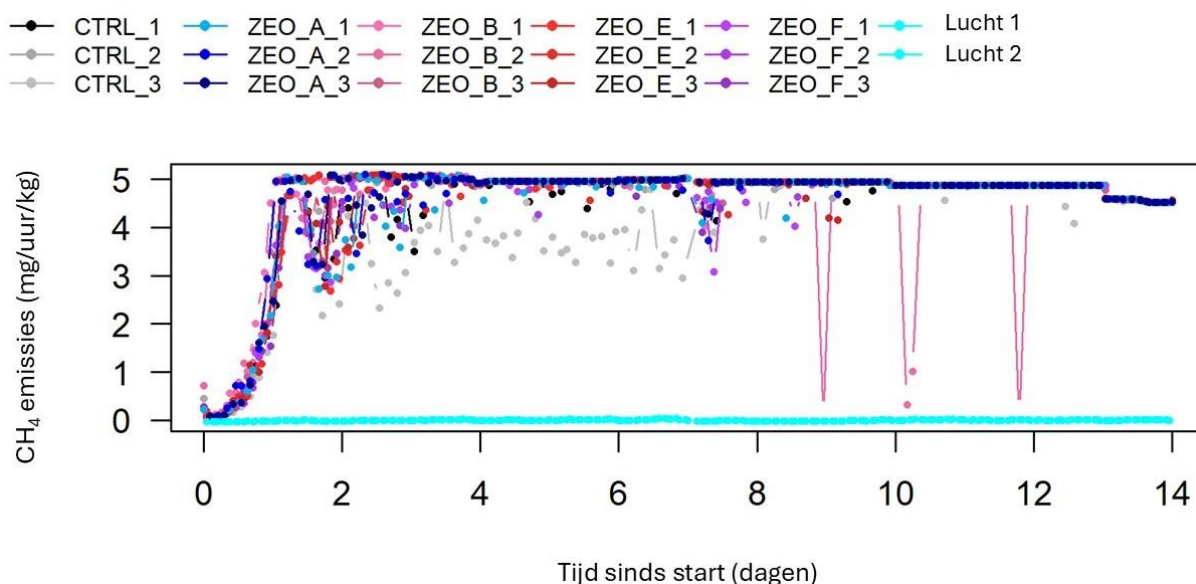
Er werden geen significante verschillen gevonden voor de CO_2 -emissies gedurende de volledige proefperiode. Numeriek lagen de CO_2 -emissies van de controle-behandeling wel lager dan die van de zeoliet-behandelde containers, maar in Figuur 59 zien we dat container CTRL_3 sterk afwijkt van de andere controle-containers. Dit leidt tot een hoge standaardfout voor deze behandeling.



Figuur 59: Verloop van de CO_2 -emissies uit mengmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CO_2 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.

7.3.3.4 CH_4

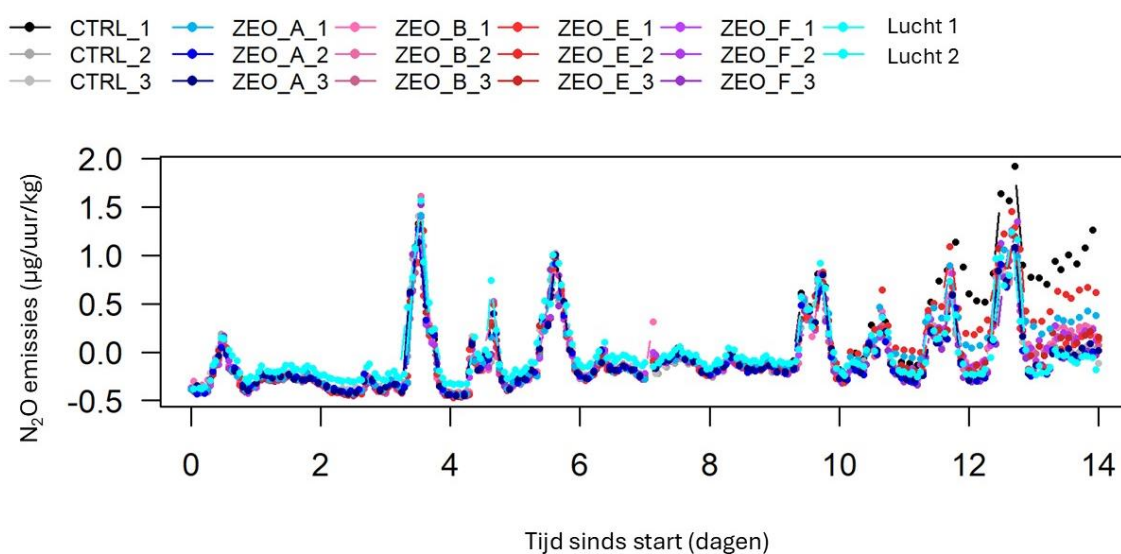
De CH_4 -emissies bereikten na dag 1 niveaus die het meetbereik overschreden (> 1.000 ppm, zie Tabel 10). Dit maakt het onmogelijk om verschillen te detecteren tussen de verschillende behandelingen (Figuur 60).



Figuur 60: Verloop van de CH_4 -emissies uit mengmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CH_4 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.

7.3.3.5 N_2O

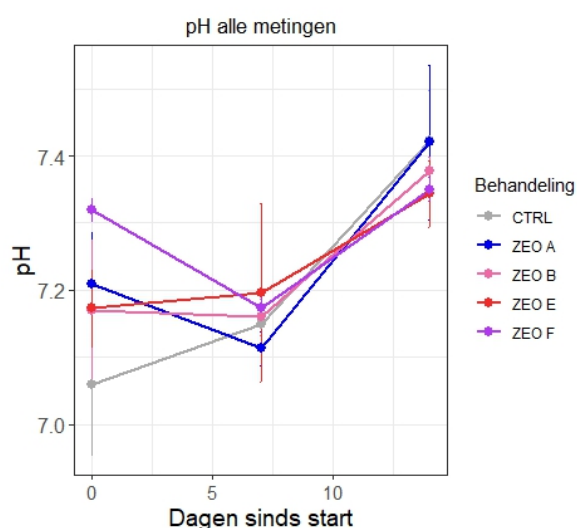
Net zoals in de voorgaande proeven werd ook in deze proef geen bijkomende N_2O geproduceerd doorheen de proef; De N_2O -emissies liepen gelijk met die van de achtergrondlucht (zie Figuur 61). Enkel op het einde van de proef, vanaf dag 11, werd in een aantal containers een stijgende N_2O -emissie waargenomen.



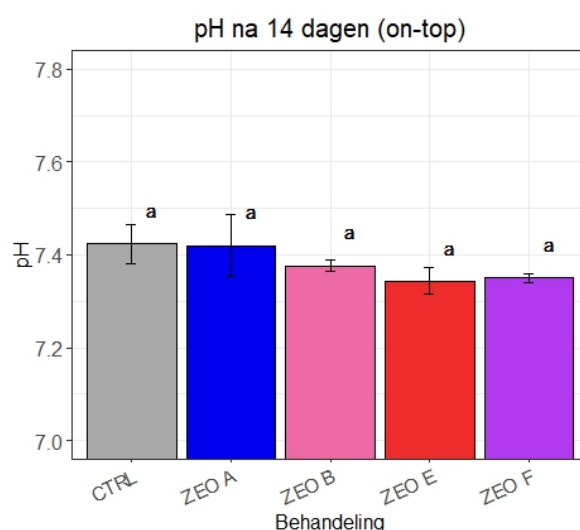
Figuur 61: Verloop van de N_2O -emissies uit mengmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde N_2O -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.

7.3.3.6 pH

De pH varieerde van 6,98 en 7,55 doorheen de proef en tussen de verschillende containers, maar significante verschillen in de on-top pH-metingen werden niet waargenomen (Figuur 62 en Figuur 63).



Figuur 62: Verloop van de pH gedurende de proefperiode. Ieder punt is het gemiddelde van de on-top metingen van de drie containers per behandeling. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



Figuur 63: Barplot die de gemiddelde pH weergeeft op dag 14 per behandeling. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.4 Geitenstalmest

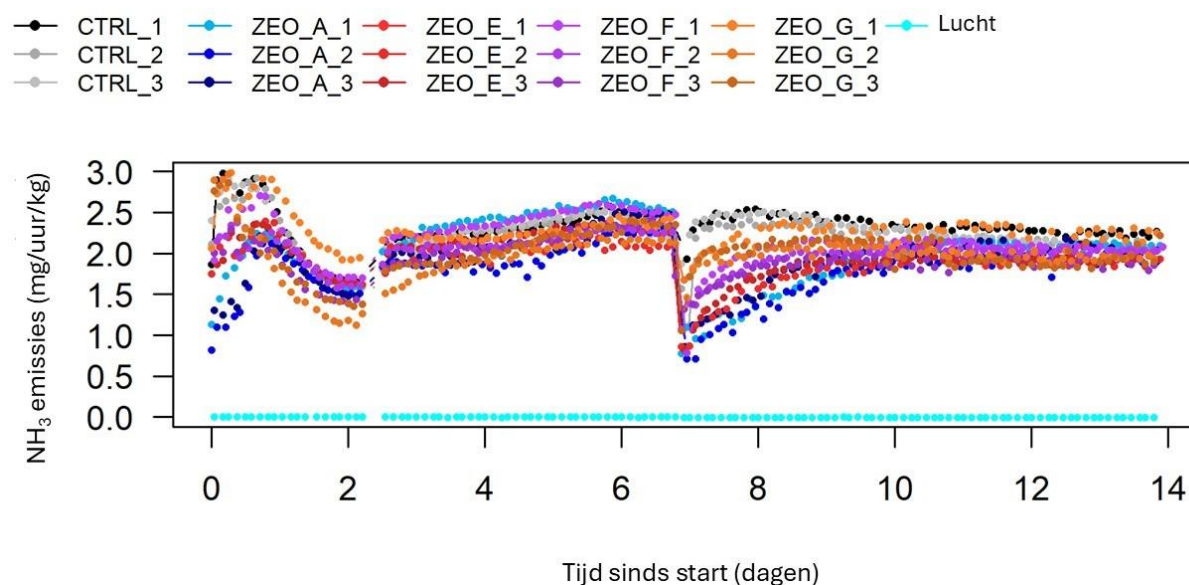
7.3.4.1 NH_3

In Figuur 64 wordt het verloop van de NH_3 -emissies weergegeven in de mestcontainerproef met geitenstalmest. In Figuur 65, Figuur 66 en Figuur 67 wordt de volledige NH_3 -emissie per behandeling weergegeven gedurende de eerste 7 dagen (met de ingemengde dosis zeolieten), de laatste 7 dagen (met de on-top dosis zeolieten), en de volledige 14 dagen, resp..

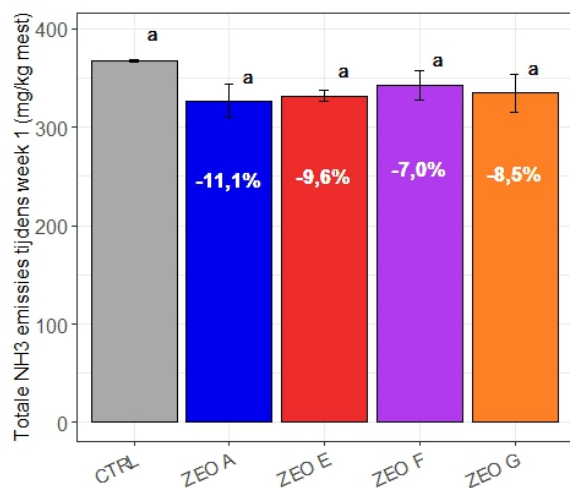
De eerste dosis on-top zeolieten leverde geen éénduidige resultaten op: Alle zeolietproducten zorgden numeriek voor lagere NH_3 -emissies, maar de resultaten waren niet significant (Figuur 65). Bovendien was er voor bepaalde behandelingen (bvb. Zeo G) vrij grote variatie tussen de containers (Figuur 64).

De 2^{de} on-top dosis zorgde wel voor duidelijke resultaten: Zeo A, E en F zorgden voor significante NH_3 -reducties van resp. 20,2, 20,0 en 14,0% ten opzichte van controle. Ook Zeo G zorgde voor een reductie van de NH_3 -emissies (-9,4%), maar dit was niet significant (Figuur 66). Uit het verloop van de emissies doorheen de tijd blijkt dat de NH_3 -emissies vooral in de eerste dagen na toediening gereduceerd werden, maar dat die na verloop van tijd terugkeerden naar het niveau van de controlebehandeling (Figuur 64).

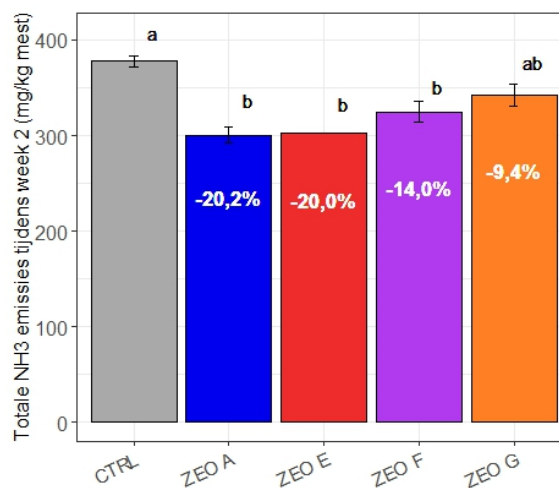
Over de volledige proefperiode van twee weken zorgde enkel Zeo A voor een significante reductie van -15,8% (Figuur 67).



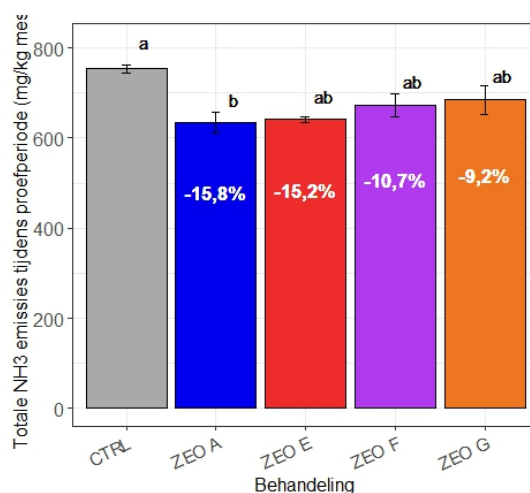
Figuur 64: Verloop van de NH_3 -emissies uit geitenstalmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde NH_3 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.



Figuur 65: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 1. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



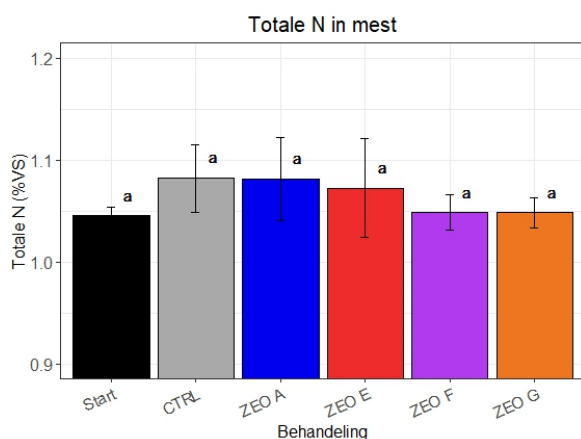
Figuur 66: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 2. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



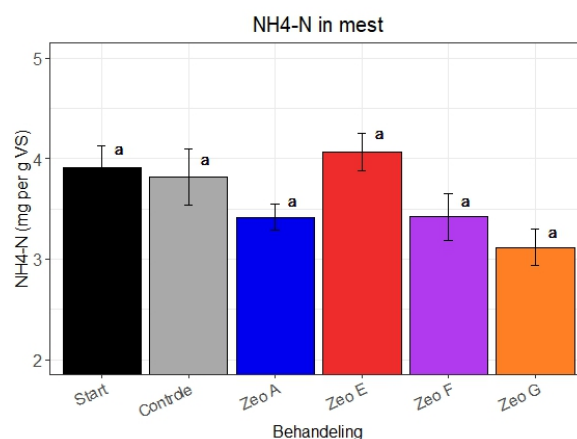
Figuur 67: Barplot die de totale NH₃-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.4.2 Totale N en NH₄-N inhoud van de mest

De analyse van de meststalen op totale N en NH₄-N inhoud toonde geen significante verschillen aan tussen de verschillende behandelingen (Zie Figuur 68 en Figuur 69). Opvallend zijn de hoge standaardfouten voor een aantal behandelingen.



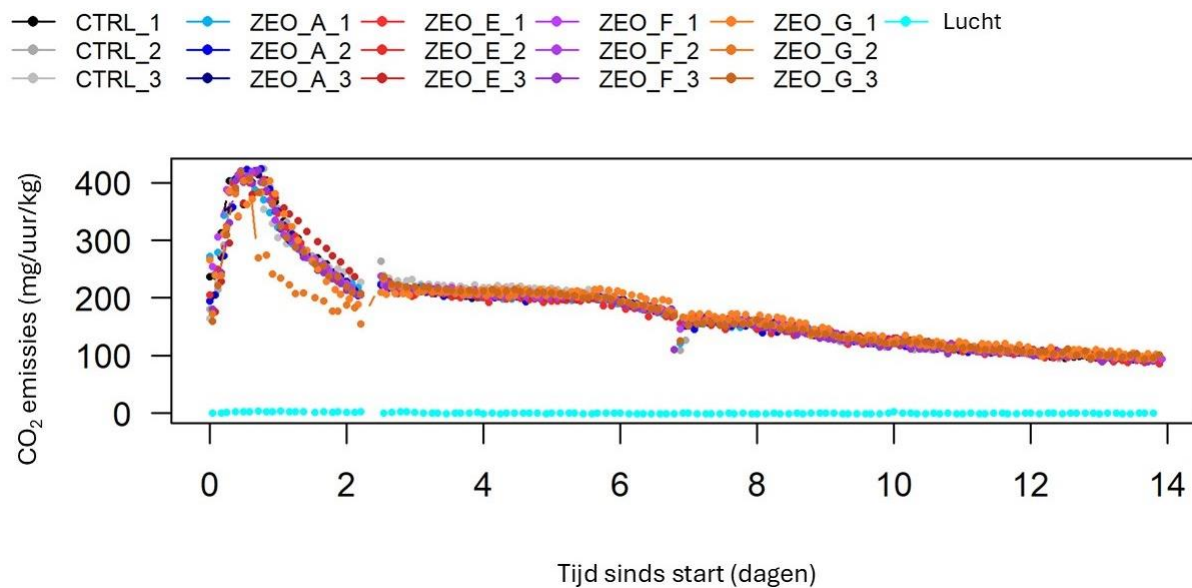
Figuur 68: Barplot die de totale N-inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



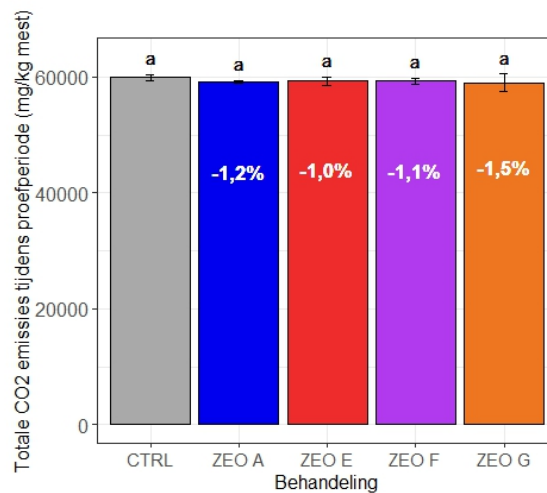
Figuur 69: Barplot die de NH₄-N-inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.4.3 CO₂

De CO₂-emissies liepen gedurende de volledige proef zeer gelijkaardig tussen de verschillende behandelingen (Figuur 70). Er werden dan ook geen significante verschillen gevonden (Figuur 71).



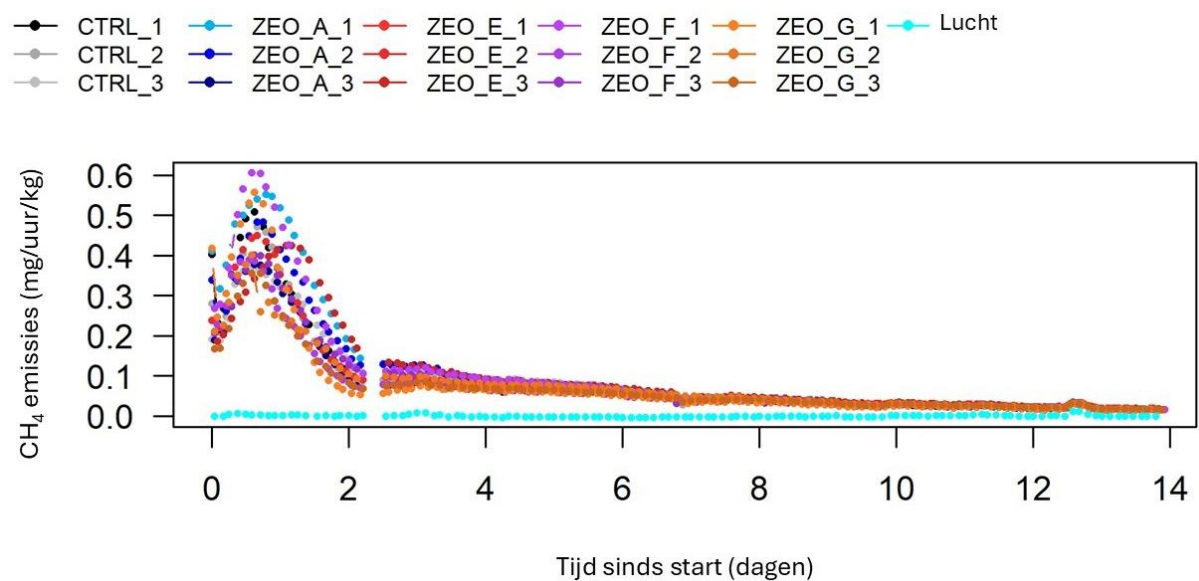
Figuur 70: Verloop van de CO₂-emissies uit geitenstalmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CO₂-emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.



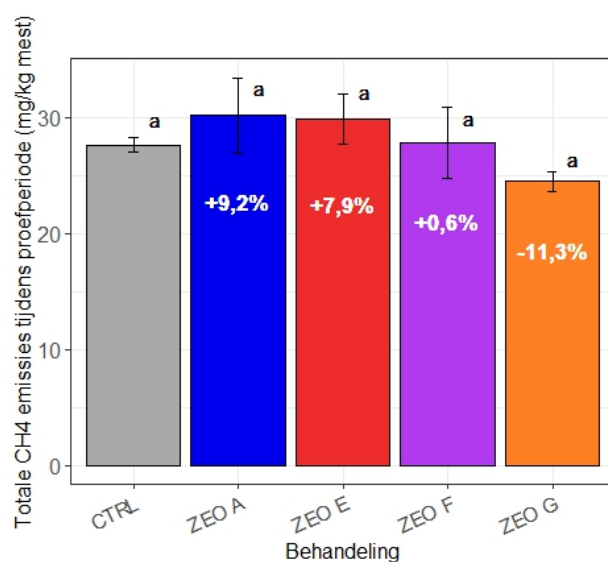
Figuur 71: Barplot die de totale CO₂-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.4.4 CH₄

Na een initiële piek op dag 1 vielen de CH₄-emissies vrij snel terug naar een laag niveau voor alle behandelingen (Figuur 72). Er werden dan ook geen significante verschillen gevonden tussen de behandelingen (Figuur 73).



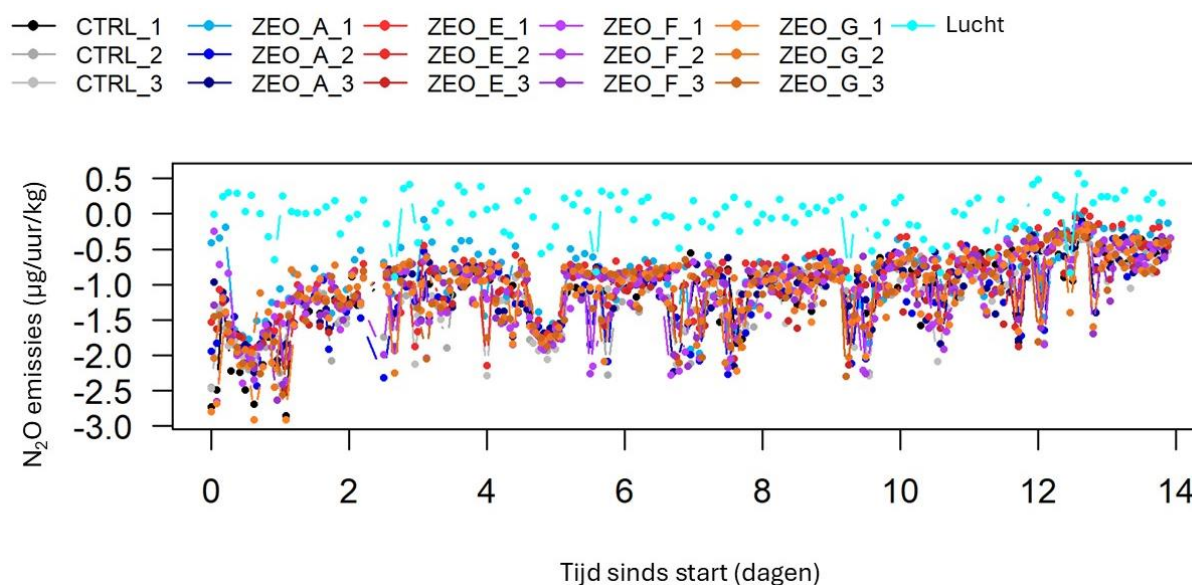
Figuur 72: Verloop van de CH₄-emissies uit geitenstalmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CH₄-emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.



Figuur 73: Barplot die de totale CH₄-emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.4.5 N₂O

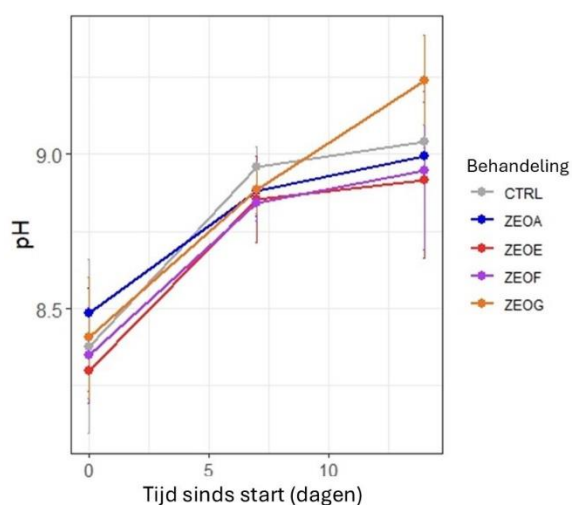
Gedurende de volledige proef bleven de N₂O-emissies op het niveau van de achtergrondlucht. Cijfermatig lagen de concentraties zelfs lager dan de achtergrondconcentratie (Figuur 74). Dit is waarschijnlijk te wijten aan een verstoorde kalibratie door de hoge NH₃-concentraties in de gemeten lucht.



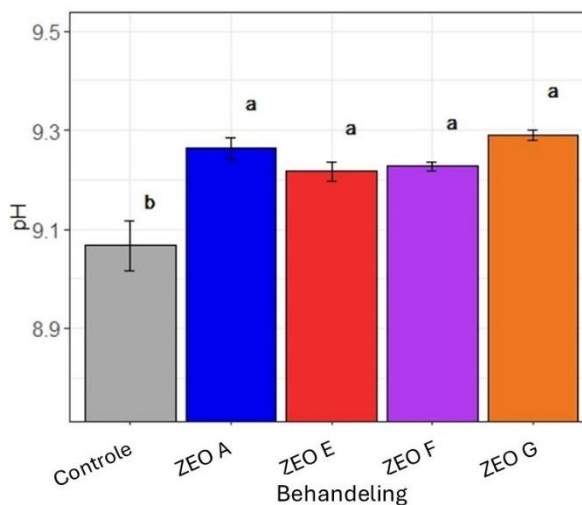
Figuur 74: Verloop van de N_2O -emissies uit geitenstalmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde N_2O -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.

7.3.4.6 pH

De pH steeg voor alle behandelingen doorheen de proef van gemiddeld 8,38 (dag 0) naar 9,03 (dag 14) (Figuur 75). Onderlinge verschillen tussen de behandelingen waren er niet bij de on-top metingen. Wel was er een significant verschil tussen de controle-behandeling en de vier zeoliet-behandelingen bij de analyse van de pH van de mengstalen op dag 14 (Figuur 76).



Figuur 75: Verloop van de pH on-top metingen gedurende de proefperiode. Ieder punt is het gemiddelde van de on-top metingen van de drie containers per behandeling. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.



Figuur 76: Barplot die de gemiddelde pH weergeeft van de mengstalen op dag 14 per behandeling. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.

7.3.5 Overzicht en bespreking van de resultaten

In Tabel 12 wordt een overzicht gegeven van de resultaten van de zeven zeolietproducten in de vier uitgevoerde mestcontainerproeven.

Tabel 12: Overzicht van de resultaten van de vier mestcontainerproeven met zeven zeolietproducten.

Parameter	Matrix	Toepassingswijze	Significante stijging/daling t.o.v. controle ^(**)						
			A	B	C	D	E	F	G
NH ₃	Runderstalmest (ontdooide faeces)	Ingemengd <i>(week 1)</i>	o				o	o	
		On-top <i>(week 2)</i>	-				-	-	
	Runderstalmest (verse faeces)	On-top	-	-	o	-			
	Rundermengmest	Ingemengd/on-top	o	o			o	o	
	Geitenstalmest	On-top	-				o	o	o
CO ₂	Runderstalmest (ontdooide faeces)	Ingemengd/on-top	+				o	o	
	Runderstalmest (verse faeces)	On-top	o	o	o	o			
	Rundermengmest	Ingemengd/on-top	o	o			o	o	
	Geitenstalmest	On-top	o				o	o	o
CH ₄	Runderstalmest (ontdooide faeces)	Ingemengd/on-top	/				/	/	
	Runderstalmest (verse faeces)	On-top	-	-	o	-			
	Rundermengmest	Ingemengd/on-top	/	/			/	/	
	Geitenstalmest	On-top	o				o	o	o
pH	Runderstalmest (ontdooide faeces)	Ingemengd/on-top	o				o	o	
	Runderstalmest (verse faeces)	On-top	o	o	o	o			
	Rundermengmest	Ingemengd/on-top	o	o			o	o	
	Geitenstalmest	On-top	+				+	+	+
N ₂ O	ALLE	ALLE	o	o	o	o	o	o	o
Totale N ^(*)	ALLE	ALLE	o	o	o	o	o	o	o
NH ₄ -N ^(*)	ALLE	ALLE	o	o	o	o	o	o	o

*: ten opzichte van controle na afloop van de proef

***: Statistisch significant verschil met post-hoc Tukey test t.o.v. controle (n = 3) (p < 0,05)

Uit de resultaten van dit onderzoek blijkt dat bijna alle zeolietproducten voor significante reducties van de NH_3 -emissies zorgden uit runder- en/of geitenstalmest. Zowel Zeo A, B, D, E en F zorgden voor **significante NH_3 -reducties**. Ook Zeo G zorgde voor een reductie van de NH_3 -emissies uit geitenstalmest in de eerste dagen na toediening, maar het resultaat uitgedrukt over de volledige proefperiode was niet significant (zie Figuur 64). Het enige zeoliet dat geen enkel NH_3 -reducerend effect vertoonde was Zeo C. Doorheen de proeven presteerde zeoliet A altijd het sterkst, met NH_3 -reducties tot -50,9% in de proef met runderstalmest met verse faeces (Figuur 43).

Als we deze resultaten koppelen aan de samenstellingsproeven uit Hoofdstuk 5 zien we een aantal verbanden. Allereerst is duidelijk dat de aanwezigheid van **clinoptiloliet** noodzakelijk is om een NH_3 -adsorberend effect te verkrijgen. Zeo C bevatte geen clinoptiloliet-heulandiet, maar wel natroliet, een ander type zeoliet (Tabel 7). Uit de mestcontainerproef met runderstalmest met verse faeces is gebleken dat de aanwezigheid van natroliet niet tot een NH_3 -reductie leidt.

Verder blijkt dat de aanwezigheid van clinoptiloliet samen met **kleimineralen**, zoals smectiet, tot sterkere NH_3 -reducties kan leiden. Zeo A bleek naast clinoptiloliet een vrij hoog gehalte kleimineralen te bevatten (Figuur 6), en in deze mestcontainerproeven zorgde Zeo A consequent voor de sterkste NH_3 -reducties. Dit is tevens een bevestiging van de resultaten van de *in vitro* screening van Hoofdstuk 6, waar Zeo A een hogere adsorptiecapaciteit vertoonde vergeleken met Zeo E en F. Zeo A is een product dat opgemijnd werd uit Turkije, terwijl E en F beiden opgemijnd worden uit Slowakije. Mogelijk is de samenstelling van het product gerelateerd aan de locatie waar het is opgegraven, en is de samenstelling van Turkse zeolietproducten gunstiger dan Slowaakse zeolietproducten wat betreft NH_3 -emissiereductie.

Een directe correlatie tussen de **korrelgrootte** van de zeolietproducten en het NH_3 -reducerend potentieel werd niet gevonden in deze proeven. Zo zorgde Zeo B net als Zeo A en D voor significante NH_3 -reducties in de proef met runderstalmest met verse faeces, terwijl Zeo B een veel hogere korrelgrootte heeft dan de andere zeolietproducten (Figuur 26). Ook Zeo E, dat de kleinste korrelgrootte heeft van alle producten, zorgde niet voor de sterkste NH_3 -reducties in de proef met geitenstalmest. Deze resultaten zijn echter geen bewijs dat korrelgrootte geen invloed heeft op de NH_3 -adsorptiecapaciteit van zeolietproducten. Om de link tussen korrelgrootte en NH_3 -adsorptiecapaciteit beter te kunnen vaststellen zou een bijkomende mestcontainerproef nodig zijn waarbij we eenzelfde product, met een identieke samenstelling, in verschillende korrelgroottes zouden onderzoeken.

Zeolieten werden op twee manieren toegepast in de mestcontainerproeven: **Ingemengd** in de mest bij start van de proef, of **on-top** zonder inmengen. Uit de resultaten van de proef met runderstalmest met ontdooide faeces bleek dat het inmengen van de zeolieten geen NH_3 -reducerend effect had, terwijl de on-top behandeling wel voor significante NH_3 -reducties zorgde. Daarom werd in het verder verloop van de proeven met stalmest telkens voor de on-top behandeling gekozen.

De betere resultaten bij de on-top toepassing kunnen op twee manieren verklaard worden. Enerzijds zorgt de on-top behandeling ervoor dat er een grotere contacttijd is tussen de NH_3 en de zeolieten. De volledige NH_3 -emissie uit het mestpakket komt immers in aanraking met de volledige dosis zeolieten, terwijl bij het inmengen van de zeolieten een deel van de zeolieten onderaan het mestpakket komt te zitten en daardoor weinig contact heeft met de NH_3 -emissie. Anderzijds zorgt de on-top behandeling ervoor dat de zeolieten in droge omstandigheden blijven. Uit de *in vitro* screening van Hoofdstuk 6 bleek reeds dat zeolieten meer NH_3 kunnen adsorberen in droog gas vergeleken met bevochtigd gas. Tot slot wijzen deze resultaten erop dat de zeolieten vooral sterk zijn in het adsorberen van de vluchtige NH_3 , niet van de vloeibare NH_4^+ -N. Nochtans

wordt clinoptiloliet geassocieerd met de adsorptie van $\text{NH}_4^+\text{-N}$ via kationenuitwisseling (Zie Hoofdstuk 3).

Doorheen de verschillende proeven werd met verschillende **dosissen** zeolieten gewerkt (Tabel 11). Deze dosissen waren gebaseerd op aanbevelingen van de producent, wetenschappelijke literatuur, en/of op preliminaire proeven. In de proef met runderstalmest met ontdooide faeces werden verschillende dosissen gebruikt voor de verschillende zeolietproducten. Zeo A presteerde hier het beste (-29,1% over de volledige proefperiode), terwijl de toegepaste dosis lager dan van Zeo F (10 en 16,7 g per container per week, resp.) (Tabel 11). Dit wijst erop dat de samenstelling van Zeo A een grotere rol speelde in de NH_3 -adsorptie dan de toegepaste dosis. Een kleine dosis van een zeolietproduct met een optimale samenstelling zal meer NH_3 adsorberen dan een grote dosis van een product met een minder optimale samenstelling.

In de vier mestcontainerproeven werd met drie verschillende matrices gewerkt: Runderstalmest (al dan niet met ontdooide of verse faeces), rundermengmest, en geitenstalmest. De proef met **rundermengmest** toonde aan dat geen enkel zeolietproduct, ook niet Zeo A, een NH_3 -reducerende werking had in mengmest. Zoals eerder aangegeven werken zeolietproduct op hun best in droge omstandigheden. Ook de on-topbehandeling in mengmest zakte na verloop van tijd door in de mengmest, waardoor ook daar geen droge omstandigheden verkregen werden. Bovendien waren er door dit uitzakken na verloop van tijd weinig tot geen zeolieten meer aanwezig op het emitterend oppervlak, waar de NH_3 -emissies plaatsvinden.

Zeo A zorgde zowel in **runderstalmest** als in **geitenstalmest** voor een significante NH_3 -reductie. Ook de andere onderzochte zeolieten zorgden voor NH_3 -reducties in beide types stalmest, maar voor geitenmest waren deze niet significant. De NH_3 -reducties waren ook kleiner: -50,9% in runderstalmest tegenover -15,8% in geitenstalmest voor Zeo A. Echter, wanneer we de data visueel bekijken zien we dat er meteen na toediening van de zeolieten een sterk NH_3 -reducerend effect optreedt, zowel in runderstalmest als in geitenstalmest, maar dat dat effect in geitenstalmest vrij snel wegvalt. Bovendien zien we dat de absolute emissies uit geitenstalmest veel hoger zijn dan die uit runderstalmest. Dit wijst erop dat er veel meer NH_3 geëmitteerd werd uit de geitenstalmest, en dat de zeolieten hier sneller verzadigd waren.

Om een correcte vergelijking te kunnen maken tussen het effect in runderstalmest en het effect in geitenstalmest moet de NH_3 -reductie uitgedrukt worden in **mg geadsorbeerde NH_3 per gram zeoliet**. In Tabel 13 worden die berekeningen weergegeven. Hieruit blijkt dat over de hele proefperiode (twee weken) Zeo A gemiddeld 8,78 mg NH_3 geadsorbeerd had uit geitenstalmest, en 9,40 mg NH_3 uit runderstalmest. Nemen we enkel week 2 in beschouwing, dan werd er zelfs meer NH_3 geadsorbeerd uit geitenstalmest dan uit runderstalmest (11,43 en 9,50 mg NH_3 per g zeoliet, resp.). Deze waarden, gekoppeld met de visuele evoluties van de NH_3 -emissies in runderstalmest (Figuur 42) en geitenstalmest (Figuur 64), wijzen erop dat Zeo A een even sterk NH_3 -adsorberend effect heeft in runderstalmest als in geitenstalmest.

Tabel 13: De totale NH_3 -emissies en geadsorbeerde NH_3 per gram zeoliet voor Zeo A en controle in de proef met geitenstalmest en runderstalmest.

Behandeling		Totale emissie NH_3 (mg/kg mest)	NH_3 emissie per g zeoliet (mg NH_3 / container / g zeoliet)	mg NH_3 geadsorbeerd per g zeoliet
Geitenstalmest (3kg mest per container – 20g zeolieten per week)				
Totaal	CTRL	744,66	55,85	8,78
	Zeo A	627,64	47,07	
Week 1	CTRL	366,91	55,04	7,75
	Zeo A	326,11	48,92	

Week 2	CTRL	377,75	56,66	11,43
	Zeo A	301,53	45,23	
Runderstalmest (5,2kg mest per container – 40g zeolieten per week)				
Totaal	CTRL	71,22	18,52	9,40
	Zeo A	35,05	9,11	
Week 1	CTRL	42,47	22,08	9,31
	Zeo A	24,57	12,77	
Week 2	CTRL	28,75	14,95	9,50
	Zeo A	10,48	5,45	

Naast NH_3 werden ook andere emissies onderzocht, met name CO_2 , CH_4 en N_2O . Wat betreft **CO_2 emissies** was er één significant effect waar te nemen, nl. een hogere CO_2 -emissie uit runderstalmest met ontdooide faeces met zeoliet A (Figuur 38). Wat hiervan de verklaring kan zijn is nog onduidelijk.

Over **CH_4 -emissies** kunnen enkel betrouwbare uitspraken gedaan worden bij de proef met runderstalmest met verse faeces en geitenstalmest. In runderstalmest werden hogere CH_4 -emissies gevonden bij Zeo A, B en D, maar niet bij Zeo C. Dit is een gelijkaardig resultaat als voor NH_3 -emissies, waar eveneens enkel bij Zeo C geen verandering werd waargenomen. Mogelijk zorgde de adsorptie van NH_3 door zeolieten voor een ander microbieel evenwicht in de mest, waardoor ook methanogene bacteriën licht geïnhibeerd werden. Een andere hypothese zou kunnen zijn dat de zeolieten voor een afsluitende laag materiaal gezorgd hebben op het mestpakket waardoor er minder gasuitwisseling mogelijk was. Dit kan echter ontkracht worden door het feit dat er voor Zeo C geen reductie werd gevonden, terwijl daar een even hoge dosis zeolieten werd toegepast. Bovendien was er in de proef met geitenmest geen reductie van de CH_4 -emissies, terwijl daar een nog hogere dosis zeolieten werd toegepast.

In geen van de vier proeven werden bijkomende **N_2O -emissies** gevonden bovenop die van de achtergrondkanalen. Enkel in de proef met mengmest was er tijdens de laatste dagen een N_2O -productie zichtbaar. Hier kunnen echter geen uitspraken gedaan worden over het effect van zeolieten op N_2O -emissies.

In theorie zou de adsorptie van NH_3 door zeolieten moeten zorgen voor een hogere **totale N-inhoud in de mest**, aangezien er minder N ontsnapt aan de atmosfeer. Echter, in geen enkele proef kon een significant effect gevonden worden op de samenstelling van de mest na afloop van de proef, zowel voor totale N-inhoud als $\text{NH}_4\text{-N}$ inhoud. Het bleek een uitdaging te zijn om van stalmest homogene stalen te nemen, gezien de heterogene samenstelling van stro, faeces en ureum-oplossing of urine. Mogelijk had een homogener samenstelling van de meststalen tot kleinere standaardfouten geleid met significante resultaten. Verder werd in deze proef het DS-gehalte van de meststalen niet bepaald. Hoewel er geen verschillen verwacht worden in het DS-gehalte tussen de verschillende behandelingen na afloop van de proef, zou dit wel de verschillen kunnen verklaren tussen de 'start' en 'CTRL' stalen. In de proef met runderstalmest met verse faeces werd bijvoorbeeld een significante stijging gevonden van het totale N-gehalte in de mest tussen 'start' en 'CTRL' in % verse stof (VS). Dit valt fysisch moeilijk te verklaren, maar zou wel verklaard kunnen worden indien het drogestofgehalte van beide stalen verschillend is, waarbij de N in het staal met laagste DS-gehalte meer verdund is.

Ook de invloed van de **pH** werd bekeken in deze proeven, gezien NH_3 -emissie uit mest een pH-afhankelijk proces is (zie Hoofdstuk 2.2). Enkel in de geitenstalmestproef werd een significant effect gevonden van de zeolieten op de pH van de mest, met name een hogere pH in de mest waar zeolieten werden toegepast. Mogelijk heeft de samenstelling van de zeolieten zelf een pH-

verhogend effect, dat enkel tot uiting kwam in de geitenmestproef gezien de vrij hoge dosis per kg mest die daar werd toegepast. Opvallend is dat deze hogere pH voor een hogere NH_3 -emissie uit mest zou moeten zorgen. Desondanks lagen de NH_3 -emissies in deze behandelingen net lager dan in de controlebehandeling. Mogelijk had het NH_3 -reducerend effect van de zeolieten in deze behandelingen dus nog hoger gelegen indien de pH even hoog was geweest als in de controlebehandeling.

Tot slot werd in iedere mestcontainerproef ook de **temperatuur** van de headspace gemonitord. Ook temperatuur speelt namelijk een rol in de emissie van NH_3 (zie Hoofdstuk 2.2). Gezien er maar 2 temperatuursensoren per behandeling werden gebruikt konden hier geen statistische verschillen nagegaan worden. Cijfermatig waren er echter geen opvallende verschillen waar te nemen.

7.4 Conclusies

In dit hoofdstuk worden de resultaten van vier experimenten omschreven waarbij zeolietproducten werden toegepast op dierlijke mest in mestcontainers. **Zeven zeolietproducten (Zeo A-G)** werden onderzocht in runderstalmest (met verse of ontdooide faeces), rundermengmest en geitenstalmest. Gedurende twee weken werd het effect van de zeolietproducten onderzocht op de emissies van NH_3 , CH_4 , CO_2 , N_2O , op de totale N en $\text{NH}_4\text{-N}$ inhoud van de mest, en op de pH.

Zeo A, een product opgemijnd in Turkije, zorgde van alle zeolietproducten voor de sterkste NH_3 -reducties, tot **-51% bij runderstalmest**. Ook andere zeolieten zorgden voor significante NH_3 -reducties uit stalmest, alleen Zeo C (uit Duitsland) had geen effect. Dit kan verklaard worden door de afwezigheid van clinoptiloliet in dit product. Ook de aanwezigheid van kleimineralen zoals smectiet speelden een positieve rol in de effectiviteit van de verschillende producten.

Zeolietproducten hadden **geen effect in rundermengmest**, en het NH_3 -reducerend effect in stalmest was enkel zichtbaar bij een on-top behandeling, niet bij het inmengen van het product. De procentuele NH_3 -reductie lag lager in **geitenstalmest** dan in runderstalmest, maar uitgedrukt in mg geadsorbeerde NH_3 per gram zeolietproducten lag de adsorptie in dezelfde grootteorde (8,8 en 9,4 mg NH_3 / g zeoliet, resp.). De zeolietproducten werkten dus even goed in runderstalmest als in geitenstalmest. Effecten op CO_2 en CH_4 -emissies waren er zelden, enkel een significant hogere CO_2 -emissie door Zeo A in runderstalmest met ontdooide faeces, en significant lagere CH_4 -emissies door Zeo A, B en D in runderstalmest met verse faeces. N_2O -emissies werden niet beïnvloed door zeolieten. Totale N-inhoud, $\text{NH}_4\text{-N}$ inhoud en pH van de mest waren onveranderd door het toepassen van zeolietproducten, enkel in geitenstalmest was de pH hogere door de toepassing van zeolietproducten.

8 TOEPASSING VAN ZEOLIETEN BIJ RUNDVEE IN MECHANISCH GEVENTILEERDE INGESTROOIDE STALLen

8.1 Inleiding

In de voorbije hoofdstukken werden zeolietproducten onderworpen aan een reeks experimenten waarbij de NH_3 -reductie werd onderzocht in *in vitro* opstellingen, enerzijds in een labo-opstelling waarbij NH_3 -gas door een laagje zeolieten werd gestuurd (Hoofdstuk 6) en anderzijds met mestcontainers waarin zeolieten op dierlijke mest werden toegepast (Hoofdstuk 7). Deze resultaten werden waar mogelijk gekoppeld aan de samenstelling en eigenschappen van de onderzochte zeolietproducten.

Deze experimenten bieden inzicht in de verschillen in NH_3 -reductie tussen verschillende zeolietproducten en in verschillende mesttypes. Echter, de gebruikte opstellingen zijn niet representatief voor een reële stal. Om zeolietproducten als ammoniakreducerende maatregel in de praktijk te laten goedkeuren, zijn ammoniakmetingen in praktijkomstandigheden nodig.

Daarom wordt in de volgende twee hoofdstukken onderzocht in welke mate een zeolietproduct de ammoniakemissies kan reduceren in praktijkomstandigheden, meer bepaald in een mechanisch geventileerde ingestrooide rundveestal (dit hoofdstuk) en in een varkensstal met roostervloer (Hoofdstuk 9). Het meest beloftevolle zeolietproduct uit de voorgaande *in vitro* proeven, Zeo A, wordt hiervoor gebruikt. Naast NH_3 -emissies wordt ook onderzocht welke mogelijk bijkomende effecten het zeolietproduct heeft op bvb. stalemissies van andere gassen (CH_4 , CO_2), samenstelling van de mest, en groeiprestaties van de dieren.

8.2 Methode

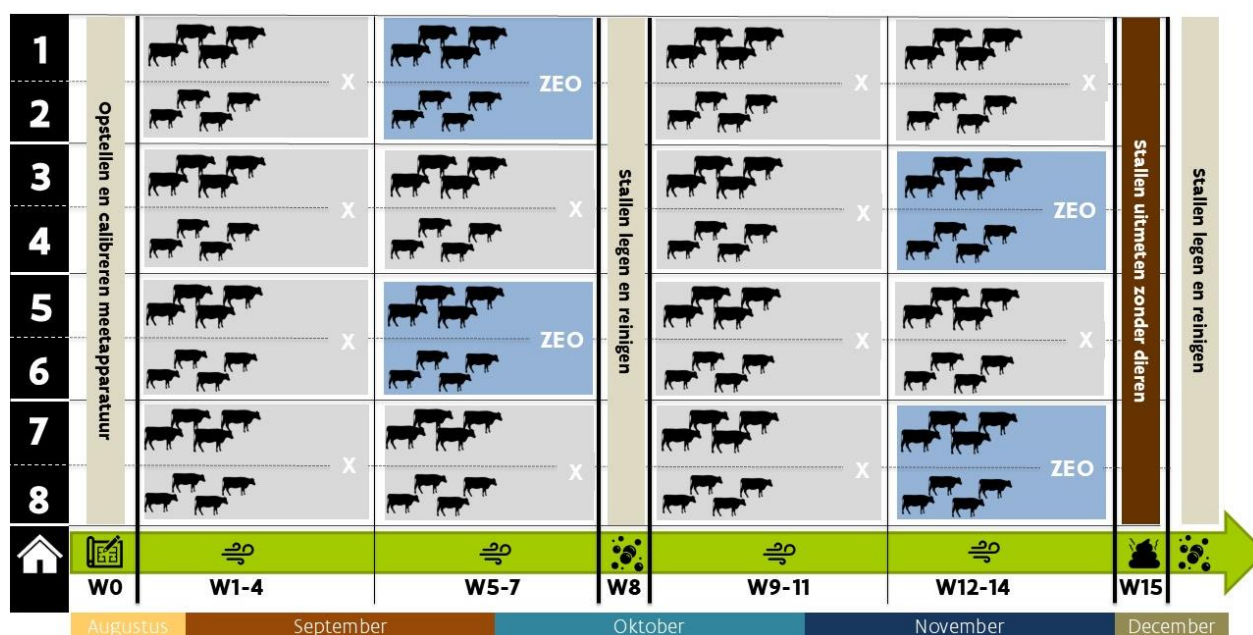
8.2.1 Proefopzet

De proef duurde in totaal zestien weken, van 17 augustus t.e.m. 7 december 2023, en was onderverdeeld in verschillende fasen: een voorperiode van een week voor de installatie en het testen van meetapparatuur, twee meetperiodes van resp. zeven en zes weken, gescheiden door een tussenperiode van een week waarin de hokken werden gereinigd, en een naperiode van een week waarin de emissies van de stalmest werden gemeten nadat de dieren uit de stal waren (Figuur 77). De meetperiodes bestonden uit een controleperiode zonder zeolietbehandeling, waarbij alle hokken op dezelfde manier werden ingestrooid en beheerd, gevolgd door een behandelperiode met zeolietbehandeling in 2 van de 4 hokken.

De dieren bleven tijdens beide meetperiodes in dezelfde hokken gehuisvest, maar de behandeling met zeolieten wisselde tussen de hokken/groepen tussen de 2 meetperiodes. Zo werd rekening gehouden met een mogelijk hok-effect op de metingen.

In de eerste meetperiode duurde de controleperiode vier weken in plaats van drie, omdat de eerste week van september een zeer warme week was, waardoor het niet mogelijk was om de windschermen te sluiten zonder het welzijn van de dieren in gevaar te brengen. Dit zorgde ervoor

dat de metingen van die eerste week onbetrouwbaar waren. Om toch aan drie weken betrouwbare metingen te komen, werd besloten de controleperiode met een week te verlengen tot vier weken.



Figuur 77: Schematische voorstelling van de dierproef met zeolieten.

8.2.2 Proefdieren en huisvesting

De proef werd uitgevoerd in de 'PAS-stal', een ingestrooide mechanisch geventileerde stal met 4 identieke en volledig van elkaar gescheiden hokken. Elk hok kan door middel van een hek onderverdeeld worden in 2 subhokken, die echter niet volledig van elkaar gescheiden zijn (Figuur 78). Elk subhok heeft een totale oppervlakte van 37,1 m², bestaande uit een ingestrooid gedeelte (3,2 * 8 meter) en een loopgedeelte bij de voederhekken (3,2 * 3,6 meter). Elk subhok beschikt over een voederhek met 4 eetplaatsen en biedt dus plaats aan 4 dieren. Gedurende de proef bleven de dieren steeds in dezelfde hokken, met uitzondering van de tijdelijke verplaatsing naar een andere stal tijdens de week tussenperiode om de stal uit te mesten en te reinigen (W8).

Voor deze proef werd een totaal van 32 Holstein Friesian varzen verdeeld over 8 subhokken, met 4 dieren per subhok (Figuur 79). De dieren werden ingedeeld op basis van leeftijd, gewicht en dracht. Na wegingen op 23 en 24 augustus werden de groepen definitief samengesteld en in hokken verdeeld, waarbij de jongste groep steeds in het meest linkse deel van het hok werd gehuisvest (4.02, 4.04, 4.06 en 4.08).



Figuur 78: Tekening van de mechanisch geventileerde 'PAS-stal'.



Figuur 79: Foto van twee subhokken in de 'PAS-stal'.

Tabel 14: Gemiddelde leeftijd en gewicht van de dieren in elk van de 8 groepen bij het begin van de proef (24/08).

Groep	Hok	Gemiddelde leeftijd op 24/08 (maanden)	Gemiddeld gewicht op 23 & 24/08 (kg)
1	4.01	17,2	473
2	4.02	12,7	412
3	4.03	17,1	477
4	4.04	13,3	406
5	4.05	17,6	490
6	4.06	12,3	405
7	4.07	17,7	498
8	4.08	13,0	399

8.2.3 Rantsoenen

De dieren kregen een Total Mixed Ration (TMR) bestaande uit 52% voordroogkuil, 23% maiskuil, 15% stro, 5% F-1960 krachtvoeder en 5% sojaschroot, op droge stofbasis. De voergift werd dagelijks geregistreerd, en voederresten werden tweemaal per week gewogen en genoteerd.

Tabel 15: Chemische samenstelling van de verschillende voedermiddelen in het proefrantsoen. DS = Droge stof; RE = Ruw eiwit; RC = Ruwe celstof; ZET = Zetmeel; VEM = Voeder Eenheid Melk; DVE = Darm Verteerbaar Eiwit; OEB = Onbestendig Eiwit Balans. Alle eenheden in g/kg DS tenzij anders aangeduid in de tabel. () Stro werd niet apart geanalyseerd in deze proef, daarom worden de voederwaarde tabellen van CVB gebruikt.*

Voedermiddel	DS (g/kg)	RE	RC	ZET	VEM	DVEo	OEB _o
Voordroogkuil	514	147	294	0	806	66	+24
Maiskuil	368	64	240	250	873	52	-45
F-1960	906	290	115	109	891	163	71
Sojaschroot	880	488	81	0	1167	346	+141
<i>Stro (*)</i>	<i>879</i>	<i>45</i>	<i>454</i>	<i>0</i>	<i>512</i>	<i>38</i>	<i>-75</i>
Totaal	576	138	286	62	799	78	+2

8.2.4 Behandeling met zeolieten en stalbeheer

Alle hokken werden in het begin van de proef ingestrooid met 100kg stro per subhok, en daarna driemaal per week ingestrooid met 5 kg tarwestro per dier per dag, en dit telkens op maandag, donderdag en zaterdag. De uitloop van de hokken werd wekelijks gereinigd op donderdag, waarbij de verwijderde hoeveelheid stro en mest werd gewogen. Tussen meetperiode 1 en 2 werden de hokken volledig uitgemest en gereinigd.

De behandeling met zeolieten vond plaats in de hokken 4.01+4.02 en 4.05+4.06 tijdens meetperiode 1 en in hokken 4.03+4.04 en 4.07+4.08 tijdens meetperiode 2. Het zeolietproduct werd **driemaal per week** na het instrooien (maandag, donderdag en zaterdag) aangebracht in een dosis van **450 g/m²**, resulterend in een totale hoeveelheid van 16,7 kg per subhok per behandeling. Tijdens de toepassing van de zeolieten werden de meetleidingen tijdelijk afgeplakt, om te vermijden dat zeolieten in de leidingen zouden terecht komen (Figuur 80).

Op basis van de voorgaande proeven (Zie o.a. hoofdstuk 6 en 7) werd gekozen voor **Zeo A** als zeolietproduct. De **dosis** werd gekozen op basis van een preliminaire proef in de PAS-stal die een paar maanden eerder was uitgevoerd. Hierbij werd met een gelijkaardige proefopzet gewerkt als in deze proef, enkel met volgende verschillen: 1) Er werd slechts met vier hokken gewerkt in plaats van acht, 2) in de eerste twee meetweken werd 3x per week 150g/m² zeolieten uitgestrooid, en in de derde week van deze preliminaire proef werd overgeschakeld naar drie keer per week 450 g/m². De resultaten van deze preliminaire proef wezen erop dat een dosis van 3 x 150 g/m²/week wel voor een NH₃-reductie leek te zorgen (geschat op -2 tot -5%), maar die reductie werd veel meer uitgesproken bij een dosis van 3 x 450 g/m²/week (geschat op -10 tot -20%). Om een statistisch significant effect te verkrijgen, werd daarom gekozen om in deze proef voor de hoge dosis van 3 x 450 g/m²/week te gaan.



Figuur 80: Beeld tijdens de toepassing van zeolieten in een subhok van de 'PAS-stal'

8.2.5 Metingen en analyses

Emissiemetingen werden uitgevoerd met behulp van een Axetris gas analyser. Meetleidingen werden bevestigd aan de ventilatoren aan het uiteinde van de hokken. Daar werd de stallucht afgezogen en naar de gas analyser gestuurd wordt. Deze stond in een aparte ruimte tussen de verschillende hokken. Dit toestel kan verschillende gassen identificeren en kwantificeren, met name NH_3 , CO_2 , en CH_4 . De gas analyser heeft 8 meetkanalen en kan dus serieel de uitgaande lucht uit de 8 subhokken analyseren.. De lucht van elke afdeling wordt gedurende 10 minuten door de analyzer gestuurd, waarna een volgend kanaal geanalyseerd wordt. Dit heeft tot gevolg dat er minstens 1 concentratiewaarde per anderhalf uur bepaald kan worden.

De dieren werden op vijf verschillende momenten gewogen: aan het begin van de proef, na de controle- en behandelperiodes van beide meetperiodes, en aan het einde van de proef. Dit gebeurde telkens over twee opeenvolgende dagen om te corrigeren voor gewichtsschommelingen ten gevolge van voeder- of wateropname en ontlasting.

De strooiseldiepte en -temperatuur werden wekelijks gemeten op 4 punten per subhok. De bevuilingsgraad van het strooiselpakket en de dieren zelf werd wekelijks op donderdag ingeschat. Bronstcontrole gebeurde via camera's in de hokken en via activiteitsmeters. Het openen en sluiten van de windschermen en van de deuren in de hokken werd genoteerd en die data werden geëlimineerd uit de dataset. Temperatuur en relatieve luchtvochtigheid werden gemonitord via Testo loggers waarvan er één in elk hok hing.

Op het einde van elke meetperiode werd een pooled sample genomen van het mestpakket van elk subhok. Hiervoor werd met een boor de volledige diepte van het mestpakket gesampled op 4 plaatsen per subhok. Deze stalen werden geanalyseerd voor drogestofgehalte (DS) (drogen op 65°C), pH, restvochtgehalte (drogen op 103 °C), totaal N gehalte en NH₄⁺-N gehalte. Zie 7.2.4 voor een meer gedetailleerde beschrijving van de labo-analyses.

8.2.6 Dataverwerking en statistische verwerking

De concentratie van de verschillende gassen in g/m³ werden berekend vanuit de concentraties in ppm via volgende formule:

$$\text{Gasconcentratie [g/m}^3\text{]} = \frac{(\text{Gasconcentratie [ppm]} \times 10^{-6} \text{ [1/ppm]} \times \text{druk [Pa]} * \text{moleculair gewicht [g/mol]})}{(\text{gasconstante [J/(K * mol)]} * \text{temperatuur [K]})}$$

Van daaruit kan de emissie berekend worden via de formule:

$$\text{Emissie} \left(\frac{\text{g}}{\text{uur}} \right) = \text{gasconcentratie} \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^3} \right) \times \text{ventilatie} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{uur}} \right)$$

Voor alle parameters gerelateerd aan emissies (NH₃, CH₄, CO₂), dierparameters (voederopname, lichaamsgewicht, groei, voederefficiëntie, bevuilingsgraad) en de temperatuur en hoogte van het mestpakket, werden gemiddeldes bepaald per groep (indien er individuele of groepsdata beschikbaar waren) en per week en/of periode (afhankelijk van de beschikbare data). Voor NH₃ werden ook daggemiddeldes berekend.

De parameters werden geanalyseerd met behulp van een linear mixed model, waarbij de parameter in kwestie als afhankelijke variabele werd beschouwd. Het model bevatte als vaste effecten de behandeling (ZEO of CONTROLE), de periode (C1 = begin periode 1 zonder behandeling (W1-4), T1 = einde periode 1 met behandeling (W5-7), C2 en T2 = idem voor periode 2, resp. W9-11 en W12-14), en hun interactie. Het model hield ook rekening met random effecten om variabiliteit binnen groepen en weken te modelleren. Specifiek werd een random intercept toegevoegd voor zowel de groepen als voor de weken (indien er weekdata beschikbaar waren). Dit model werd geschat met behulp van restricted maximum likelihood (REML). Een post hoc contrasttest werd uitgevoerd om na te gaan of de behandeling met zeolieten voor een significant verschil zorgde. De resultaten worden gepresenteerd als LSmeans ± standaardfout per periode. De geanalyseerde uitkomsten werden voldoende normaal verdeeld bevonden op basis van de grafische evaluatie van de residuen van het gebruikte model (histogram en QQ-plot).

Een gelijkaardig linear mixed model werd opgemaakt voor de gemiddelde NH₃-emissies per dag, met als extra vast effect het aantal dagen na toediening (0 of 1).

Voor de parameters gerelateerd aan mestproductie en de chemische samenstelling van het mestpakket (gewicht mestpakket, pH, DS, restvocht, totaal N-gehalte, NH₄-N gehalte) kon geen vergelijking gemaakt worden van de situatie voor en na een behandeling met zeolieten, aangezien deze parameters enkel geanalyseerd werden aan het einde van elke meetperiode. De beginsituatie zonder zeolieten is dus niet gekend. Daarom wordt voor deze data enkel gekeken naar de eindsituatie voor beide behandelingen (CTRL en ZEO) en beide periodes (1 en 2) en worden deze onderling vergeleken. Eerst werd normaliteit van de data bepaald aan de hand van een Shapiro-Wilk test. Als de data normaal verdeeld was, werd de homoscedasticiteit gecontroleerd met de Levene test. Indien de data homoscedastisch was, werd een one-way ANOVA-test uitgevoerd om te bepalen of er significante verschillen waren tussen de behandelingen. Bij significante resultaten

uit de ANOVA-test werd een post-hoc Tukey test uitgevoerd om te bepalen welke behandelingen significant van elkaar afweken. Er werd telkens gewerkt op het $\alpha = 0,05$ significantieniveau, waarbij een p-waarde onder deze drempel een significant verschil aanduidde. Naast deze onderlinge vergelijkingen werd ook een linear mixed model uitgevoerd, met de parameter in kwestie als afhankelijke variabele, behandeling (ZEO of CONTROLE) en periode (1 of 2) als vast effecten, en groep als random effect.

Voor de temperatuur en relatieve luchtvochtigheid in de stallen werd de data van één Testo logger uit de dataset gehaald wegens afwijkende metingen omwille van een defecte sensor (periode 1, groep 3).

Alle statistische analyses werden uitgevoerd met behulp van het statistische softwareprogramma R (R Core Team, 2023).

8.3 Resultaten

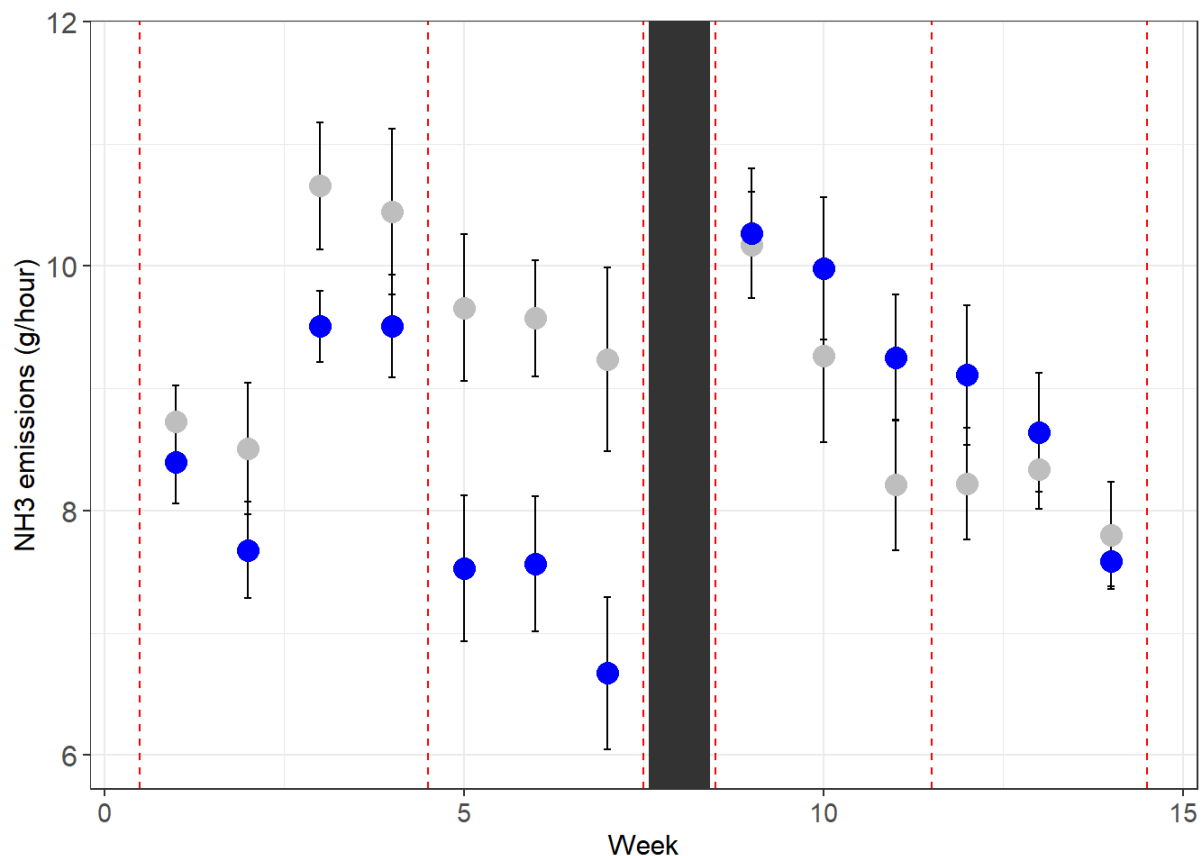
In **Tabel 17** wordt een volledig overzicht gegeven van de resultaten van de dierproef.

In **Figuur 81** worden de wekelijkse gemiddelde NH_3 -emissies per behandeling en per week weergegeven. In de eerste meetperiode zien we dat de NH_3 -emissies in de eerste weken (C1, weken 1-4), waar nog geen zeolietbehandeling heeft plaatsgevonden, al iets lager liggen in de zeoliet-hokken dan in de controle-hokken (gemiddeld resp. 8,77 en 9,58 g NH_3 /uur). Echter, wanneer de zeolietbehandeling begint in week 5, dalen de NH_3 -emissies sterk in de zeoliet-hokken, terwijl de emissies in de controle-hokken stabiel blijven (resp. 7,25 en 9,49 g NH_3 /uur). De zeolietbehandeling zorgt hier voor een reductie van **16,3%** van de **NH_3 -emissies**.

In de tweede meetperiode is het effect veel minder uitgesproken: Vanaf het begin van de zeolietbehandeling (week 12) is er wel een daling van de NH_3 -emissies waar te nemen in de zeoliet-hokken (van 9,83 naar 8,45 g NH_3 /uur), maar ook in de controle-hokken zijn de NH_3 -emissies gedaald (van 9,22 naar 8,12 g NH_3 /uur). In deze periode zorgen de zeolieten slechts voor **2,2%** extra reductie van de **NH_3 -emissies**.

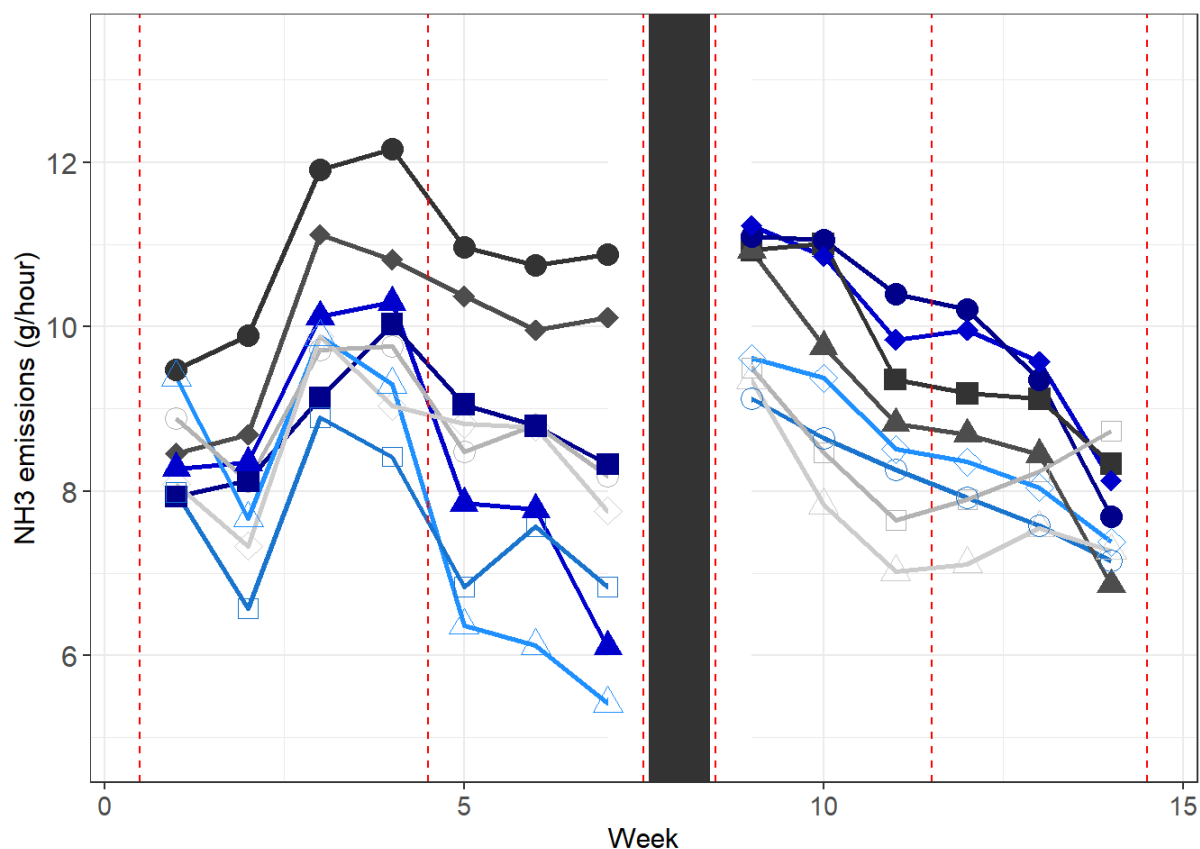
Over de hele proef bekeken levert dit een **significante NH_3 -reductie van 9,42%** op door toepassing van zeolieten, vergeleken met de controlebehandeling.

Een mogelijke verklaring voor de verschillende resultaten in meetperiode 1 en 2 zou de weersomstandigheden, en bijgevolg, de **stalomstandigheden** kunnen zijn. Augustus en september 2023 werden gekenmerkt door zeer warm en droog weer, wat zich ook uitte in hoger staltemperaturen en een lagere relatieve luchtvochtigheid (gemiddeld 21,8°C en 77% in weken -4, 17,3°C en 76,5% in weken 5-7). Vanaf oktober begon het echter frisser en begon het meer te regenen, met lagere temperaturen en een hogere relatieve luchtvochtigheid tot gevolg (gemiddeld 14,3 °C en 81,5% in weken 9-11, 11,4°C en 83,5% in weken 12-14). In de voorgaande mestcontainerproeven en *in vitro* proeven (zie Hoofdstukken 6 en 7) zagen we al dat zeolieten een **sterker NH_3 -reducerend effect hebben in droge omstandigheden**.



Figuur 81: Wekelijks gemiddelde van de NH_3 emissies per behandeling (grijs = CTRL, blauw = ZEO). Foutenvlaggen geven de standard error weer.

Als we de **NH_3 -emissies per groep** bekijken, vallen een aantal onderlinge verschillen op (Figuur 82). Groep 2 en groep 6 worden gekenmerkt door een stijging van de NH_3 -emissies vanaf week 12 tot het einde van de proef, terwijl bij alle andere groepen een daling te zien is. Mogelijk heeft dit te maken met een verhoogde activiteit of brons in die periode. Een hogere activiteit van de dieren door brons, zorgt voor meer omwoeling van de stalrest en bijgevolg hogere emissies. Door de activiteitsmeters te analyseren en de inseminaties te monitoren, kunnen we nagaan hoe vaak de dieren **verhoogde activiteit door brons** hebben vertoond (Tabel 16). Zo zien we dat er in weken 12-14 inderdaad vaak activiteit werd geregistreerd bij de dieren in groep 2 en 6. Ook in groepen 5 en 7 was er veel activiteit. Dit zien we echter niet terug in de NH_3 -emissie data. Activiteitsmonitoring alleen kan dus geen sluitende verklaring geven voor de waargenomen groepsverschillen in NH_3 -emissies. Mogelijk zou een monitoring van de DSO extra informatie kunnen bieden, maar in deze proef werd DSO enkel op groepsniveau gemonitord, niet op dierniveau.



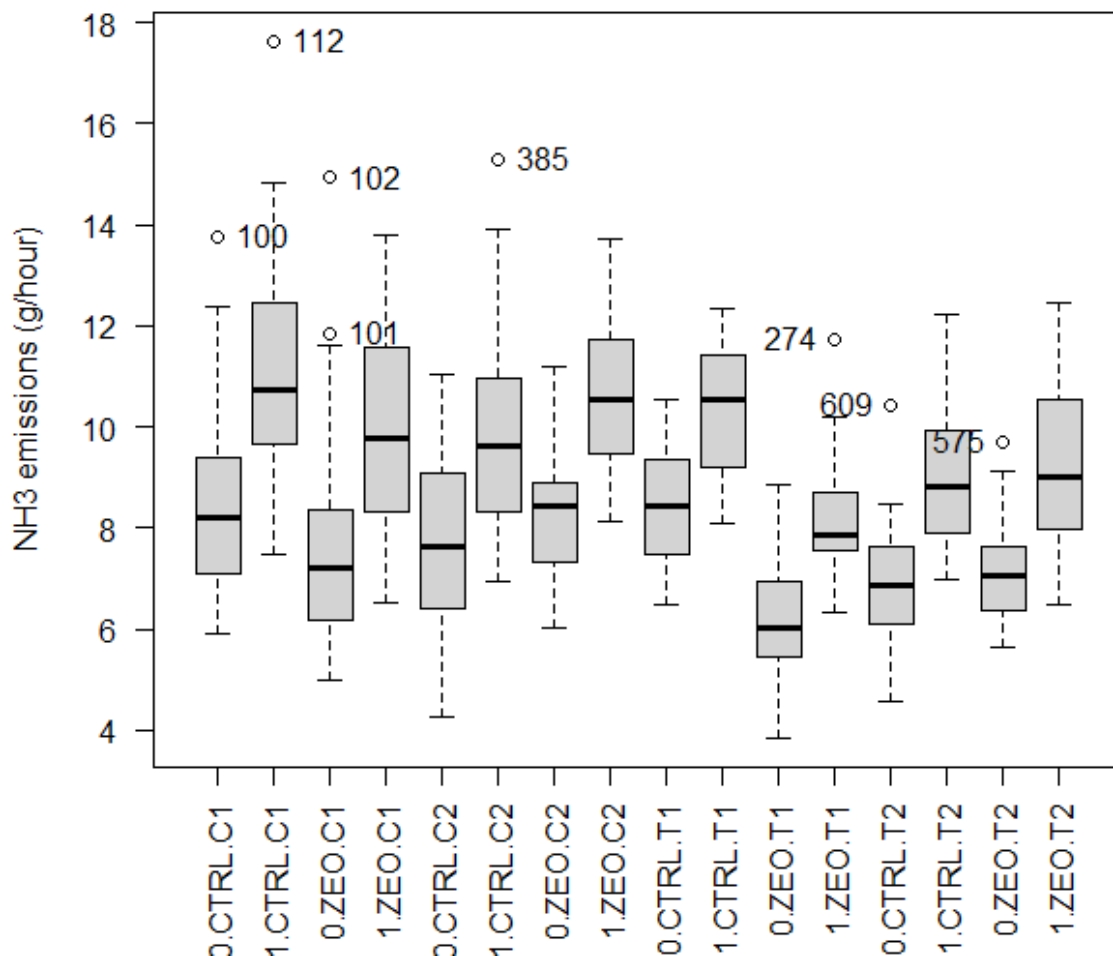
Figuur 82: Wekelijks gemiddelde van de NH₃ emissies per groep. blauw = ZEO, grijs = CTRL. Volle symbolen = oudere dieren per hok, lege symbolen = jongere dieren per hok. ■ = groep 1, □ = 2, ● = 3, ○ = 4, ▲ = 5, △ = 6, ◇ = 7, ◆ = 8.

Tabel 16: Geregistreeerde activiteit en/of inseminaties van vaarzen tijdens de proef.

Groep		Totaal aantal keer activiteit en/of inseminatie				
		Week 1-4	Week 5-7	Week 9-11	Week 12-14	Totaal
1	■	0	1	0	1	2
2	□	0	2	4	3	9
3	●	1	0	2	1	4
4	○	0	0	1	1	2
5	▲	0	2	4	3	9
6	△	0	4	7	3	14
7	◇	0	4	6	4	14
8	◆	1	2	3	0	6

In Figuur 83 worden de NH₃ emissies weergegeven per periode en behandeling, opgesplitst in twee tijdspannes: De eerste 24u na toediening ('0') en 24-48u na toediening ('1'). Opvallend is dat de **NH₃-emissies altijd hoger liggen 24-48u na de toediening vergeleken met de eerste 24u**, zelfs in hokken waar geen zeolieten werden toegediend en enkel vers stro werd uitgestrooid. Dit wijst erop dat het toedienen van vers stro een tijdelijk NH₃-reducerend effect creëert. Wat betreft de toepassing van zeolieten zien we dat het NH₃-reducerend effect vooral in de eerste 24u plaatsvindt, want net als bij de niet-behandelde hokken stijgen de NH₃-emissies opnieuw 24-48u na toediening. Dit effect

van het **aantal dagen na toediening van stro en/of zeolieten** wordt bevestigd door een lineair mixed model met behandeling, periode en aantal dagen na behandeling als vaste effecten, waarbij aantal dagen na behandeling een significant effect heeft ($p < 0,001$).



Figuur 83: Boxplot die de NH₃ emissies weergeeft per periode (C1, T1, C2 of T2), per behandeling (CTRL of ZEO), en per tijdstip van metingen (0 = eerste 24u na behandeling, 1 = 24-48u na behandeling).

Zowel **CO₂**- als **CH₄**-emissies waren niet significant verschillend door de behandeling met zeolieten.

Wat betreft **dierparameters**, zoals DSO, lichaamsgewicht,... waren er geen significante verschillen waar te nemen, ook niet bij parameters die niet in Tabel 17 zijn opgenomen, zoals bevuilingsgraad van de dieren, bevuilingsgraad van de hokken, RE-opname of DVE-opname. Numeriek lag de dagelijkse groei van de dieren in de zeoliet hokken wel 22,8% hoger tijdens de behandelperiode vergeleken met de controle hokken. Door de hoge SE was dit resultaat echter niet significant. Ook de voederefficiëntie (in kg aangroei lichaamsgewicht per kg DSO) lag numeriek 20,5% hoger door de behandeling met zeolieten, maar dit resultaat was evenmin significant door de hoge SE.

Wel significant zijn de **NH₃-emissies uitgedrukt t.o.v. dierparameters**. Zo was er een reductie van de NH₃-emissies per kg DSO en per g RE opgenomen van 11,1% door behandeling met zeolieten. Ook de emissie van NH₃ per kg lichaamsgewicht lag lager door de zeolietbehandeling (9,9%). Numeriek waren ook de NH₃-emissies uitgedrukt t.o.v. de toename van het lichaamsgewicht sterk gereduceerd door de zeolietbehandeling (16,4%), maar dit was niet significant.

De temperatuur en hoogte van het mestpakket waren niet significant verschillend door de zeolietbehandeling. De **temperatuur van het mestpakket** lag numeriek wel 4,9% lager door de zeolietbehandeling vergeleken met de controlebehandeling, wat nipt geen significant resultaat was

($p = 0,052$). Adsorptie van NH_3 door zeolieten is een exotherm proces, dus indien de NH_3 -adsorptie succesvol is uitgevoerd zouden we hier eerder een stijging verwachten in de zeoliethokken.

Voor een aantal andere **mestparameters** zijn enkel data beschikbaar van de eindsituatie na iedere meetperiode, waardoor een vergelijking met de situatie zonder zeolieten niet eenvoudig te maken is. Toch kunnen ook hier een aantal opvallende resultaten uit gedestilleerd worden. Zo lag de **pH** van het mestpakket na afloop van beide meetperiodes lager in de met zeoliet behandelde hokken vergeleken met de controlehokken (resp. 0,62 en 0,44 pH eenheden lager in periode 1 & 2, $p = 0,043$). Dit kan in twee richtingen geïnterpreteerd worden: Ofwel heeft de lagere pH van het mestpakket er mee voor gezorgd dat de NH_3 -emissies in de zeoliethokken lager lagen dan in de controlehokken, ofwel hebben de zeolieten zelf voor een minder basisch milieu gezorgd en maakt dit deel uit van hun werking. In de voorgaande mestcontainerproeven werd er alleen in de proef met geitenmest een significant verschil gevonden voor de pH. Daar zorgden de zeolieten net voor een stijging van de pH. Het precieze effect van zeolieten op de pH van mest, en vice versa de werking van zeolieten bij verschillende pH's, moet nog meer in detail onderzocht worden.

Het **restvochtgehalte** van het mestpakket lag in beide periodes lager in de zeoliethokken, maar het effect van de behandeling kon in het linear mixed model niet bevestigd worden ($p = 0,188$). Voor het drogestofgehalte kon evenmin een verschil aangetoond worden.

Daarnaast werd ook naar het **stikstofgehalte** van de mest op het einde van elke meetperiode gekeken. Het totaal N gehalte van de met zeoliet behandelde mest lag in beide meetperiodes numeriek lager in de zeoliethokken, maar het effect van de zeolietbehandeling kon hierin niet aangetoond worden ($p = 0,106$). Het NH_4^+ -gehalte lag dan weer significant hoger in de zeoliet-behandelde mest vergeleken met de controlemest, maar dit is vooral te wijten aan een zeer hoog NH_4^+ -N-gehalte op het einde van meetperiode 1. In het linear mixed model zien we dan ook dat er een significant periode-effect is ($p = 0,005$).

Nadat de dieren uit de stal verhuisden werd de mest binnen elk hok op 1 hoop samen geschept als simulatie voor het uitmesten en overbrengen van de mest naar de mestopslag. Vervolgens liepen de emissiemetingen nog een week langer door (zie Figuur 77), om na te gaan wat de invloed is van de behandeling met zeolieten op de **emissies die uit het mestpakket vrijkomen**. Aangezien dit slechts in één periode werd uitgevoerd is het niet mogelijk om hier statistisch significante conclusies uit te trekken. Het kan enkel een aanwijzing bieden voor verder onderzoek. Numeriek zagen we dat in de hokken die behandeld waren met zeolieten de NH_3 -emissies gemiddeld 13,3% hoger lagen dan in de niet-behandelde hokken. Dit moet echter in perspectief geplaatst worden, gezien de gemiddelde absolute NH_3 -emissies die vrijkwamen in deze periode (1,1 tot 1,3 g/uur) een stuk lager lagen dan in de periode met dieren (7,2 tot 9,6 g/uur).

Wat betreft CO_2 en CH_4 uit het mestpakket waren geen noemenswaardige verschillen op te merken, behalve op het einde van de week, waar de CH_4 -emissies in de zeoliethokken stelselmatig stegen in vergelijking met de controlehokken. Ook in een preliminaire proef werd al opgemerkt dat zeolietbehandeling tot hogere CH_4 -emissies leek te leiden uit het mestpakket. De precieze oorzaak hiervan moet nog verder onderzocht worden. In de mestcontainerproeven (zie Hoofdstuk 7) werd geen stijging van de CH_4 -emissies door zeolietbehandeling gevonden. Integendeel, de CH_4 -emissies daalden significant in de proef met verse runderstalmest.

8.4 Conclusies

In deze proef werd het effect van een zeolietproduct als strooiseladditief onderzocht in een proef met varzen in een mechanisch geventileerde stal. 8 x 4 varzen werden onderverdeeld in groepen en in 2 meetperiodes van telkens 3+3 weken werden de NH_3 -, CH_4 en CO_2 -emissies gemeten voor en tijdens een behandeling met zeolieten aan $3 \times 450 \text{ g/m}^2/\text{week}$. Ook verschillende dierparameters (DSO, groei,...) en mestparameters (stikstofgehalte, pH, temperatuur mestpakket,...) werden opgevolgd. Over beide meetperiodes heen zorgde de behandeling met zeolieten voor een bijkomende NH_3 -reductie van **9,4%** t.o.v. de controlehokken. Het verschil tussen **beide meetperiodes** was echter groot: In periode 1, dat liep in augustus-september, lag de reductie op **16,3%**, terwijl in periode 2, dat liep in oktober-november, lag de reductie slechts op **2,2%**. Vermoedelijk hebben de **vochtigere omstandigheden** in meetperiode 2 voor een verlaagde effectiviteit van de zeolieten gezorgd. Voederopname en groei waren niet significant verschillend door de zeolietbehandeling, al lagen de dagelijkse groei en de voederefficiëntie van de dieren numeriek wel resp. 22,8% en 20,5% hoger door de zeolietbehandeling. De temperatuur van het mestpakket lag numeriek lager in de zeoliethokken, en de pH was significant lager. Beide parameters hebben een invloed op de emissies van NH_3 uit mest. In welke mate de temperatuur en pH een oorzaak waren van de lagere NH_3 -emissies, dan wel een gevolg waren van de toepassing van de zeolieten, is voer voor verder onderzoek. Totaal N gehalte en NH_4^+ -N-gehalte van de mest was significant verschillend tussen de verschillende hokken, maar de exacte correlatie met de zeolietbehandeling was moeilijk te achterhalen doordat de beginsituatie zonder zeolieten niet gekend was.

Een toepassing van zeolieten aan de dosis ($1350 \text{ g/m}^2/\text{week}$) en dierbezetting ($\pm 9 \text{ m}^2/\text{dier}$) gebruikt in deze proef zorgt voor een theoretisch verbruik van 12,5kg zeolieten per week per dier. Aan een gemiddelde kostprijs van € 300 per ton zeolieten (excl. transport) komt dit neer op € 3,75 per dier per week, of € 195 per dier per jaar, uitgaande van jaarrond opstallen.

Tabel 17: Resultaten van de proef met zeolieten ingestrooid in een rundveestal. DSO = drogestof opname. RE = Ruw eiwit gehalte. SE = Standard Error. (*) C1 = eerste deel van meetperiode 1, zonder behandeling; T1 = tweede deel van meetperiode 1, met behandeling; C2 en T2 = idem voor meetperiode 2

Parameter	Behandeling en periode ^(*)									Reductie/Stijging door zeolietbehandeling				
	CTRL		ZEO		CTRL		ZEO		Gem. SE	estimate	SE	Verschil t.o.v. controle (%)	t-ratio	p-waarde
	C1	T1	C1	T1	C2	T2	C2	T2						
Emissies en stalcondities														
NH ₃ emissies (g/uur)	9,58	9,49	8,77	7,25	9,22	8,12	9,83	8,45	0,60	0,86	0,24	-9,42%	3,564	< 0,001
CH ₄ emissies (g/uur)	43,87	55,73	44,10	54,50	42,96	46,82	45,31	49,88	2,28	0,37	1,10	-0,79%	0,339	0,735
CO ₂ emissies (g/uur)	3973	4020	3976	3930	3550	3683	3615	3791	112	25	45	-0,65%	0,550	0,584
Staltemperatuur (°C)	21,7	17,3	21,9	17,3	14,3	11,3	14,4	11,5	1,2	0,1	0,0	0,32%	1,129	0,263
Luchtvochtigheid stal (%)	77%	76%	77%	77%	81%	83%	82%	84%	2%	0%	0%	0,15%	0,309	0,758
Dierparameters														
DSO (kg/dag/dier)	8,89	9,40	8,82	9,38	9,67	10,19	9,79	10,37	0,67	-0,06	0,19	+0,59%	-0,298	0,766
Lichaamsgewicht (kg)	475,3	496,4	471,2	492,9	516,3	534,8	519,1	543,0	32,0	-3,0	7,8	+0,59%	-0,382	0,707
Dagelijkse groei (kg/dag)	1,05	1,01	0,91	1,03	0,86	0,84	0,84	1,09	0,20	-0,21	0,22	+22,84%	-0,990	0,336
Voederefficiëntie (kg groei / kg DSO)	0,12	0,10	0,10	0,10	0,09	0,08	0,09	0,10	0,02	-0,02	0,02	+20,51%	-0,957	0,352
NH ₃ emissies relatief t.o.v. dierparameters (per dag)														
g NH ₃ / kg DSO	25,96	24,33	24,23	18,64	22,91	19,28	24,50	19,71	1,43	2,56	0,75	-11,08%	3,417	0,001
g NH ₃ / g RE	0,186	0,174	0,173	0,133	0,164	0,138	0,175	0,141	0,010	0,018	0,005	-11,08%	3,417	0,001
g NH ₃ / kg lichaamsgewicht	0,489	0,460	0,450	0,355	0,428	0,368	0,455	0,375	0,015	0,043	0,016	-9,94%	2,751	0,013
g NH ₃ / kg toename lichaamsgewicht	223,2	255,1	242,7	211,8	267,6	248,7	238,6	201,0	36,4	40,7	35,2	-16,39%	1,158	0,263
Temperatuur en hoogte mestpakket														
Temperatuur (°C)	29,4	34,0	30,7	33,5	24,0	27,4	24,5	26,9	2,0	1,4	0,7	-4,86%	1,972	0,052
Hoogte (cm)	12,7	21,9	12,2	23,8	10,1	19,9	10,4	19,6	1,8	-0,9	0,6	+5,55%	-1,407	0,163

Vervolg van Tabel 17. Letters (a,b) geven significante verschillen weer tussen behandelingen volgens een Tukey post-hoc test ($p < 0,05$) Beh. = Behandeling (ZEO of CTRL), Per. = periode (1 of 2).
 (*) Totale mestproductie = som van wekelijkse mestproductie in het uitloopgedeelte van de stal + totaal gewicht van het mestpakket (stro+mest) op het einde van elke meetperiode.

Parameter	Behandeling en periode								ANOVA		Linear mixed model		
	1				2				F	p-waarde	Beh. p-waarde	Per. p-waarde	Beh. x Per p-waarde
	CTRL		ZEO		CTRL		ZEO						
Mestproductie													
Totale mestproductie (kg/week) (*)	837,8	± 30,5 a	843,8	± 36,7 a	901,1	± 51,3 a	959,5	± 68,1 a	837,8	0,302	0,932	0,386	0,695
NH ₃ emissies relatief t.o.v. mestproductie (g NH ₃ / kg mest)	1,93	± 0,13 a	1,60	± 0,03 b	1,62	± 0,03 ab	1,61	± 0,07 ab	4,32	0,028	0,014	0,018	0,148
Mestsamenstelling													
pH	9,29	± 0,10 a	8,67	± 0,07 ab	8,76	± 0,16 ab	8,32	± 0,32 b	4,50	0,025	0,043	0,078	0,715
Restvocht (%)	6,37	± 0,68 a	5,34	± 0,17 ab	6,32	± 0,22 a	3,95	± 0,75 a	4,67	0,022	0,188	0,940	0,253
Drogestofgehalte (%)	25,77	± 1,60 a	28,62	± 0,53 a	24,38	± 0,70 a	29,35	± 2,60 a	2,19	0,142	0,228	0,547	0,554
NH ₄ ⁺ -N gehalte (g/kg DS)	1,39	± 0,16 a	3,84	± 0,44 b	1,88	± 0,77 a	1,45	± 0,16 a	8,03	0,015	0,004	0,005	0,046
Totaal N gehalte (g/kg DS)	1,95	± 0,06 a	1,81	± 0,06 ab	1,93	± 0,03 a	1,58	± 0,06 b	9,18	0,002	0,106	0,815	0,124

9 TOEPASSING VAN ZEOLIETEN IN EEN VLEESVARKENSSTAL

9.1 Inleiding

De voorgaande proeven toonden het potentieel van zeolieten aan voor de reductie van ammoniakemissies via filtering van de lucht, via toediening op mest en in ingestrooide rundveestallen. Ook in de varkenssector werd al onderzoek gedaan naar de toepassing van zeolieten (Hoofdstuk 3). De onderzoeken zijn echter vooral gefocust op zeolieten als voederadditief met als doel om de diergezondheid en -prestaties te verhogen of om emissies tegen te gaan. Ook het gebruik van zeolieten in drijfmestopslag werd onderzocht. Het gebruik van zeolieten op de vloer of mestput in een traditionele varkensstal met (gedeeltelijke) roostervloer met mestput, daarentegen, werd - voor zover we dit kunnen terugvinden - nog niet eerder onderzocht. De gewenste dosis en manier van toedienen van de zeolieten werd eerst ingeschat via korte voorproeven. Daarna werd een langdurige proef gestart gedurende een volledige vleesvarkensronde.

9.2 Methode

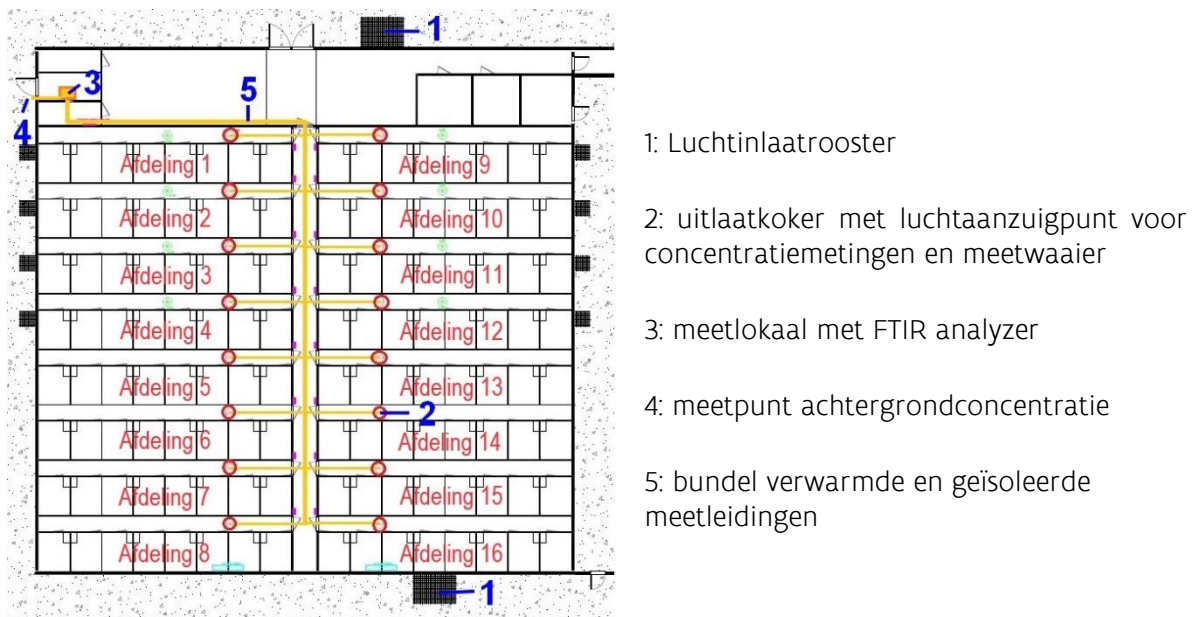
De proeven werden uitgevoerd in de vleesvarkensafdelingen van de ILVO/HoGent/UGent Varkenscampus. Dit gedeelte van de stal bestaat uit 16 vleesvarkensafdelingen, waarvan de helft AEA-afdelingen (V-4.7) met hokken met 50% volle vloer en 50% roostervloer, waaronder zich een mestput met schuine wanden bevindt. De andere 8 afdelingen bestaan uit hokken met 100% roostervloer. Elke afdeling is opgedeeld in 8 hokken van 2 op 2,5m, waar 5 tot 6 varkens gehuisd kunnen worden. De mestputten van de verschillende afdelingen zijn volledig van elkaar gescheiden en kunnen individueel worden gelegegd. De varkens beschikken over ad libitum droogvoeder via een voederbak met voorraadbak in elk hok. Water is vrij ter beschikking via een drinknippel in elk hok. Elke afdeling heeft een luchtuitlaat met kleppen, type Stienen ADU-45, waarvan de uitgaande lucht terechtkomt in een centrale drukkamer boven de afdelingen. Van hieruit wordt de lucht via ventilatoren naar een biologische luchtwasser gebracht voor het de stal verlaat. De lucht komt via roosters in de vloer aan beide kopgevels van de stal terecht in ondergrondse gangen. Van daaruit komt de lucht de afdeling binnen via de roosters in de vloer van de voedergang.

Om emissies te meten is aan elke luchtuitlaat een PTFE leiding (diameter 4mm) gehangen waarmee lucht afgezogen wordt en naar een Gasmeter CX4000 Multicomponent FTIR (Fourier-transform infrared spectroscopy) Gas Analyser gestuurd wordt (Figuur 84). Deze staat in een aparte ruimte in de varkenscampus. Dit toestel kan verschillende gassen identificeren en kwantificeren, zoals NH_3 , CO_2 , CH_4 en N_2O . De gas analyser kan serieel tot maximaal 8 afdelingen achter elkaar analyseren. De lucht van elke afdeling wordt gedurende minstens 7 minuten door de analyzer gestuurd, waarna een volgend kanaal geanalyseerd wordt. Dit heeft tot gevolg dat er minstens 1 concentratiewaarde per uur bepaald kan worden. In de periode van 13 augustus tot 27 september deed zich een technische storing voor met het FTIR gas analysetoestel, deze werd tussen 25 augustus en 27 september vervangen door een Picarro Multigas analyser. Daarna werd terug overgeschakeld op de FTIR.

Voor het bepalen van het ventilatiedebiet in de afdelingen werd de CO₂-balans methode gebruikt (CIGR (Commission Internationale du Génie Rural), 2002) gedurende de voorproeven, waarbij gebruik gemaakt wordt van de dagelijkse verwachte CO₂-productie door de dieren en de gemeten CO₂-concentraties aan de uitlaat om de ventilatiedebieten in te schatten. Bij de laatste proef werd gebruik gemaakt van gekalibreerde meetwaaiers in de ventilatieopening van de afdelingen. De emissie werd als volgt berekend:

$$Emissie \left(\frac{g}{uur} \right) = gasconcentratie\ uitlaat \left(\frac{g}{m^3} \right) \times ventilatiedebiet \left(\frac{m^3}{uur} \right)$$

De dagelijkse emissies per compartiment werden herschaald op basis van het aantal aanwezige dieren op dat moment.



Figuur 84. Plattegrond van het vleesvarkensgedeelte van de Varkenscampus in Melle en de meetinstallatie voor emissiemetingen in de afdelingen.

9.2.1 Voorproefmethode van toepassing

In een eerste fase werd onderzocht hoe zeolieten het best toegepast kunnen worden in een vleesvarkensstal. Hiervoor werd in één afdeling met 100% roostervloer op verschillende momenten Zeo A toegepast op of onder de vloer. Dit gebeurde op vier manieren:

1. Handmatige toepassing van 100 g/m² droog gestrooid op de vloer
2. Handmatige toepassing van 200 g/m² droog op de vloer gestrooid
3. Handmatige toepassing van 100 g/m² onder de roosters via een opstelling met buis, compressor en luchtpistool
4. nat toepassen van een 1:1 mengeling van zeoliet en water op de vloer en wanden van de hokken met behulp van een ruggedragen drukspuit.

9.2.2 Voorproef dagelijkse toepassing gedurende 1 week

Vervolgens werd het effect van dagelijkse zeoliettoepassing via het droog strooien op de stalvloer ingeschat. Hiervoor werden twee vleesvarkensafdelingen tegelijk opgestart. Na een opstartfase van enkele weken zonder behandeling werd in 1 van beide afdelingen gedurende 1 week dagelijks 200

g/m² Zeo A gestrooid. Om zeker te zijn dat het effect van de zeolieten uitgewerkt was, werd er enkele weken gewacht voor de behandeling herhaald werd in de andere afdeling.

9.2.3 Proef dagelijkse toepassing gedurende volledige vleesvarkensronde

Als laatste werden 4 vleesvarkensafdelingen (afdeling 3, 4, 11 en 12) met 50% volle vloer en 50% roostervloer tegelijk opgestart met varkens van 10 weken leeftijd. Voor de start van de ronde werden de biggen gewogen en zo verdeeld dat iedere afdeling met een gelijk gemiddeld gewicht en verdeling van de geslachten wordt opgestart. De afdelingen werden in twee paren opgezet van afdelingen die naast elkaar liggen en zich aan dezelfde zijde van de stal bevinden (afdeling 3 en 4 en afdelingen 11 en 12), waarvan telkens 1 van beide de controle is (geen behandeling) en 1 van beide de case (waar de zeolieten toegepast worden). De mestput werd geleegd voor de start van de proef. Alle dieren kregen hetzelfde voeder aangeboden, ad libitum. De eerste week van de proef diende als aanpassingsperiode en referentieperiode. Hierbij werd de emissie wel al gemeten, maar werd nog geen zeoliet toegepast. Na deze eerste week werd in de case afdelingen dagelijks zeoliet op de stalvloer gestrooid, zowel op de volle- als op de roostervloer. Naargelang de proef vorderde werd de dosis wekelijks aangepast volgens een schema waarbij de hoeveelheid toegediend zeoliet evenredig was met het verwachte gemiddelde gewicht van de varkens tijdens die week (Tabel 18). Dezelfde toepassingsstrategie werd telkens in beide behandelingsafdelingen gevolgd. Aan het einde van de ronde, wanneer de varkens een leeftijd hadden van zo'n 25 weken, werden de dieren nogmaals gewogen voor ze naar de slacht gingen.

Tabel 18. Toedieningsschema Zeo A in functie van het verwacht gewicht van de varkens.

WEEK IN PROEF	VERWACHT GEWICHT DIEREN (KG)	ZEOLIET TOEDIENING (G/M ² /DAG)
1	28,9	0
2	33,2	75
3	37,5	150
4	42,9	160
5	49,5	190
6	56,2	220
7	63,1	240
8	70,5	270
9	77,8	300
10	85,3	330
11	93,0	360
12	100,6	400
13	108,8	430
14	117,3	460
15	120,0	500
TOTAAL		28.595 g/m ²

9.3 Resultaten

9.3.1 Voorproefmethode van toepassing

Op het moment van de toepassing van de zeolieten in de varkensafdeling is een duidelijke vermindering te zien van de ammoniakconcentratie in de lucht (figuren niet getoond). Wat opvalt is dat dit gepaard ging met een verhoogde temperatuur en bijgevolg een verhoogde ventilatie van de afdeling. Mogelijk werd dit veroorzaakt door de plotse activiteit van de dieren gedurende de toepassing van de zeolieten.

In Tabel 19 kunnen de emissieverschillen gezien worden van de dag van de behandeling met zeolieten ten opzichte van het gemiddelde van de emissies van de dag voor de behandeling en de dag na de behandeling.

Tabel 19. Emissiereductie gedurende een periode van 24u na Zeo A toepassing in vergelijking met het gemiddelde van de 24u voor en 24-48u na toepassing.

TOEDIENINGSWIJZE	GEMIDDELDE EMISSIES (G/H)			EMISSIONSVERSCHIL	TEMPERATUUR IN AFDELING (°C)
	24u voor	24u na	24-48u na		
100 G/M ² GESTROOID	7,42	7,21	7,80	-5,3%	22,6
200 G/M ² GESTROOID	10,13	9,52	10,70	-8,6%	22,3
100 G/M ² NAT TOEGEPAST	9,62	9,69	9,65	-0,0%	21,7
100 G/M ² ONDER ROOSTERS	10,24	10,65	11,15	-0,4%	21,5

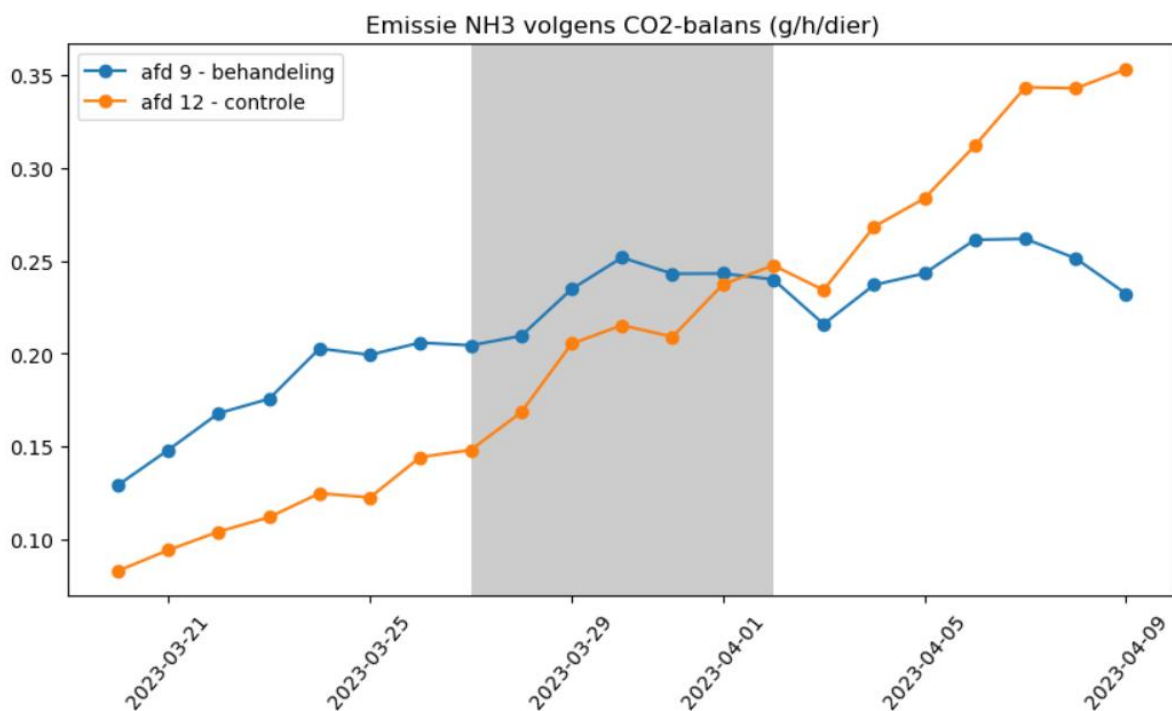
De droge toepassing van het zeolietproduct op de roosters gaf de hoogste ammoniakemissiereducties, met een hogere emissiereductie bij een hogere toepassingsdosis. De toepassing van een 1:1 mengeling van zeoliet en water en de droge toepassing onder de roosters lijkt geen emissiereductie op te leveren. Voor de vervolgprouwen werd gekozen voor de behandeling waarbij zeolieten droog verstrooid worden op de vloer.

9.3.2 Voorproef dagelijkse toepassing gedurende 1 week

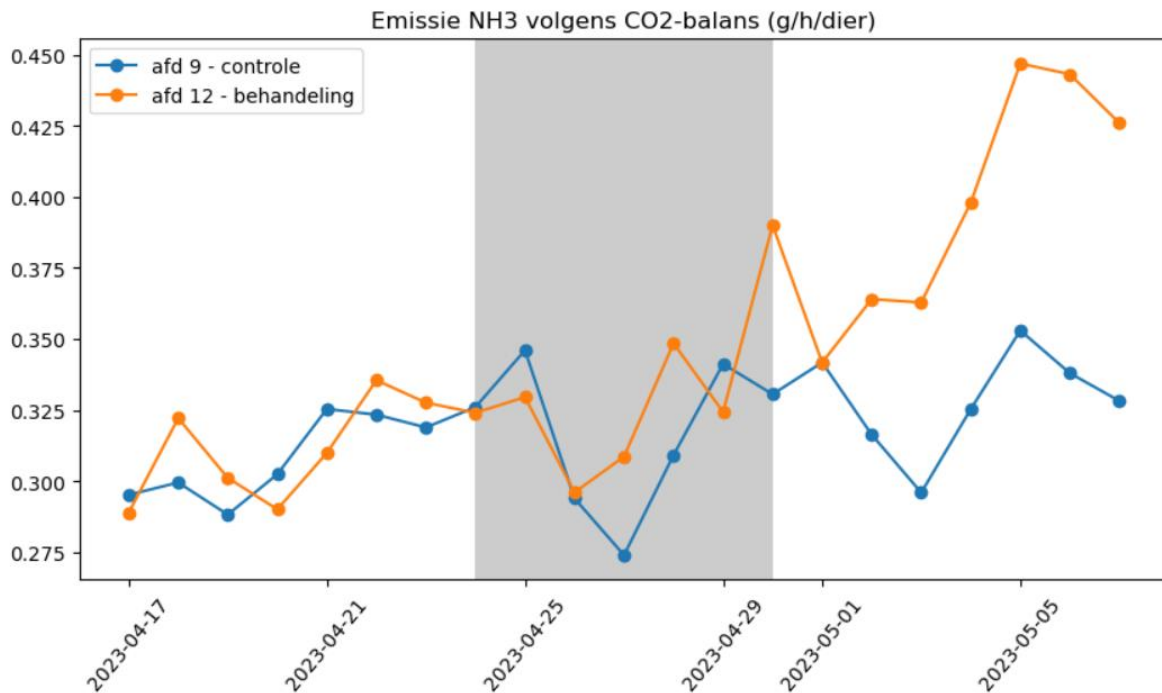
Figuur 85 en Figuur 86 tonen het verloop van de gemiddelde emissie per dag van de week, tijdens en na de dagelijkse toepassing van 200g/m² Zeo A (op de volledige vloeroppervlakte van de hokken). Tijdens de eerste proefperiode was er voor de start van de toepassing een substantieel emissieverschil tussen beide afdelingen in de proef. Voorafgaand werd getracht de emissies gelijk te krijgen door leging van de mestput, maar dit kon het probleem niet oplossen. Tijdens de behandelingsweek van deze **eerste toepassingsperiode** (grijze zone in Figuur 85) zien we de emissie van de **behandelde afdeling afvlakken**. De absolute emissie ligt echter wel nog hoger dan de controle-afdeling. Op het einde van de behandelperiode en de week erna zijn de emissies hoger in de controle-afdeling dan in de behandelafdeling.

Bij de start van de **tweede proefperiode** (Figuur 86), zijn de emissies van beide afdelingen nagenoeg gelijk voor de start van de toepassingsweek. Tijdens de behandelings-week (grijze zone op Figuur 86) blijven de emissie gelijkaardig, maar op het einde van deze behandelingsperiode en de week erna nemen de **emissies van de behandelingsafdeling sterk toe**.

De resultaten zijn dus **niet eenduidig**. Bij de eerste toepassingsweek lijkt de toepassing van zeolieten op de vloer van de vleesvarkens te zorgen voor een lagere ammoniakemissie. Wanneer de toepassing herhaald werd in de tweede proefperiode, zien we een hogere emissie de week na de toepassingsperiode. De **temperatuur** in beide afdelingen was gedurende beide proefperiodes zeer gelijkaardig met een maximaal verschil van 0,2°C tussen beide afdelingen. Dit kan dus niet verklaren waarom de emissies binnen de afdelingen van elkaar verschillen of plots beginnen afwijken. Ook de **ventilatiegegevens** geven geen eenzijdige link met het verloop van de emissies. Mogelijk was de toegediende dosis zeolieten tijdens de tweede periode onvoldoende om de emissies te beïnvloeden bij varkens met een hogere leeftijd en bijhorende hogere N-uitstoot. Het is ook mogelijk dat de **voederopname** of het **mestgedrag** wijzigden gedurende de proefperiodes. Over de volledige ronde lag de NH₃-emissie van afdeling 12 10% hoger dan deze van afdeling 9.



Figuur 85. Gemiddelde dagelijkse emissies in de twee proefafdelingen de week voor, tijdens (grijze achtergrond) en na de dagelijkse toepassing van Zeo A met een dosis van 200 g/m² op de vloer bij vleesvarkens met een gemiddelde leeftijd van 14 weken (periode 1).



Figuur 86. Gemiddelde dagelijkse emissies in de twee proefafdelingen de week voor, tijdens (grijze achtergrond) en na de dagelijkse toepassing van Zeo A met een dosis van 200 g/m² op de vloer bij vleesvarkens met een gemiddelde leeftijd van 18 weken (periode2).

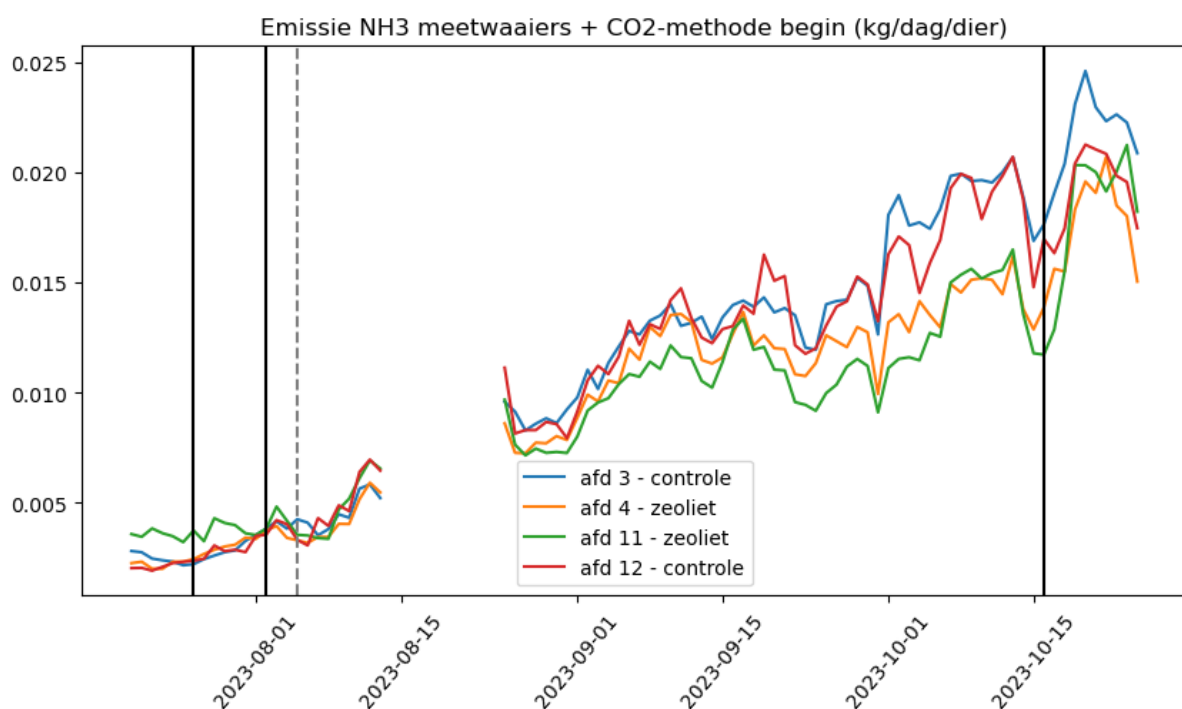
Tabel 20. Wekelijks gemiddelde NH₃-emissies, temperatuur en leeftijd van de dieren in beide proefperiodes. Behandeling = Afdeling 9 in periode 1, afdeling 12 in periode 2. Controle = afdeling 12 in periode 1, afdeling 9 in periode 2.

	GEMIDDELDE NH ₃ -EMISSION (G/DIER/DAG)	GEMIDDELDE TEMPERATUUR (°C)	VENTILATIE (M ³ /DIER)	LEEFTIJD DIEREN (WEKEN)
Periode 1				
Week voor behandeling				
BEHANDELING	4,21	23,5	12,0	13
CONTROLE	2,69	23,6	17,4	13
Behandelweek				
BEHANDELING	5,58	23,3	13,8	14
CONTROLE	4,90	23,3	17,2	14
Week na behandeling				
BEHANDELING	5,84	22,3	18,0	15
CONTROLE	7,33	22,5	19,8	15
Periode 2				
Week voor behandeling				
CONTROLE	7,38	22,0	28,1	17
BEHANDELING	7,46	22,2	28,7	17
Behandelweek				
CONTROLE	7,61	22,2	31,8	18
BEHANDELING	7,96	22,4	30,8	18
Week na behandeling				
CONTROLE	7,88	22,9	38,3	19
BEHANDELING	9,54	23,1	37,3	19

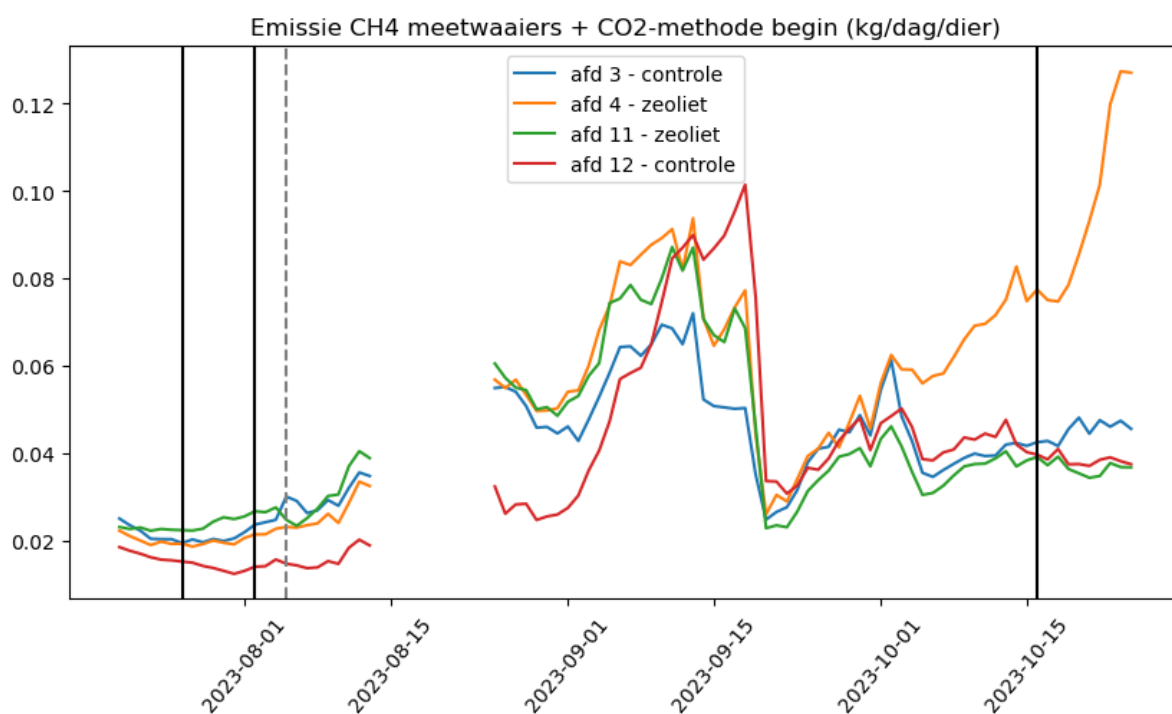
9.3.3 Proef dagelijkse toepassing gedurende volledige vleesvarkensronde

De 4 afdelingen werden tegelijk opgestart op 18 juli 2023. Na een week, een periode waarin geen zeolieten toegediend werden, werd per paar afdelingen (afdeling 3 en 4; afdeling 11 en 12) beslist om de zeolieten toe te passen in de afdeling met de hoogste emissie (afdeling 11) en deze met een stijgende trend (afdeling 4) gedurende de eerste week (zie Figuur 87). Aan het einde van de eerste toepassingsweek lagen de emissies van afdeling 11 dicht bij deze van de andere afdelingen. Gedurende de eerste weken van zeoliettoepassing lijkt er **geen duidelijk effect** te zijn en hebben alle afdelingen gelijkaardige emissies. Door problemen met de gas analyser is er gedurende 2 weken geen data. Daarna zien we dat er wel een **duidelijke opsplitsing** is ontstaan in de NH_3 -emissies van afdeling 4 en 11 (de met zeoliet behandelde afdelingen) en afdeling 3 en 12 (de controle afdelingen). Op 16 oktober werd de toepassing van de zeolieten gestopt. Hierna verhoogt vooral de NH_3 -emissie van afdeling 11 aanzienlijk ten opzichte van de emissie in afdeling 12. In afdeling 4 is geen duidelijk effect van het stoppen met toedienen van zeolieten ten opzichte van controle-afdeling 3.

In Tabel 21 kan de samenvatting van de resultaten van de ronde teruggevonden worden vanaf de start van de ronde tot de dag van de laatste zeoliettoepassing. De **ammoniakemissie** is in **beide zeolietafdelingen lager** (gemiddeld -15,1%), de **CO_2 -emissie** licht hoger (+3,6%) en de **CH_4 -emissie** hoger (+16,6%). Of dit effect op methaan veroorzaakt wordt door de toediening van zeolieten is onzeker. Methaanemissies bij varkens komen voornamelijk vanuit de mestput en worden veroorzaakt door microbiële activiteit. Voor afdeling 4 zorgde vooral een plotse sterke stijging van de CH_4 -emissies gedurende de laatste 2 weken van de ronde voor de hoge cumulatieve emissie (zie Figuur 88). Het is onduidelijk wat dit veroorzaakt heeft.



Figuur 87. Ammoniakemissie per dier per dag van de 4 varkensafdelingen in de proef met zeoliettoediening gedurende een volledige varkensronde. De verticale zwarte lijnen duiden aan wanneer de zeoliettoediening respectievelijk gestart, verhoogd en gestopt werd. De stippellijn duidt aan vanaf wanneer de meetwaaiers gebruikt worden om de ventilatie te bepalen.



Figuur 88. Methaanemissie per dier per dag van de 4 varkensafdelingen in de proef met zeoliettoediening gedurende een volledige varkensronde. De verticale zwarte lijnen duiden aan wanneer de zeoliettoediening respectievelijk gestart, verhoogd en gestopt werd. De stippellijn duidt aan vanaf wanneer de meetwaaiers gebruikt worden om de ventilatie te bepalen.

Tabel 21. Samenvattingstabel van de ronde vanaf start van de ronde tot de laatste dag waarop zeoliet werd toegediend. De emissies worden uitgedrukt als de cumulatieve emissie per dier over de volledige periode.

AFDELING	GEM. AANTAL DIEREN (EINDAANTAL)	GEM. VENTILATIE [M ³ /H]	GEM. TEMP. [°C]	NH ₃ - EMISSION [G/DIER]	CO ₂ - EMISSION [KG/DIER]	CH ₄ - EMISSION [KG/DIER]	GEM. GROEI [G/DAG]
3 (controle)	37,9 (36)	2044	24,6	825	176	3,08	917
4 (Zeo A)	39,2 (38)	2078	24,6	703 (-14,8%)	184 (+4,3%)	3,75 (+21,6%)	934 (+1,8%)
11 (Zeo A)	40 (40)	2067	25,0	685 (-15,4%)	186 (+2,8%)	3,28 (+11,6%)	933 (+0,0%)
12 (controle)	39,8 (39)	2260	24,6	809	181	2,94	933

9.4 Conclusies

Uit de eerste verkennende proeven met eenmalige dosering van zeolieten op de vloer in een vleesvarkensstal lijkt een kortstondige emissiereductie voor te komen na droge toepassing op de vloer en roosters van de stal. Het zeolietproduct nat toepassen door 1-op-1 menging met water of het rechtstreeks toepassen in de mestkelder leverde relatief weinig op en was een pak arbeidsintensiever.

Een daaropvolgende langere periode van droge toepassing van gedurende 1 week kon niet eenzijdig aantonen dat emissies verminderd werden door dagelijkse toepassing van zeolieten op de vloer van de stal.

In een langdurige proef met 4 vleesvarkensafdelingen, waarvan 2 controle-afdelingen en 2 afdelingen waarin zeolieten toegepast werden, kon in beide behandelde afdelingen een consistente numerieke NH_3 -emissiereductie gezien worden van **ongeveer 15%**. Hierbij moet wel opgemerkt worden dat telkens in de controle-afdelingen meer dieren uitvielen. Ook dit heeft een negatieve invloed op de emissies per dierplaats. Een voldoende hoge dosis van zeolieten lijkt wel cruciaal om een effect te bekomen. Tijdens de proef werd de toegediende dosis ook mee verhoogd met het gewicht van de varkens om te compenseren voor de verhoogde verwachte NH_3 -emissies bij zwaardere dieren. Dit zorgt voor een uiteindelijk theoretisch verbruik van 28,5 kg zeolietproduct en een kost van zo'n € 7,7 per dierplaats per ronde. De dagelijkse afweging en toediening van zeolieten brengt ook extra arbeid met zich mee. Daarnaast moet er ook rekening mee gehouden worden dat het toegediende zeoliet mee in de mestput terechtkomt. Welke invloed dit heeft op de mestopslagcapaciteit en mestkwaliteit is niet gekend.

10 ALGEMENE DISCUSSIE

In dit rapport werd de ammoniakreducerende werking van zeolietproducten onderzocht. Na een literatuurstudie (Hoofdstuk 3) en marktstudie (Hoofdstuk 4) werd een selectie gemaakt van 11 commercieel beschikbare zeolietproducten die voor verder onderzoek gebruikt werden. Eerst werd de samenstelling en korrelgrootte van de zeolietproducten onderzocht (Hoofdstuk 5), waarna een eerste reeks *in vitro* testen werd uitgevoerd om de adsorptiecapaciteit te bepalen (Hoofdstuk 6). Daarna werd in mestcontainerproeven de ammoniakreductie onderzocht van verschillende zeolietproducten bij toepassing op verschillende types dierlijke mest (Hoofdstuk 7). Tot slot werd het meest beloftevolle zeolietproduct gebruikt om het potentieel voor ammoniakemissie reductie te bepalen in praktijkomstandigheden, in een mechanisch geventileerde rundveestal (Hoofdstuk 8) en in een varkensstal (Hoofdstuk 9).

Met dit onderzoek wilden we een antwoord vinden op onderstaande onderzoeksvragen:

- Zorgen zeolieten effectief voor een verlaagde NH_3 -uitstoot uit runderstalmest? Bij welke dosis / toepassingswijze / ... worden de hoogste reducties behaald?
- Is er een verschil in NH_3 -adsorptie tussen verschillende marktbeschikbare zeolietproducten? Indien ja, hoe kan dat verschil verklaard worden?
- Werken zeolieten ook bij andere mesttypes (mengmest) of mest van andere diersoorten (geiten, varkens)?
- Hoe goed werken zeolieten in praktijkomstandigheden bij rundvee en varkens? is het een kostenefficiënte maatregel?

Hieronder worden de verschillende onderzoeksvragen één voor één behandeld.

10.1 Zorgen zeolieten effectief voor een verlaagde NH_3 -uitstoot uit runderstalmest? Bij welke dosis en toepassingswijze worden de hoogste reducties behaald?

Uit de resultaten van de mestcontainerproeven (Hoofdstuk 7) blijkt dat zeolieten een beloftevolle maatregel kunnen zijn om de ammoniakemissies (NH_3) uit runderstalmest te reduceren. De mate van reductie hangt sterk af van het type zeolietproduct, de dosering, en de toepassingsmethode. Zo zorgde Zeo A voor de grootste reductie, nl. tot 51% in runderstalmest. Dit ligt in lijn met eerder onderzoek, o.a. van Waldrip et al. (2015), die een reductie van NH_3 -emissies vonden van 42% bij een toepassing van 10 g zeolieten per kg mest in containers van 2,5L.

Wat betreft de toepassingswijze, blijkt dat een "on-top" behandeling (waarbij zeolieten op de mest worden gestrooid) effectiever is dan het inmengen van zeolieten in de mest. In de eerste mestcontainerproef met runderstalmest (met ontdooide faeces) zorgde eenzelfde dosis Zeo A voor een reductie van slechts 12,5% bij inmengen, tegenover 48% bij een on-top toepassing. Voor een optimale werking is het dus cruciaal om de zeolieten zoveel mogelijk op het oppervlak van het mestpakket te behouden, zodat alle gasvormige ammoniak die vrijkomt uit het mestpakket maximaal in contact komt met de zeolieten.

10.2 Is er een verschil in NH₃-adsorptie tussen verschillende markt-beschikbare zeolietproducten? Indien ja, hoe kan dat verschil verklaard worden?

Op basis van de marktstudie (Hoofdstuk 4) werd een selectie gemaakt van 11 producten waar het verder verloop van het onderzoek mee werd uitgevoerd. Deze 11 producten werden geselecteerd op basis van marktbeschikbaarheid, prijs, toepassingswijze, -frequentie en dosis, en eerder uitgevoerd wetenschappelijk onderzoek. Een aantal van deze producten werden met elkaar vergeleken in hun *in vitro* adsorptiecapaciteit (Hoofdstuk 6) en in hun werking in mestcontainerproeven (Hoofdstuk 7). In beide types experimenten kwamen **duidelijke verschillen tussen de producten naar boven**. Zo presteerde Zeo A consequent het sterkst op vlak van NH₃-reductie, zowel in de mestcontainerproeven (met reducties tot -51% in runderstalmest, tegenover -40% voor het 2^{de} best werkende product) als in de *in vitro* adsorptiecapaciteitsproeven. Andere producten hadden dan weer helemaal geen NH₃-reducerend effect in de mestcontainerproeven, zoals Zeo C.

De verschillende NH₃-reducerende werking van de verschillende zeolietproducten kan vooral verklaard worden door de **mineralogische samenstelling van de producten** (Hoofdstuk 5). De aanwezigheid van clinoptiloliet bleek essentieel te zijn voor een NH₃-reducerende werking. Dit verklaart het gebrek aan NH₃-reductie bij Zeo C, aangezien dit product geen clinoptiloliet bevatte maar wel een andere zeoliet (natroliet). Ook de aanwezigheid van kleimineralen zoals smectiet speelden een positieve rol in de effectiviteit van de verschillende producten. Zeo A bevatte zowel clinoptiloliet als smectiet, en bleek het meest effectieve zeolietproduct te zijn. De samenstelling van de product is gelinkt aan de locatie waar het product werd opgemijnd. Zeo A werd volgens de producent verkregen uit een mijn in Turkije. Andere producten kwamen uit mijnen in Slowakije of Duitsland.

Uit de literatuurstudie (Hoofdstuk 3) en marktstudie (Hoofdstuk 4) bleek dat zowel onderzoekers als producenten van zeolietproducten niet altijd op de hoogte lijken te zijn van het **verschil tussen zeolieten en kleimineralen**, en het **belang van het type zeoliet en/of kleimineraal** dat zich in het product bevindt. Meermaals werd in wetenschappelijk onderzoek of op de websites van producenten gesproken over 'zeolieten zijn kleimineralen die...' of wordt gesproken over 'zeolieten' zonder specificatie van het type zeoliet. Uit ons onderzoek blijkt nochtans dat deze kennis van het product van essentieel belang is om een inschatting te kunnen maken van het NH₃-reducerend potentieel van een product.

Een andere factor die onderzocht werd is de **korrelgrootte** van de verschillende zeolietproducten. Die bleek sterk te verschillen tussen de verschillende producten. Vooral Zeo B week sterk af van de andere producten, met een korrelgrootte van 305 µm (mediaan), tegenover 25 tot 80 µm voor de andere producten. Toch bleek dit geen doorslaggevende factor te zijn in de NH₃-reducerende werking van het product. Zeo B zorgde in de mestcontainerproef met runderstalmest voor een significant reductie van 36% t.o.v. controle, even goed als Zeo D (-40%) dat een veel lagere korrelgrootte heeft (26 µm). De mineralogische samenstelling van beide producten was wel gelijkaardig. Dit lijkt erop te wijzen dat de **samenstelling een grotere rol speelt in het NH₃-adsorptiepotentieel van een zeolietproduct dan de korrelgrootte**. (Wang et al., 2012) vonden dat zeoliet met een fijnere partikelgrootte (1 - 1,5 mm) tot 3x meer NH₄⁺-N konden adsorberen dan zeolieten met een grovere partikelgrootte (2 - 4 mm), weliswaar in vloeibare omstandigheden (Tabel 2). In de *in vitro* adsorptiecapaciteitsproeven leek de korrelgrootte wel een rol te spelen,

aangezien bij twee producten met dezelfde samenstelling (Zeo E en F) het product met de kleinste korrels de grootste NH_3 -adsorptie vertoonde.

De **dosis** toegepaste zeolieten zal bepalen hoeveel NH_3 er in totaal kan geadsorbeerd worden. Eens de adsorptiecapaciteit van de dosis zeolieten bereikt is, zal de NH_3 -adsorptie stilvallen, zoals in de mestcontainerproef met geitenstalmest gebeurde. Toch is de samenstelling van het product van groter belang voor NH_3 -adsorptie dan de gebruikte dosis. Een hoge dosis van een product met een verkeerde samenstelling zal niet tot de gewenste NH_3 -emissie reductie leiden, zoals bij Zeo C in de mestcontainerproef met runderstalmest. Ook in de eerste mestcontainerproef met runderstalmest, waarbij de verschillende producten in verschillende dosissen werden gebruikt, bleek dat er geen eenduidige correlatie is tussen dosis en effectiviteit van een product. Zeo A werd aan een dosis van 10g per container toegepast, en zorgde voor de sterkste NH_3 -reductie (-48% bij on-top behandeling), terwijl Zeo F in datzelfde onderzoek aan 16,7 g per container werd toegepast en voor een iets lagere reductie zorgde (-41%).

10.3 Werken zeolieten ook bij andere mesttypes (mengmest) of mest van andere diersoorten (geiten, varkens)?

In de mestcontainerproeven (Hoofdstuk 7) werden in totaal zeven verschillende zeolietproducten toegepast op vier verschillende types mest: runderstalmest (met ontdooide faeces of verse faeces), rundermengmest, en geitenstalmest. Van de zeven zeolietproducten werd enkel Zeo A in elk van de vier mestcontainerproeven gebruikt. De resultaten van dit product kunnen dus gebruikt worden om een vergelijking te maken tussen de verschillende mesttypes.

Zowel bij runderstalmest als bij geitenstalmest zorgde Zeo A voor een significant reductie van de NH_3 -emissies. In relatieve cijfers uitgedrukt lijkt de werking op geitenstalmest minder sterk te zijn, met een reductie van -16% tegenover -51% op runderstalmest. Echter, wanneer we berekenen hoeveel NH_3 er geadsorbeerd werd per g zeoliet bleek dit in dezelfde grootteorde te liggen, nl. 8,8 en 9,4 mg NH_3 /g zeoliet, resp. (Tabel 13). Dit ligt in lijn met de resultaten van de *in vitro* adsorptiecapaciteitsproef in praktijkomstandigheden (9,6 mg NH_3 /g zeoliet) en met de literatuur, waar adsorptiecapaciteiten tussen 5,1 en 26,9 mg NH_4^+ -N per g zeoliet werden gevonden in vloeibare omstandigheden (Tabel 2). We kunnen dus concluderen dat Zeo A een **even sterke NH_3 -adsorberende werking had op runderstalmest als op geitenstalmest** in deze opstelling.

De resultaten op **rundermengmest** waren daarentegen minder positief. Geen enkel zeolietproduct kon voor een significante NH_3 -reductie zorgen, ook Zeo A niet. In de literatuur werden nochtans verschillende positieve resultaten gevonden bij de toepassing van zeolieten in rundermengmest, met NH_3 -emissie reducties van 21 tot 95% t.o.v. controle, afhankelijk van de dosis en de lengte van de studie (Jørgensen, 2022; Lefcourt & Meisinger, 2001; Owusu-Twum et al., 2024; Wheeler et al., 2011). Een aantal andere papers vonden dan weer geen effect van zeolieten in rundermengmest (Deru et al., 2023; McIlroy et al., 2019; Van der Stelt et al., 2007).

De resultaten van dit rapport laten vermoeden dat het **niet zozeer het mesttype is dat een rol speelt in de effectiviteit van zeolieten voor NH_3 -reductie, maar wel de vochtigheidsgraad**. Een *in vitro* adsorptiecapaciteitsproef met droge en bevochtigde lucht toonde aan dat Zeo A bijna drie keer meer NH_3 kon adsorberen uit droge lucht dan uit bevochtigde lucht (Hoofdstuk 6). Een gelijkaardige vaststelling werd gerapporteerd door Grant Glover et al. (2011) en Khabzina and Farrusseng (2018), waarbij de zeolieten tot wel 5 keer meer ammoniak konden opnemen bij droge

lucht (0% luchtvochtigheid) dan bij lucht met 80% relatieve vochtigheid. Dit resultaat wordt bevestigd in de mestcontainerproeven van Hoofdstuk 7, waar zowel het toepassen van zeolieten op rundermengmest als het inmengen in runderstalmest voor resp. geen of significant lagere NH_3 -reducties zorgt.

Deze resultaten wijzen er verder op dat de zeolieten gebruikt in dit onderzoek vooral sterk zijn in het adsorberen van vluchtige NH_3 , niet van vloeibare $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Nochtans wordt clinoptiloliet geassocieerd met de adsorptie van $\text{NH}_4^+\text{-N}$ via kationenuitwisseling (Zie Hoofdstuk 3). Mogelijk zouden andere zeolietproducten een sterkere binding hebben met $\text{NH}_4^+\text{-N}$, maar in dit onderzoek lag de focus op vluchtige NH_3 -emissies.

Samenvattend kunnen we stellen dat de zeolieten die in ons onderzoek werden getest een optimale werking hebben als ze ‘hoog en droog’ op het mestpakket blijven liggen.

Toepassingen op **pluimveemest** of als **luchtfILTER** werden in dit rapport niet onderzocht, maar gezien voorgaande conclusie erop wijst dat zeolieten vooral in droge omstandigheden een optimale werking hebben, en gezien in voorgaande literatuur voor beide toepassingen al positieve resultaten werden bekomen (Chen et al., 2018; Gumus, 2019; Karamanlis et al., 2008; Li et al., 2008; Nuernberg et al., 2016; Pereira et al., 2019) voor pluimveemest, (de Haro Martí et al., 2020; Opaliński et al., 2015) voor luchtfilters) lijken de zeolietproducten die wij onderzocht hebben potentieel te hebben om ook in deze toepassingen een significante NH_3 -emissiereductie te vertonen.

10.4 Hoe goed werken zeolieten in praktijkomstandigheden bij rundvee en varkens? Is het een kostenefficiënte maatregel?

De werking van zeolieten in praktijkomstandigheden werd in twee stallen onderzocht: Enerzijds in de mechanisch geventileerde rundveestallen (Hoofdstuk 8), anderzijds in de vleesvarkensafdelingen van de Varkenscampus (Hoofdstuk 9).

In de **rundveestal** werd een gemiddelde NH_3 -reductie van 9,4% gevonden door toepassing van zeolieten over de volledige proef. Het verschil in de gemeten ammoniakemissie reductie tussen beide meetperiodes groot: In periode 1 (augustus-september) werd een reductie van 16,3% vastgesteld, terwijl in periode 2 (oktober-november) dit slechts 2,2% was. Vermoedelijk hebben de vochtigere omstandigheden in meetperiode 2 voor een verlaagde effectiviteit van de zeolieten gezorgd. Dit kan gekoppeld worden aan de resultaten van de *in vitro* proeven en mestcontainerproeven, en bevestigt de hypothese dat de zeolieten het beste werken als ze ‘hoog en droog’ op het mestpakket liggen.

Ook in de **varkensproef** waren de resultaten variabel en gerelateerd aan het vochtgehalte: Mengen van het zeolietproduct in water voor de toepassing op de roosters leverde geen significante NH_3 -reductie op. Een langdurige droge toepassing in het zomerseizoen zorgde wel voor een consistente NH_3 -reductie van gemiddeld 15%. Kanttekening hierbij is dat in de controle-afdelingen meer dieren uitvielen, wat de emissie per dierplaats licht kan beïnvloeden hebben.

10.5 Zijn zeolieten een kostenefficiënte en praktisch toepasbare PAS-maatregel?

De **frequentie** van toepassing met zeolieten lag hoog in dit onderzoek: drie keer per week in de runderproef, dagelijks in de varkensproef. De focus in dit onderzoek lag dan ook op het aantonen van het NH_3 -reducerend potentieel van zeolieten, ongeacht de praktische haalbaarheid van de

toepassing. Een werkbaar evenwicht tussen NH₃-reductie en praktische haalbaarheid moet verder onderzocht worden.

Wat betreft de **economische haalbaarheid** zijn de dosissen die toegepast werden in dit onderzoek dermate hoog dat de kostprijs van deze toepassing ook hoog ligt. In de rundveeproef kwam de kostprijs van de toegepast dosis neer op **€ 190 per dier per jaar bij jaarrond opstallen**, in de varkensproef op **€ 7,7 per dierplaats per ronde**. Gezien de behaalde reducties met deze dosissen al bij al vrij laag zijn, en in het geval van varkens onvoldoende zijn om aan de PAS-wetgeving te voldoen (zonder combinatie met andere maatregelen), lijkt deze maatregel bij deze dosissen economisch niet haalbaar. Toekomstig onderzoek moet uitwijzen of een andere toepassing, bvb. als luchtfilter of slechts op een beperkt vloerdeel van de stal, wel voor een economisch rendabele maatregel kan zorgen. In sectoren waar momenteel minder PAS-maatregelen voorhanden zijn, zoals de bio-sector, zou de huidige toepassing van zeolieten mogelijk wel reeds een oplossing kunnen bieden, mits de effectiviteit kan bevestigd worden.

10.6 Andere effecten naast NH₃-reductie

Dit onderzoek richtte zich vooral op NH₃-reductie, maar ook andere emissies zoals CH₄, CO₂ en N₂O werden onderzocht, evenals effecten op de dieren. Hoewel er **geen significante effecten** op deze parameters werden gevonden in de dierproeven, was er wel een numerieke toename in **dagelijkse groei en voederefficiëntie bij runderen** in hokken behandeld met zeolieten (respectievelijk 22,8% en 20,5% hoger). Als deze bevindingen in toekomstig onderzoek worden bevestigd, kan dit de economische haalbaarheid van zeolietproducten vergroten. Bovendien worden zeolieten vaak in verband gebracht met andere voordelen, zoals verbeterd dierenwelzijn, betere mestkwaliteit – hoewel dit in dit onderzoek niet bevestigd kon worden – en een betere opname van nutriënten uit zeoliet-behandelde mest bij toepassing op het veld. Deze effecten moeten ook worden meegenomen in toekomstige studies die de economische haalbaarheid van zeolieten als PAS-maatregel beoordelen.

10.7 Productcodes VS productnamen

In dit rapport hebben we ervoor gekozen om de commerciële productnamen enkel in de marktstudie weer te geven, maar verder in het rapport gebruik te maken van codes (Zeo A tot en met Zeo K). Dit heeft meerdere redenen. Enerzijds werd doorheen het onderzoek meer en meer duidelijk dat de **samenstelling van de producten een grote rol** speelde in hun werking als NH₃-reducerend product. Van een aantal producten wisten we wat de origine was van het product (bvb. Turkije, Slowakije, Duitsland), van een aantal andere niet. Dit is essentiële informatie om te weten of een product een NH₃-reducerend effect zal hebben of niet. Als een producent deze informatie niet kan geven, is het onmogelijk om als gebruiker te weten of je een goed werkend product in handen hebt of niet.

Bovendien vernamen we van één van de producenten dat de **origine van het zeoliet** dat zij inkopen kan afhangen van de prijzen van het moment. De origine, en dus de samenstelling van het zeolietproduct, kan dus verschillen van het ene jaar op het andere. Dat wil zeggen dat een bepaalde productnaam geen garantie is op een bepaalde samenstelling. Het is dus mogelijk dat het product Zeo A, dat in ons onderzoek als beste naar boven kwam, volgend jaar uit een andere mijn wordt gehaald en een veel mindere werking vertoont. Daarom is het zinvoller om in dit rapport te focussen op de samenstelling en origine van de producten in plaats van op de productnamen.

Tot slot werd in dit rapport voornamelijk gefocust op **NH₃-reductie**. **Andere voordelen** die vaak gelinkt worden aan zeolieten, zoals verbeterd dierenwelzijn, betere opname van nutriënten uit zeoliet-behandelde mest bij toepassing op het veld, verlaagde nitraatuitspoeling,... Werden hier niet onderzocht. Het feit dat een bepaald product geen NH₃-reducerend effect vertoont in de proeven in dit rapport, wil dan ook niet zeggen dat de mogelijke andere voordelen van het product ook komen te vervallen. Om te vermijden dat bepaalde productnamen onterecht als 'niet werkzaam' zouden worden beschouwd op parameters die wij niet onderzocht hebben, kozen we ervoor om de commerciële productnamen niet mee te geven.

11 CONCLUSIES

In dit rapport werd in verschillende stappen onderzocht welke potentieel diverse zeolietproducten hebben om ammoniakemissies te reduceren uit verschillende types mest (stalmest en mengmest) van verschillende diersoorten (runderen, varkens, geiten). Uit de **literatuurstudie** bleek dat er heel wat onderzoek gedaan werd naar toepassingen van zeolieten op dierlijke mest, maar dat de resultaten varieerden en afhankelijk waren van het type mest, type zeolietproduct, en de toepassing. In een **marktstudie** werden alle wereldwijd marktbeschikbare zeolietproducten opgelijst, en werd een selectie gemaakt van 11 zeolietproducten voor verder onderzoek gebaseerd op marktbeschikbaarheid in Vlaanderen, prijs, toepassingswijze, -frequentie en dosis, en eerder uitgevoerd wetenschappelijk onderzoek. Zowel uit de literatuurstudie als uit de marktstudie bleek dat de precieze samenstelling van de producten niet altijd gekend was, en dat de correcte terminologie niet altijd gebruikt werd. Zeolieten en kleimineralen werden vaak door elkaar gebruikt, terwijl het om twee verschillende soorten mineralen gaat.

Uit **in vitro** proeven en **mestcontainerproeven** bleek dat zeolietproducten veel potentieel hebben om ammoniakemissies uit mest te reduceren, vooral in droge omstandigheden. Op runderstalmest en geitenstalmest werden significante reducties van de NH_3 -emissies gevonden tot -50,9%, ofwel een adsorptie van 9,40 mg NH_3 /g zeoliet (Zeo A op runderstalmest). Vochtige omstandigheden zorgden zowel *in vitro* als in mestcontainerproeven voor slechtere resultaten. In rundermengmest werd bijvoorbeeld geen significant effect gevonden. Ook het inmengen van zeolieten in runderstalmest zorgde voor geen of verminderde NH_3 -reductie vergeleken met een on-top behandeling. Er werden sterke verschillen gevonden in het NH_3 -reducerend potentieel van verschillende zeolietproducten. Zo zorgde Zeo A consequent voor het sterkste NH_3 -reducerende effect, terwijl Zeo C geen effect had.

Uit een analyse van de **samenstelling van de zeolietproducten** bleek dat de mineralogische samenstelling een grote invloed had op het NH_3 -reducerend potentieel. Met name de aanwezigheid van het zeoliet clinoptiloliet bleek essentieel te zijn, naast de aanwezigheid van bepaalde kleimineralen zoals smectiet. Ook de korrelgrootte werd geanalyseerd in dit onderzoek, maar deze bleek een minder grote invloed te hebben op de NH_3 -adsorptie.

De vertaling naar **praktijkomstandigheden** zorgde voor meer variabele resultaten. Toegepast als **strooiseladditief in een ingestrooide rundveestal** werden sterke verschillen gevonden in de NH_3 -reductie, nl. gevonden van 9,4%, met sterke verschillen tussen twee meetperiodes (resp. 16,3% in meetperiode 1 (augustus-september) en 2,2% in meetperiode 2 (oktober-november)). Vermoedelijk heeft het vochtigere weer (en bijgevolg de hogere luchtvochtigheid) in de tweede meetperiode voor een verminderde werking gezorgd. Ook in een **varkensstal** bleek de toepassing na het mengen van zeolieten in water niet voor een NH_3 -reductie te zorgen. Een langdurige toepassing met droge zeolieten op de roostervloer zorgde hier wel voor een numerieke NH_3 -reductie van 15%. Over het algemeen kan gesteld worden dat de zeolietproducten een optimale werking vertonen als ze 'hoog en droog' op het mestpakket of op de roostervloer kunnen liggen.

De voornaamste drijfveer van dit onderzoek was om een nieuwe praktisch implementeerbare PAS-maatregel te onderzoeken. In dat opzicht kan gesteld worden dat zeolieten wel **potentieel hebben als ammoniakreducerende maatregel**. Er zijn echter een **aantal factoren die de praktische implementatie bemoeilijken**. Ten eerste is er de variërende werking onder verschillende omstandigheden, vooral beïnvloed door het vochtgehalte van de omgeving waarin de zeolieten worden toegepast. Zowel uit de mestcontainerproeven als uit de dierproeven bij runderen en

varkens bleek dat de zeolietproducten weinig tot geen werking hadden in vochtige omstandigheden, zoals in vloeibare mest of tijdens koude, vochtige maanden. Een randvoorwaarde waarbij het product enkel mag toegepast worden in droge omstandigheden lijkt moeilijk implementeerbaar, zeker als de toepassing gebeurt in de stalperiode van rundvee (oktober-april) wanneer de weersomstandigheden vaker leiden tot een vochtige omgeving. Ten tweede werden de zeolieten in dit onderzoek zeer frequent toegepast: drie keer per week in de rundveeproef, dagelijks in de varkensproef. In deze studie werd vooral gefocust op het aantonen van een NH_3 -reductie door zeolieten, en minder op de praktische haalbaarheid ervan, vandaar dat geopteerd werd voor een hoge dosis en frequentie. Een werkbaar evenwicht tussen NH_3 -reductie en praktische haalbaarheid moet verder onderzocht worden. Tot slot zijn de dosissen en frequentie in dit onderzoek dermate hoog dat de kostprijs van deze toepassing hoog ligt. In de rundveeproef kwam de kostprijs van de toegepaste dosis neer op € 190 per dier per jaar, bij jaarrond opstallen, en in de varkensproef op € 7,7 per dierplaats per ronde. Gezien de behaalde reducties met deze dosissen al bij al vrij laag zijn, lijkt deze maatregel bij deze dosissen economisch niet rendabel. Toekomstig onderzoek moet uitwijzen of een andere toepassing, bvb. als luchtfilter of slechts in een beperkt deel van de stal, wel voor een economisch rendabele maatregel kan zorgen.

In dit onderzoek werd vooral gefocust op NH_3 -reductie. Ook andere emissies (CH_4 , CO_2 , N_2O) werden onderzocht, evenals effecten op de dieren. Er werden geen significante effecten gevonden op deze parameters in beide dierproeven, al werd numeriek wel vastgesteld dat de dagelijkse groei en voederefficiëntie van runderen bij toepassing van zeolieten hoger lag dan in de controlehokken (resp. 23% en 21% hoger). Indien dit effect statistisch significant kan aangetoond worden in toekomstig onderzoek, vergroot dit de economische haalbaarheid van zeolietproducten. Bovendien worden zeolieten gekoppeld met andere voordelen, zoals beter dierenwelzijn, en betere mestkwaliteit (al kon dat in dit onderzoek niet bevestigd worden) en een beter opname van nutriënten uit zeoliet-behandelde mest bij toepassing op het veld. Deze effecten moeten ook meegenomen worden indien een studie zou gemaakt worden naar de economische haalbaarheid van zeolieten als PAS-maatregel, maar dienen daarvoor nog verder onderzocht te worden.

12 BRONNENLIJST

- Aavik, K. (2020). *Mineral slurry additive Nova Optimizer influence on dairy cow slurry quality*.
- Agripress. (2022). *Reductie van stikstof door het gebruik van zeoliet*. <http://www.agripress.be/start/artikel/615606/nl>
- Ali, A., Ali, M. F., Javed, T., Abidi, S. H., Syed, Q., Zulfiqar, U., Alotaibi, S. S., Siuta, D., Adamski, R., & Wolny, P. (2022). Mitigating Ammonia and Greenhouse Gaseous Emission From Arable Land by Co-application of Zeolite and Biochar. *Frontiers in Plant Science*, 13. <https://doi.org/10.3389/fpls.2022.950944>
- Amon, M., Dobeic, M., Sneath, R. W., Phillips, V. R., Misselbrook, T. H., & Pain, B. F. (1997). A farm-scale study on the use of clinoptilolite zeolite and De-Odorase® for reducing odour and ammonia emissions from broiler houses. *Bioresource Technology*, 61(3), 229–237. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00005-9)
- Bakker, R., Klijberg, S., Verhoeven, M., & Saaltink, R. (2020). *Additieven voor dierlijke mest. Een inventarisatie van additieven voor dierlijke mest en een validatie van de claims over deze producten*.
- Belgisch Staatsblad. (2021a). *Het Compendium voor bemonsterings- en analysemethoden voor mest, bodem en veevoeder (BAM) - deel 3/05 - Vloeibare mest en vloeibare behandelde mest - Ammoniumstikstof*. Ministerieel besluit van 16 juli 2021 (BS 30 juli 2021). <https://reflabos.vito.be/2021/BAM-deel3-05.pdf>
- Belgisch Staatsblad. (2021b). *Het Compendium voor bemonsterings- en analysemethoden voor mest, bodem en veevoeder (BAM) - deel 4/05 - Vaste mest en vaste behandelde mest - Ammoniumstikstof*. Ministerieel besluit van 16 juli 2021 (BS 30 juli 2021). <https://reflabos.vito.be/2021/BAM-deel4-05.pdf>
- Bernal, M. P., & Lopez-Real, J. M. (1993). Natural zeolites and sepiolite as ammonium and ammonia adsorbent materials. *Bioresource Technology*, 43(1), 27–33. [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(93\)90078-P](https://doi.org/10.1016/0960-8524(93)90078-P)
- Cataldo, E., Salvi, L., Paoli, F., Fucile, M., Masciandaro, G., Manzi, D., Masini, C. M., & Mattii, G. B. (2021). Application of zeolites in agriculture and other potential uses: A review. In *Agronomy* (Vol. 11, Issue 8). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/agronomy11081547>
- Chen, H., Awasthi, M. K., Liu, T., Zhao, J., Ren, X., Wang, M., Duan, Y., Awasthi, S. K., & Zhang, Z. (2018). Influence of clay as additive on greenhouse gases emission and maturity evaluation during chicken manure composting. *Bioresource Technology*, 266, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.06.073>
- CIGR (Commission Internationale du Génie Rural). (2002). *4th report of working group on climatization of animal houses: heat and moisture production at animal and house levels* (S. Pedersen & K. Sällvik, Eds.). Research Centre Bygholm, Danish Institute of Agricultural Sciences.
- de Boer, H., van Mullekom, M., van Doorn, J., & Smolders, F. (2022). *Nitraatuitspoeling uit gemaaid grasland op uitspoelingsgevoelige zandgrond: Effecten van strooien van zeoliet en vervanging van kunstmest KAS door rundveedrijfmest*. <https://doi.org/10.18174/579074>

- de Campeneere, S., de Boever, J. L., Vanacker, J. M., Messens, W., & de Brabander, D. L. (2009). Feeding measures to reduce nitrogen excretion in dairy cattle. *Archives of Animal Nutrition*, 63(2), 87–103. <https://doi.org/10.1080/17450390902723919>
- de Haro Martí, M. E., Neibling, W. H., Chen, L., & Chahine, M. (2020). On-Farm Testing of a Zeolite Filter to Capture Ammonia and Odors from a Dairy Manure Flushing System. *Transactions of the ASABE*, 63(3), 597–607. <https://doi.org/10.13031/trans.13556>
- Deru, J., Van, D., Jihane El Mahdi, R., De Stigter, J., & Beek, J. (2023). *Ammoniak-en broeikasgasemissies van gescheiden mestfracties in een incubatie-experiment*. www.louisbolck.nl
- Dewaele, S. (2023). *Inleiding tot de mineralogie - Systematische Mineralogie - Silicaten: deel 2*. Ghent University.
- Dinuccio, E., Maffia, J., Lazzaroni, C., Airoidi, G., Balsari, P., & Biagini, D. (2022). Clinoptilolite (E567), a natural zeolite, inclusion in heavy-pig diets: Effect on the productive performance and gaseous emissions during fattening and manure storage. *Journal of Agricultural Engineering*, 53(1). <https://doi.org/10.4081/jae.2022.1290>
- Ecopedia. (2024a). *Habitatrichtlijngebieden*, SBZ-H. <https://www.ecopedia.be/encyclopedie/habitatrichtlijngebieden-sbz-h>
- Ecopedia. (2024b). *Vogelrichtlijn en vogelrichtlijngebieden* (SBZ-V). <https://www.ecopedia.be/encyclopedie/vogelrichtlijn-en-vogelrichtlijngebieden-sbz-v>
- Erik Colenbrander. (2019). Zeoliet legt vast en geeft langzaam af. *Nieuwe Oogst*. <https://www.nieuweoogst.nl/nieuws/2019/07/02/zeoliet-legt-vast-en-geeft-langzaam-af>
- Frizzarini, W. S., Campolina, J. P., Vang, A. L., Lewandowski, L. R., Teixeira, N. N., Connelly, M. K., Monteiro, P. L. J., & Hernandez, L. L. (2024). Mechanisms by which feeding synthetic zeolite A and dietary cation anion difference diets impact feed intake, energy metabolism, and milk performance: Part II. *Journal of Dairy Science*. <https://doi.org/10.3168/jds.2024-24057>
- Frizzarini, W. S., Monteiro, P. L. J., Campolina, J. P., Vang, A. L., Soudah, O., Lewandowski, L. R., Connelly, M. K., Apelo, S. I. A., & Hernandez, L. L. (2024). Mechanisms by which feeding synthetic zeolite A and dietary cation anion difference diets impact mineral metabolism in multiparous Holstein cows: Part I. *Journal of Dairy Science*. <https://doi.org/10.3168/jds.2024-24056>
- Grand View Research. (2022). *Zeolite Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Catalyst, Adsorbent, Detergent Builder), By Product (Natural, Synthetic), By Region (North America, Europe, APAC, CSA, MEA), And Segment Forecasts, 2022 - 2030*. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/zeolites-market>
- Grant Glover, T., Peterson, G. W., Schindler, B. J., Britt, D., & Yaghi, O. (2011). MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption. *Chemical Engineering Science*, 66(2), 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.10.002>
- Groeikracht B.V. (2020). *The effect of Active NS on grassland*. <https://www.dairyglobal.net/industry-and-markets/smart-farming/saving-artificial-fertiliser-while-reducing-nitrate-losses>
- Gumus, I. (2019). Effects of zeolite, gypsum and sulfuric acid applications on ammonia volatilization from chicken fresh manure. *Fresenius Environmental Bulletin*, 28(5), 4101–4105. <https://9lib.net/document/nq7xd8ry-effects-zeolite-gypsum-sulfuric-applications-ammonia-volatilization-chicken.html>

- Hristov, A. N., Hanigan, M., Cole, A., Todd, R., McAllister, T. A., Ndegwa, P. M., & Rotz, A. (2011). Review: Ammonia emissions from dairy farms and beef feedlots. *Canadian Journal of Animal Science*, 91(1), 1–35. <https://doi.org/10.4141/CJAS10034>
- ILVO. (2022). *Ammoniak-emissiereducerende maatregelen en technieken (PAS)*. <https://ilvo.vlaanderen.be/nl/pas-lijst>
- Jarosz, R., Szerement, J., Gondek, K., & Mierzwa-Hersztek, M. (2022). The use of zeolites as an addition to fertilisers – A review. In *Catena* (Vol. 213). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106125>
- Jha, B., & Singh, D. N. (2012). ChemInform Abstract: A Review on Synthesis, Characterization and Industrial Applications of Flyash Zeolites. *ChemInform*, 43(25). <https://doi.org/10.1002/chin.201225227>
- Jørgensen, V. (2022). *Test of the ammonia emission reduction by adding Klinofeed to slurry*.
- Kahraman, M., Das, A., Güngören, G., Dogan Das, B., Yigin, A., & Boyraz, M. Ü. (2021). The Effect of Using Zeolite (Clinoptilolite) as a Litter on Some Milk Yield and Welfare Parameters in Tent-Type Sheep Shelters. *Kafkas Universitesi Veteriner Fakultesi Dergisi*. <https://doi.org/10.9775/kvfd.2021.26084>
- Kalvachev, Y., Vitale, E., Arena, C., Todorova, T., Ilkov, D., & Velikova, V. (2024). Ion-Exchanged Clinoptilolite as a Substrate for Space Farming. *Agriculture*, 14(3), 350. <https://doi.org/10.3390/agriculture14030350>
- Kampf, D., & Bohr, B. (2013). Impact of Clinoptilolites on litter quality and footpad lesions in turkeys. *19th European Symposium on Poultry Nutrition*, 29. www.espn2013.org
- Karamanlis, X., Fortomaris, P., Arsenos, G., Dosis, I., Papaioannou, D., Batzios, C., & Kamarianos, A. (2008). The Effect of a Natural Zeolite (Clinoptilolite) on the Performance of Broiler Chickens and the Quality of Their Litter. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 21(11), 1642–1650. <https://doi.org/10.5713/ajas.2008.70652>
- Khabzina, Y., & Farrusseng, D. (2018). Unravelling ammonia adsorption mechanisms of adsorbents in humid conditions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 265, 143–148. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.011>
- Kithome, M., Paul, J. W., Lavkulich, L. M., & Bomke, A. A. (1999). Effect of pH on ammonium adsorption by natural Zeolite clinoptilolite. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 30(9–10), 1417–1430. <https://doi.org/10.1080/00103629909370296>
- Lefcourt, A. M., & Meisinger, J. J. (2001). Effect of adding alum or zeolite to dairy slurry on ammonia volatilization and chemical composition. *Journal of Dairy Science*, 84(8), 1814–1821. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(01\)74620-6](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(01)74620-6)
- Li, H., Xin, H., Liang, Y., & Burns, R. T. (2008). Reduction of ammonia emissions from stored laying hen manure through topical application of zeolite, Al+clear, ferix-3, or poultry litter treatment. *Journal of Applied Poultry Research*, 17(4), 421–431. <https://doi.org/10.3382/japr.2007-00076>
- Liu, P., Zhang, A., Liu, Y., Liu, Z., Liu, X., Yang, L., & Yang, Z. (2022). Adsorption Mechanism of High-Concentration Ammonium by Chinese Natural Zeolite with Experimental Optimization and Theoretical Computation. *Water (Switzerland)*, 14(15). <https://doi.org/10.3390/w14152413>

- McIlroy, J. P., McGeough, K. L., Laughlin, R. J., & Carolan, R. (2019). Abatement of ammonia emissions from dairy cow house concrete floor surfaces through additive application. *Biosystems Engineering*, 188, 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2019.10.016>
- Monteny, G.-J., van Well, E., Bos, B., & Rodriguez, D. P. (2021). *Case/control-onderzoek naar de vermindering van de methaan-en ammoniakemissie uit melkveemest door toepassing van mestadditieven*. www.meetid.nl.
- Morante-Carballo, F., Montalván-Burbano, N., Carrión-Mero, P., & Espinoza-Santos, N. (2021). Cation exchange of natural zeolites: Worldwide research. *Sustainability (Switzerland)*, 13(14). <https://doi.org/10.3390/su13147751>
- Mosquera, J., Aarnink, A. J. A., Ellen, H., Van Dooren, H. J. C., Van Emous, R. A., Van Harn, J., & Ogink, N. W. M. (2017). *Overzicht van maatregelen om de ammoniakemissie uit de veehouderij te beperken - Geactualiseerde versie 2017*. <https://doi.org/10.18174/427311of>
- Mumpton, F. A. (1999). *La roca mágica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3463–3470. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3463>
- Mumpton, F. A., & Fishman, P. H. (1977). The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Aquaculture. *Journal of Animal Science*, 45(5), 1188–1203. <https://doi.org/10.2527/jas1977.4551188x>
- Myers, C. A., De Haro Marti, M. E., Chahine, M., & Chibisa, G. E. (2024). Feeding or pen surface application of Clinoptilolite with different particle sizes: impact on nitrogen utilization and manure ammonia emissions in feedlot cattle. *Journal of Animal Science*. <https://doi.org/10.1093/jas/skae230/7731357>
- Natura 2000 Vlaanderen. (2024). *Specifieke natuurdoelen*. <https://natura2000.vlaanderen.be/specifieke-natuurdoelen>
- Nuernberg, G. B., Moreira, M. A., Ernani, P. R., Almeida, J. A., & Maciel, T. M. (2016). Efficiency of basalt zeolite and Cuban zeolite to adsorb ammonia released from poultry litter. *Journal of Environmental Management*, 183, 667–672. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.062>
- Ogink, N. W. M., & Melse, R. W. M. (2020). *Beoordeling mogelijke PAS maatregelen: plausibiliteit van werking AgriMestMix systeem*. <https://doi.org/10.18174/514812>
- Opaliński, S., Korczyński, M., Szottysik, M., Dobrzański, Z., & Kołacz, R. (2015). Application of aluminosilicates for mitigation of ammonia and volatile organic compound emissions from poultry manure. *Open Chemistry*, 13(1), 967–973. <https://doi.org/10.1515/chem-2015-0115>
- Owusu-Twum, M. Y., Kelleghan, D., Gleasure, G., Connolly, S., Forrestal, P., Lanigan, G. J., Richards, K. G., & Krol, D. J. (2024). Mitigation of ammonia and methane emissions with manure amendments during storage of cattle slurry. *Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy*. <https://doi.org/10.1177/0734242X241265007>
- Oxbol, A. (2017). *Memorandum: Measurement of ammonia emission from two housing unit sections-test of Active NS FORCE Technology*. www.force.dk
- Pereira, J. L. S., Ferreira, S., Pinheiro, V., & Trindade, H. (2019). Ammonia and greenhouse gas emissions following the application of clinoptilolite on the litter of a breeding hen house.

Environmental Science and Pollution Research, 26(8), 8352–8357.
<https://doi.org/10.1007/s11356-019-04429-2>

- Pereira, J. L. S., Figueiredo, V., Pinto, A. F. M. A., Silva, M. E. F., Brás, I., Perdigão, A., & Wessel, D. F. (2020). Effects of biochar and clinoptilolite on composition and gaseous emissions during the storage of separated liquid fraction of pig slurry. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(16). <https://doi.org/10.3390/app10165652>
- R Core Team. (2023). *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing. <https://www.R-project.org/>
- Ramesh, K., Reddy, D. D., Biswas, A. K., & Rao, A. S. (2011). Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture. In *Advances in Agronomy* (Vol. 113, pp. 215–236). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386473-4.00009-9>
- Sadeghi, A. A., & Shawrang, P. (2008). Effects of natural zeolite clinoptilolite on passive immunity and diarrhea in newborn Holstein calves. *Livestock Science*, 113(2–3), 307–310. <https://doi.org/10.1016/j.livsci.2007.08.010>
- Schlattl, M., Buffler, M., & Windisch, W. (2023). Ruminant feed rations rich in clay minerals may induce Zn deficiency. *Book of Abstracts of the 74th Annual Meeting of the European Federation of Animal Science*, 967.
- Schneider, A. F., Almeida, D. S. De, Yuri, F. M., Zimmermann, O. F., Gerber, M. W., & Gewehr, C. E. (2016). Natural zeolites in diet or litter of broilers. *British Poultry Science*, 57(2), 257–263. <https://doi.org/10.1080/00071668.2016.1150962>
- Shah, G. A. (2013). *Improving the agro-environmental value of solid cattle manure*. Wageningen University.
- Shah, G. A., Shah, G. M., Rashid, M. I., Groot, J. C. J., Traore, B., & Lantinga, E. A. (2018). Bedding additives reduce ammonia emission and improve crop N uptake after soil application of solid cattle manure. *Journal of Environmental Management*, 209, 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.035>
- Van der Stelt, B., Temminghoff, E. J. M., Van Vliet, P. C. J., & Van Riemsdijk, W. H. (2007a). Volatilization of ammonia from manure as affected by manure additives, temperature and mixing. *Bioresource Technology*, 98(18), 3449–3455. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.004>
- Van der Stelt, B., Temminghoff, E. J. M., Van Vliet, P. C. J., & Van Riemsdijk, W. H. (2007b). Volatilization of ammonia from manure as affected by manure additives, temperature and mixing. *Bioresource Technology*, 98(18), 3449–3455. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.004>
- van Doorn, J., Lucassen, E. C. H. E. T., Douma, M., van Roosmalen, M. I. J. T., Roelofs, J. G. M., & Smolders, F. A. J. P. (2021). Aanpak van stikstofproblematiek met zeoliet: De potentiële toepasbaarheid van zeoliet voor verschillende bodemtypes. *Landschap*, 106–115.
- van Mullekom, M., Vernooy, B., Verstijnen, Y., van Dijk, G., & Smolders, F. (2019). Zeoliet als mogelijke oplossing voor de nitraatuitspoeling uit landbouwgronden. *Vakblad Natuur Bos Landschap*, 16–19.
- Vandaele, W., Schiltz, W.-F., De Wever, B., & Ongena, T. (2023). *Voorstel van decreet over de programmatische aanpak stikstof - 1801 (2022-2023) - Nr. 5 (1)*.

- <https://www.vlaamsparlement.be/nl/parlementaire-documenten/parlementaire-initiatieven/1760269>
- VILT vzw. (2022). *Pionierboeren in verweer tegen stikstofakkoord*. <https://vilt.be/nl/nieuws/pionierboeren-in-verweer-tegen-stikstofakkoord>
- Vlaanderen. (2024a). *Stikstof in Vlaanderen - Wat is het probleem met stikstof?* <https://www.vlaanderen.be/stikstof-in-vlaanderen/wat-is-het-probleem-met-stikstof>
- Vlaanderen. (2024b, April 3). *Stikstof in Vlaanderen - Vraag en antwoord*. <https://www.vlaanderen.be/stikstof-in-vlaanderen/vraag-en-antwoord#algemene-vragen-over-stikstof-en-de-stikstofmaatregelen>
- VLM. (2024). *Emissiereducerende maatregelen voor de veeteelt*. <https://www.vlm.be/nl/themas/waterkwaliteit/Mestbank/mest/Emissiereducerende-maatregelen-voor-de-veeteelt/Paginas/default.aspx>
- VMM. (2024). *Aandeel sectoren in vermestende emissie (2021)*. <https://www.vmm.be/lucht/stikstof/uitstoot-vermestende-stoffen-stikstof/vermestende-emissie-aandeel-sectoren>
- Waldrup, H. M., Todd, R. W., & Cole, N. A. (2015). Can surface-applied zeolite reduce ammonia losses from feedyard manure? a laboratory study. *Transactions of the ASABE*, 58(1), 137–145. <https://doi.org/10.13031/trans.58.10965>
- Wang, W., Wang, W., & Zhou, Y. (2012). Adsorption characteristics of natural zeolite on ammonia nitrogen. *Advanced Materials Research*, 599, 501–504. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.599.501>
- Wasielowski, S., Rott, E., Minke, R., & Steinmetz, H. (2018). Evaluation of different clinoptilolite zeolites as adsorbent for ammonium removal from highly concentrated synthetic wastewater. *Water (Switzerland)*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/w10050584>
- Wasielowski, S., Rott, E., Minke, R., & Steinmetz, H. (2021). Application of natural clinoptilolite for ammonium removal from sludge water. *Molecules*, 26(1). <https://doi.org/10.3390/MOLECULES26010114>
- Wheeler, E. F., Arlene, M., Adviento-Borbe, A., Brandt, R. C., Topper, P. A., Topper, D. A., Elliott, H. A., Graves, R. E., Hristov, A. N., Ishler, V. A., & Bruns, M. A. V. (2011). *Manure amendments for mitigation of dairy ammonia and greenhouse gas emissions: preliminary screening* (Vol. 13, Issue 2). <http://www.cigrjournal.org>
- Zaman, M., & Nguyen, M. L. (2010). Effect of lime or zeolite on N₂O and N₂ emissions from a pastoral soil treated with urine or nitrate-N fertilizer under field conditions. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 133(3–4), 254–261. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.12.002>
- Zeolite Global. (2024). *Zeolite: Unique Name, Hundreds of Uses*. <https://zeoliteglobal.com/zeoliteFacts>

LIJST VAN AFBEELDINGEN

Figuur 1: Voorstelling van de driedimensionale structuur van de tectosilicaten, waar ook zeolieten toe behoren (Dewaele, 2023).	19
Figuur 2: Een ruwe brok zeoliet (Foto: Tom Hessels).	19
Figuur 3: Structuur van de fyllosilicaten in de typerende lagen (Dewaele, 2023).	22
Figuur 4: Schematische voorstelling van het nitrificatieproces in de bodem en de rol die zeolieten daarin kunnen spelen. Uit van Mullekom et al. (2019).	25
Figuur 5: Visuele voorstelling van de mediaan korrelgrootte van 7 zeolietproducten (Zeoliet A-G).	41
Figuur 6: XRD spectra van Zeo A met identificatie van verschillende pieken door gebruik van de Profex en Diffrex.EVA software voor interpretatie.	42
Figuur 7: Zeo B.	42
Figuur 8: Zeo C.	42
Figuur 9: Zeo D.	43
Figuur 10: Zeo E.	43
Figuur 11: Zeo F.	43
Figuur 12: Zeo G.	43
Figuur 13: Zeo H.	43
Figuur 14: Zeo I.	43
Figuur 15: Zeo J.	43
Figuur 16: Zeo K.	43
Figuur 17: Laboproefopstelling waarbij ammoniak uit een gasfles door een gaswasfles gevuld met zeolieten gestuurd wordt. Het resterende ammoniakgehalte in de lucht wordt gemeten door 2 Draeger sensoren.	47
Figuur 18: Geoptimaliseerde labo-opstelling waarbij ammoniak uit een gasfles door een zeolietfilter gestuurd wordt. Het resterende gehalte in de lucht wordt gemeten door een gas analyser.	47
Figuur 19: Ammoniakadsorptie door 0,2g zeoliet in een zeolietfilter bij aangeboden concentraties van 10, 50 en 100ppm.	49
Figuur 20: Ammoniakadsorptie (in mg per g zeoliet Zeo A) voor hetzelfde zeolietproduct bij droge of bevochtigde lucht.	51
Figuur 21: Ammoniakadsorptie van verschillende zeolietproducten gedurende een 30 minuten durende screening met droge lucht.	51
Figuur 22: Concentratie metingen en bepaling van de adsorptiecapaciteit van Zeo A met behulp van een filterbox (wit-groene doos) in een vleesvarkensafdeling.	53
Figuur 23: Adsorptie van ammoniak door een zeolietfilter (Zeo A) in een vleesvarkensafdeling, uitgedrukt in percentage van de ammoniakconcentratie in de stal. In figuur a werd de filter 2 dagen opgehangen. In figuur b 4 dagen.	54
Figuur 24: Ammoniakadsorptie van zeolietproduct Zeo A bij bewaring in een gesloten doos, een open doos bewaard in een neutrale omgeving en een open doos bewaard in een melkveeststal gedurende 1 maand.	55
Figuur 25: Ammoniakadsorptie van zeolietproduct Zeo A bij bewaring in een gesloten doos, een open doos bewaard in een neutrale omgeving en een open doos bewaard in een melkveeststal gedurende 1 week.	55
Figuur 26: Visuele voorstelling van de proefopstelling met de mestcontainers. Bovenaan: opstelling van de mestcontainers en de Emerson cascade analyzer in de klimaatkamers. Centraal: grafische voorstelling van de proefopstelling. Onderaan: grafische voorstelling van de luchtflow doorheen	

de mestcontainers wanneer deze aangesloten zijn op de Emerson cascade analyser. Linksonder: een foto van de geperforeerde buis centraal in de mestcontainer.....	58
Figuur 27: Mengen van het mengsel van faeces en stro in de bakkersmixer.....	60
Figuur 28: Vullen van de mestcontainers met 4kg stalmestmengsel.....	60
Figuur 29: Verzameling van de geitenstalmest.....	61
Figuur 30: On-top behandeling van zeolieten op geitenstalmest in een mestcontainer.....	61
Figuur 31: Verloop van de NH_3 -emissies uit stalmest met ontdooide faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde NH_3 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	65
Figuur 32: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 1. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	66
Figuur 33: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 2. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	66
Figuur 34: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	66
Figuur 35: Barplot die de totale N-inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling in % van totale verse stof. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	67
Figuur 36: Barplot die de $\text{NH}_4\text{-N}$ -inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling, uitgedrukt in mg/g verse stof. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	67
Figuur 37: Verloop van de CO_2 -emissies uit stalmest met ontdooide faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CO_2 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	67
Figuur 38: Barplot die de totale CO_2 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	68
Figuur 39: Verloop van de N_2O -emissies uit stalmest met ontdooide faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde N_2O -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	68
Figuur 40: Verloop van de pH gedurende de proefperiode. Ieder punt is het gemiddelde van de on-top metingen van de drie containers per behandeling.....	69
Figuur 41: Barplot die de gemiddelde pH weergeeft op dag 14 per behandeling. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	69
Figuur 42: Verloop van de NH_3 -emissies uit stalmest met verse faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde NH_3 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	70
Figuur 43: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	70

Figuur 44: Barplot die de totale N-inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, B, C en D = mest van behandeling met zeolieten A, B, C en D na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	71
Figuur 45: Barplot die de $\text{NH}_4\text{-N}$ -inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, B, C en D = mest van behandeling met zeolieten A, B, C en D na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	71
Figuur 46: Verloop van de CO_2 -emissies uit stalmest met verse faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CO_2 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	71
Figuur 47: Barplot die de totale CO_2 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	72
Figuur 48: Verloop van de CH_4 -emissies uit stalmest met verse faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CH_4 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	72
Figuur 49: Barplot die de totale CH_4 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	73
Figuur 50: Verloop van de N_2O -emissies uit stalmest met verse faeces doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde N_2O -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	73
Figuur 51: Verloop van de pH gedurende de proefperiode. Ieder punt is het gemiddelde van de on-top metingen van de drie containers per behandeling. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	74
Figuur 52: Barplot die de gemiddelde pH weergeeft op dag 14 per behandeling. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	74
Figuur 53: Verloop van de NH_3 -emissies uit mengmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde NH_3 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	74
Figuur 54: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 1. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	75
Figuur 55: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 2. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	75
Figuur 56: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	75
Figuur 57: Barplot die de totale N-inhoud van de mengmest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	76

Figuur 58: Barplot die de $\text{NH}_4\text{-N}$ -inhoud van de mengmest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	76
Figuur 59: Verloop van de CO_2 -emissies uit mengmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CO_2 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	76
Figuur 60: Verloop van de CH_4 -emissies uit mengmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CH_4 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	77
Figuur 61: Verloop van de N_2O -emissies uit mengmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde N_2O -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	77
Figuur 62: Verloop van de pH gedurende de proefperiode. Ieder punt is het gemiddelde van de on-top metingen van de drie containers per behandeling. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	78
Figuur 63: Barplot die de gemiddelde pH weergeeft op dag 14 per behandeling. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	78
Figuur 64: Verloop van de NH_3 -emissies uit geitenstalmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde NH_3 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	79
Figuur 65: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 1. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	79
Figuur 66: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens week 2. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	79
Figuur 67: Barplot die de totale NH_3 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	80
Figuur 68: Barplot die de totale N-inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	80
Figuur 69: Barplot die de $\text{NH}_4\text{-N}$ -inhoud van de mest weergeeft van elke behandeling. START = het mestmengsel bij de start dat als basis diende voor elke behandeling; CTRL = mest van controlebehandeling na 14 dagen; ZEO A, E en F = mest van behandeling met zeolieten A, E en F na 14 dagen Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	80
Figuur 70: Verloop van de CO_2 -emissies uit geitenstalmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CO_2 -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	81
Figuur 71: Barplot die de totale CO_2 -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. $n = 3$, $\alpha = 0,05$. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	81

Figuur 72: Verloop van de CH ₄ -emissies uit geitenstalmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde CH ₄ -emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	82
Figuur 73: Barplot die de totale CH ₄ -emissies weergeeft voor elke behandeling tijdens de volledige proefperiode (14 dagen). Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. n = 3, α = 0,05. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	82
Figuur 74: Verloop van de N ₂ O-emissies uit geitenstalmest doorheen de proefperiode (14 dagen). Ieder punt geeft de gemiddelde N ₂ O-emissie weer tijdens de laatste drie minuten van een tien minuten durende meting van één container.....	83
Figuur 75: Verloop van de pH on-top metingen gedurende de proefperiode. Ieder punt is het gemiddelde van de on-top metingen van de drie containers per behandeling. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	83
Figuur 76: Barplot die de gemiddelde pH weergeeft van de mengstalen op dag 14 per behandeling. Letters boven de barplots geven de statistische significantie weer. n = 3, α = 0,05. Foutenbalken geven de standard error of mean weer.....	83
Figuur 77: Schematische voorstelling van de dierproef met zeolieten.....	91
Figuur 78: Tekening van de mechanisch geventileerde 'PAS-stal'.....	92
Figuur 79: Foto van twee subhokken in de 'PAS-stal'.....	92
Figuur 80: Beeld tijdens de toepassing van zeolieten in een subhok van de 'PAS-stal'.....	94
Figuur 81: Wekelijks gemiddelde van de NH ₃ emissies per behandeling (grijs = CTRL, blauw = ZEO). Foutenvlaggen geven de standard error weer.....	97
Figuur 82: Wekelijks gemiddelde van de NH ₃ emissies per groep. blauw = ZEO, grijs = CTRL. Volle symbolen = oudere dieren per hok, lege symbolen = jongere dieren per hok. ■ = groep 1, □ = 2, ● = 3, ○ = 4, ▲ = 5, △ = 6, ◇ = 7, ◆ = 8.....	98
Figuur 83: Boxplot die de NH ₃ emissies weergeeft per periode (C1, T1, C2 of T2), per behandeling (CTRL of ZEO), en per tijdstip van metingen (0 = eerste 24u na behandeling, 1 = 24-48u na behandeling).....	99
Figuur 84. Plattegrond van het vleesvarkensgedeelte van de Varkenscampus in Melle en de meetinstallatie voor emissiemetingen in de afdelingen.....	105
Figuur 85. Gemiddelde dagelijkse emissies in de twee proefafdelingen de week voor, tijdens (grijze achtergrond) en na de dagelijkse toepassing van Zeo A met een dosis van 200 g/m ² op de vloer bij vleesvarkens met een gemiddelde leeftijd van 14 weken (periode 1).....	108
Figuur 86. Gemiddelde dagelijkse emissies in de twee proefafdelingen de week voor, tijdens (grijze achtergrond) en na de dagelijkse toepassing van Zeo A met een dosis van 200 g/m ² op de vloer bij vleesvarkens met een gemiddelde leeftijd van 18 weken (periode 2).....	109
Figuur 87. Ammoniakemissie per dier per dag van de 4 varkensafdelingen in de proef met zeolietentoediening gedurende een volledige varkensronde. De verticale zwarte lijnen duiden aan wanneer de zeolietentoediening respectievelijk gestart, verhoogd en gestopt werd. De stippellijn duidt aan vanaf wanneer de meetwaaiers gebruikt worden om de ventilatie te bepalen.....	110
Figuur 88. Methaanemissie per dier per dag van de 4 varkensafdelingen in de proef met zeolietentoediening gedurende een volledige varkensronde. De verticale zwarte lijnen duiden aan wanneer de zeolietentoediening respectievelijk gestart, verhoogd en gestopt werd. De stippellijn duidt aan vanaf wanneer de meetwaaiers gebruikt worden om de ventilatie te bepalen.....	111

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Doelstellingen voor de reductie van ammoniakemissies in het Stikstofakkoord van de Vlaamse Regering van november 2023 (Vandaele et al., 2023).....	15
Tabel 2: Overzicht van de literatuur waarin de adsorptiecapaciteit van een clinoptiloliet werd onderzocht.....	21
Tabel 3: Overzichtstabel van de beschikbare literatuur over het gebruik van zeolieten als ammoniakreducerend product in de veehouderij.....	28
Tabel 4: Overzichtstabel marktstudie naar commercieel beschikbare zeolietproducten.....	35
Tabel 5: 2-theta (2θ) en d-afstand (Å) van de voornaamste pieken van de belangrijkste mineralen in de zeoliet samples.....	39
Tabel 6: Korrelgroottes van 7 zeolietproducten (Zeo A-G). d (0,1)/d(0,5)/d(0,9) = resp. 10%/50%/90% van alle partikels hebben een grootte onder deze waarde.....	40
Tabel 7: Overzicht van de mineralogische samenstelling en korrelgrootte van de 11 onderzochte zeolietproducten. De kleurcode in de linkerkolom wordt doorheen dit rapport aangehouden in o.a. grafieken.....	44
Tabel 8: Ammoniakopname (in mg) bij aanbieden van 50 ppm ammoniak aan een debiet van 1,15 l/min gedurende 11 minuten.....	50
Tabel 9: Adsorptie van NH ₃ (mg/g zeoliet) door drie zeolietproducten bij toediening van 50 ppm NH ₃ na bevochtiging van de lucht.....	52
Tabel 10: Overzicht van het meetbereik en de resolutie van de Emerson cascade analyzer gebruikt in dit onderzoek.....	59
Tabel 11: Overzicht van de verschillende behandelingen en analyses uitgevoerd in de vier mestcontainerproeven met zeolietproducten.....	64
Tabel 12: Overzicht van de resultaten van de vier mestcontainerproeven met zeven zeolietproducten.....	84
Tabel 13: De totale NH ₃ -emissies en geadsorbeerde NH ₃ per gram zeoliet voor Zeo A en controle in de proef met geitenstalmest en runderstalmest.....	86
Tabel 14: Gemiddelde leeftijd en gewicht van de dieren in elk van de 8 groepen bij het begin van de proef (24/08).....	92
Tabel 15: Chemische samenstelling van de verschillende voedermiddelen in het proefrantsoen. DS = Droge stof; RE = Ruw eiwit; RC = Ruwe celstof; ZET = Zetmeel; VEM = Voeder Eenheid Melk; DVE = Darm Verteerbaar Eiwit; OEB = Onbestendig Eiwit Balans. Alle eenheden in g/kg DS tenzij anders aangeduid in de tabel. (*) Stro werd niet apart geanalyseerd in deze proef, daarom worden de voederwaarde tabellen van CVB gebruikt.....	93
Tabel 16: Geregistreerde activiteit en/of inseminaties van varzen tijdens de proef.....	98
Tabel 17: Resultaten van de proef met zeolieten ingestrooid in een rundveestal. DSO = drogestof opname. RE = Ruw eiwit gehalte. SE = Standard Error. (*) C1 = eerste deel van meetperiode 1, zonder behandeling; T1 = tweede deel van meetperiode 1, met behandeling; C2 en T2 = idem voor meetperiode 2.....	102
Tabel 18: Toedieningsschema Zeo A in functie van het verwacht gewicht van de varkens.....	106
Tabel 19: Emissiereductie gedurende een periode van 24u na Zeo A toepassing in vergelijking met het gemiddelde van de 24u voor en 24-48u na toepassing.....	107

Tabel 20. Wekelijks gemiddelde NH ₃ -emissies, temperatuur en leeftijd van de dieren in beide proefperiodes. Behandeling = Afdeling 9 in periode 1, afdeling 12 in periode 2. Controle = afdeling 12 in periode 1, afdeling 9 in periode 2.....	109
Tabel 21. Samenvattingstabel van de ronde vanaf start van de ronde tot de laatste dag waarop zeoliet werd toegediend. De emissies worden uitgedrukt als de cumulatieve emissie per dier over de volledige periode.....	111

Contact

Jonas Vandicke
Instituut voor Landbouw-, Visserij- en Voedingsonderzoek ILVO
Burg. Van Gansberghelaan 119
9090 Merelbeke-Melle
T +32 9 272 26 52
jonas.vandicke@ilvo.vlaanderen.be

Deze publicatie kan ook geraadpleegd worden op:
www.ilvo.vlaanderen.be ⇒ nieuws ⇒ type ⇒ mededeling

Vermenigvuldiging of overname van gegevens is toegestaan mits duidelijke bronvermelding:

Vandicke, J., Vandenbussche, C., Goossens, K., Brusselman, E. (2024). ILVO Mededeling D/2024/10 - Zeolieten als ammoniakreducerende maatregel in de veehouderij – Onderzoeksverslag 2022-2024.



Aansprakelijkheidsbeperking

Deze publicatie werd door ILVO met de meeste zorg en nauwkeurigheid opgesteld. Er wordt evenwel geen enkele garantie gegeven omtrent de juistheid of de volledigheid van de informatie in deze publicatie. De gebruiker van deze publicatie ziet af van elke klacht tegen ILVO of zijn ambtenaren, van welke aard ook, met betrekking tot het gebruik van de via deze publicatie beschikbaar gestelde informatie.

In geen geval zal ILVO of zijn ambtenaren aansprakelijk gesteld kunnen worden voor eventuele nadelige gevolgen die voortvloeien uit het gebruik van de via deze publicatie beschikbaar gestelde informatie.



Instituut voor Landbouw-, Visserij- en Voedingsonderzoek
Burg. Van Gansberghelaan 92
9820 Merelbeke - Melle - België

T +32 9 272 25 00
ilvo@ilvo.vlaanderen.be
www.ilvo.vlaanderen.be