



ESCUELA DE DOCTORADO
INTERNACIONAL DE LA USC

Miguel
Fernández Labrada

Tesis doctoral

Gestión agronómica y
ambiental de purines de cerdo.
Tratamientos en fosa y
digestión anaerobia

Lugo, 2023



TESIS DE DOCTORADO

GESTIÓN AGRONÓMICA Y AMBIENTAL DE PURINES DE CERDO. TRATAMIENTOS EN FOSA Y DIGESTIÓN ANAEROBIA

Miguel Fernández Labrada

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN INVESTIGACIÓN AGRARIA Y FORESTAL.

LUGO

2023





D./Dña. **Miguel Fernández Labrada**

Título de la tesis: **Gestión agronómica y ambiental de purines de cerdo. Tratamientos en fosa y digestión anaerobia.**

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento y declaro que:

- 1) La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.
- 2) De ser el caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.
- 3) Confirmando que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.
- 4) La tesis es la versión definitiva presentada para su defensa y coincide la versión impresa con la presentada en formato electrónico.

Y me comprometo a presentar el Compromiso Documental de Supervisión en el caso que el original no esté depositado en la Escuela.

En **Lugo, 26 de junio de 2023.**

Firma electrónica



AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR / TUTOR DE LA TESIS

Gestión agronómica y ambiental de purines de cerdo.

Tratamientos en fosa y digestión anaerobia.

D./D^a. Adolfo López Fabal

D./D^a. María Elvira López Mosquera

INFORMA/N:

Que la presente tesis, se corresponde con el trabajo realizado por D. Miguel Fernández Labrada, bajo mi dirección/tutorización, y autorizo su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como director de esta no incurre en las causas de abstención establecidas en la Ley 40/2015.

De acuerdo con lo indicado en el Reglamento de Estudios de Doctorado, declara también que la presente tesis doctoral es idónea para ser defendida en base a la modalidad de monográfica con reproducción de publicaciones en los que la participación del doctorando fue decisiva para su elaboración y las publicaciones se ajustan al Plan de Investigación.

En Lugo, 29 de junio de 2023

AGRADECIMIENTOS

Al programa de ayudas a la etapa predoctoral de la Xunta de Galicia (Consellería de Educación, Universidade e Formación) por la financiación durante los años de desarrollo de esta tesis.

Al Centro Tecnológico de la Carne y a todas las granjas participantes por su colaboración en el proyecto VALORPUR.

A Agroamb por darnos la oportunidad de participar en el proyecto PLANTADAC.

A Ro-Ro y Dolores del grupo de investigación BioMODEM de la USC, que nos permitieron usar el medidor fotoacústico de gases durante todo el tiempo que duraron las investigaciones de los Capítulos III y IV.

A EMBRAPA Suínos e Aves (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuaria), Rodrigo y Camila por todo el conocimiento adquirido durante mi estancia. Gracias por acogerme y hacer de la estancia una de las mejores experiencias de mi vida.

A la RIAIDT de la USC por el apoyo técnico a lo largo de todas las investigaciones.

Quero agradecer tamén:

En primeiro lugar a Adolfo, por darme a oportunidade de facer esta tese doutoral. O mellor que me levo destes 3 anos é todo o aprendido contigo. Gracias sinceras por todos os consellos, as explicacións calmadas e por traballar arreo coma un máis. Eres un mestre no sentido estricto da palabra.

A Elvira, as túas clases fixeron brotar a semente da curiosidade pola fitotecnia e a agronomía en xeral, sendo hoxe unha pasión máis aló do eido profesional. Gracias por darme a oportunidade de iniciarme na investigación e por toda a axuda durante estes anos.

A Noelia, técnica incansable que soporta probas e ensaios fallidos sempre cun sorriso e unha invitación a café

A Laura, que é o meu maior soporte vital, sen os teus impulsos e ánimos continuos probablemente non tería completado esta etapa.

Logo de 25 anos de estudos, presento esta tese para acadar o título de doutor, o maior grado académico. Máis aló do agradecemento, tamén quero dedicarlle, a meus pais, Tamara, tía Inés... á familia en xeral e a miña nai en particular por aprenderme o máis importante que sei, a ser feliz.

LISTA DE PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA TESIS

Esta tesis reproduce parcialmente las siguientes publicaciones:

Fernández-Labrada, M., López-Mosquera, M.E., García Calvo, L., Barrio Carballo, J.C., López-Fabal, A., (in press). Hazards of swine slurry: Heavy metals, bacteriology, and overdosing—Physicochemical models to predict the nutrient value. *Animal Science Journal*. <https://doi.org/10.1111/asj.13849>

Fernández-Labrada, M., López-Mosquera, M.E., López-Fabal, A., (2023). Anaerobic Digestion and Microfiltration of the Liquid Fraction of Pig Slurry: N Mineralization, C-CO₂ Emissions and Agricultural Value of the Products. *Waste and Biomass Valorization*, 14, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01963-y>

ÍNDICE

1. RESUMEN.....	15
2. RESUMO	17
3. ABSTRACT	19
4. INTRODUCCIÓN GENERAL	21
5. OBJETIVOS	29
6. CAPÍTULO I: RIESGOS DEL USO DE PURINES PORCINOS: METALES PESADOS, BACTERIOLOGÍA Y SOBREDOSIFICACIÓN: MODELOS FÍSICOQUÍMICOS PARA PREDECIR EL VALOR FERTILIZANTE.....	31
6.1. RESUMEN	31
6.2. INTRODUCCIÓN.....	32
6.3. METODOLOGÍA.....	33
6.3.1. Toma de muestras.....	33
6.3.2. Análisis de los purines	33
6.3.3. Tratamiento de datos.....	34
6.4. RESULTADOS	34
6.4.1. Composición de los purines	34
6.4.2. Bacteriología	35
6.4.3. Correlaciones.....	36
6.4.4. Ecuaciones de regresión.....	43
6.5. DISCUSIÓN	45
6.6. CONCLUSIONES.....	48
7. CAPÍTULO II: DIGESTIÓN ANAEROBIA Y MICROFILTRACIÓN DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA DE PURINES DE PORCINOS. MINERALIZACIÓN DE N EN EL SUELO, EMISIONES DE C-CO₂ Y VALOR AGRONÓMICO DE LOS PRODUCTOS.....	57
7.1. RESUMEN	57
7.2. INTRODUCCIÓN.....	58
7.3. METODOLOGÍA.....	59
7.3.1. Planta de tratamiento del purín.....	59
7.3.2. Tratamiento del purín y fracciones obtenidas.....	59
7.3.3. Caracterización de las fracciones.....	60
7.3.3.1. Análisis de DLF	60
7.3.3.2. Análisis de S, SLF, D y DCF	60
7.3.4. Ensayos de incubación	60
7.3.5. Modelización de las curvas de mineralización.....	61
7.3.6. Tratamiento estadístico.....	62
7.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	63
7.4.1. Caracterización de las fracciones.....	63
7.4.1.1. Fracción líquida del purín (SLF).....	63
7.4.1.2. Digestato (D)	63
7.4.1.3. Fracción concentrada del Digestato (DCF).....	64
7.4.1.4. Fracción líquida del digestato (DLF)	65
7.4.1.5. Metales pesados	67
7.4.2. Mineralización de C.....	68
7.4.3. Mineralización de N	70
7.5. CONCLUSIONES.....	74
8. CAPÍTULO III: EFECTO DE ADITIVOS QUÍMICOS, BIOLÓGICOS O BIOCHAR EN LAS EMISIONES GASEOSAS (NH₃, N₂O, CH₄ Y CO₂) DEL PURÍN DURANTE EL ALMACENAMIENTO.....	75
8.1. RESUMEN	75
8.2. INTRODUCCIÓN.....	75
8.3. METODOLOGÍA.....	76
8.3.1. Recogida del purín	76
8.3.2. Diseño experimental	76
8.3.2.1. Tratamientos	77
8.3.2.2. Medida de gases durante el almacenamiento (NH ₃ , N ₂ O, CO ₂ y CH ₄)	77

8.3.2.3. Medida de gases durante la aplicación de los productos	78
8.3.3. <i>Determinaciones analíticas</i>	78
8.3.4. <i>Tratamiento estadístico</i>	79
8.4. RESULTADOS	79
8.4.1. <i>Composición del purín</i>	79
8.4.2. <i>Emisión de C-CO₂</i>	81
8.4.3. <i>Emisión de C-CH₄</i>	84
8.4.4. <i>Emisión de N-NH₃</i>	84
8.4.5. <i>Emisión de N-N₂O</i>	84
8.4.6. <i>Potencial de Calentamiento Global (GWP)</i>	85
8.4.7. <i>Emisión durante la aplicación de los tratamientos</i>	85
8.5. DISCUSIÓN	86
8.5.1. <i>Composición del purín</i>	86
8.5.2. <i>Emisiones de gases</i>	87
8.6. CONCLUSIONES.....	91
9. CAPÍTULO IV: EFECTO DE ADITIVOS QUÍMICOS, BIOLÓGICOS O BIOCHAR EN LAS EMISIONES GASEOSAS (NH₃, N₂O, CH₄ Y CO₂) Y LA DISPONIBILIDAD DE N DEL PURÍN APLICADO AL SUELO.....	93
9.1. RESUMEN	93
9.2. INTRODUCCIÓN.....	93
9.3. METODOLOGÍA.....	94
9.3.1. <i>Toma de muestras de suelo</i>	94
9.3.2. <i>Preparación del purín porcino</i>	94
9.3.3. <i>Diseño experimental</i>	95
9.3.3.1. Ensayo 1. Emisión de CO ₂ , CH ₄ y N ₂ O.....	95
9.3.3.2. Ensayo 2. Emisión de NH ₃	96
9.3.3.3. Ensayo 3. Mineralización de N.....	96
9.3.4. <i>Tratamiento estadístico</i>	97
9.4. RESULTADOS	97
9.4.1. <i>Emisión de N-NH₃</i>	97
9.4.2. <i>Emisión de C-CO₂</i>	100
9.4.3. <i>Emisión de C-CH₄</i>	100
9.4.4. <i>Emisión de N-N₂O</i>	100
9.4.5. <i>Potencial de Calentamiento Global (GWP)</i>	101
9.4.6. <i>Mineralización de N</i>	101
9.5. DISCUSIÓN	104
9.6. CONCLUSIONES.....	107
10. CONCLUSIONES GENERALES	109
11. GENERAL CONCLUSIONS	113
12. BIBLIOGRAFÍA	117
13. ANEXO: PUBLICACIONES INCLUIDAS EN ESTA TESIS DOCTORAL.....	145
2. <i>Hazards of swine slurry: Heavy metals, bacteriology, and overdosing—Physicochemical models to predict the nutrient value</i>	145
3. <i>Anaerobic Digestion and Microfiltration of the Liquid Fraction of Pig Slurry: N Mineralization, C-CO₂ Emissions and Agricultural Value of the Products</i>	147
14. ANEXO II: MATERIAL SUPLEMENTARIO AL CAPÍTULO I.....	49

1. RESUMEN

Se estima que la producción de carne de cerdo se incrementará en un 17% en los próximos 10 años. En su mayoría, los cerdos se crían de manera intensiva dando lugar a grandes cantidades de purines. Habitualmente, la gestión del purín consiste en su almacenamiento en fosas hasta su aplicación a campo como fertilizante orgánico.

La gran variabilidad en la composición de los purines dificulta el ajuste de los nutrientes aportados a las necesidades del cultivo. Esto provoca la aplicación de dosis inadecuadas generando ineficiencia en su uso y riesgos ambientales. Además, el purín sufre pérdidas gaseosas, entre otras CO_2 , CH_4 , N_2O o NH_3 tanto durante su almacenamiento como tras su aplicación. Estas emisiones, además de mermar su valor fertilizante, dan lugar a impacto medioambiental. Por otro lado, la concentración de la producción ganadera en zonas concretas provoca áreas excedentarias en nutrientes, que podrían ser aprovechados en regiones agrícolas deficitarias. Para ello, es necesario abaratar el transporte de nutrientes, concentrándolos, así como gestionar la fracción líquida resultante.

En este contexto, para esta tesis se han fijado como objetivos: 1) Caracterizar el valor agronómico de los purines producidos en Galicia, valorando los principales riesgos asociados a su uso y desarrollando métodos de estimación que permitan al agricultor conocer de forma rápida la riqueza del purín. 2) Estudiar las modificaciones del purín a lo largo de su tratamiento en una planta piloto de separación - digestión anaerobia - microfiltración para obtener un digestato utilizable como fertilizante líquido concentrado y agua regenerada. 3) Evaluar la eficacia de tratamientos aplicados en la fosa para la reducción de las emisiones gaseosas de los purines tanto en la fase de almacenamiento como en la posterior aplicación al campo.

En un primer estudio se tomaron 124 muestras de 32 granjas de porcino de 3 tipos de granja (madres con lechones, lechones o engorde) durante 2 años. Se analizaron sus propiedades fisicoquímicas, bacteriología, metales pesados, macronutrientes y micronutrientes. Se identificaron como principales riesgos el elevado contenido en metales pesados (Cu y Zn), especialmente en el purín de lechones y elevados niveles de positividad en *Salmonella* spp. (66%). Se desarrollaron modelos de estimación basados en parámetros rápidos: materia seca (MS), conductividad eléctrica (CE), pH y densidad. La MS resultó el mejor estimador, especialmente para N, CaO y MgO con elevadas bondades de ajuste que permitieron reducir el error medio. La regresión no lineal y ecuaciones adaptadas a cada tipo de granja permitieron mejorar la estimación de los modelos.

En un segundo ensayo, se evaluó el tratamiento del purín en una planta piloto que constaba de un separador sólido-líquido, seguido de la digestión anaerobia de la fracción líquida, que tenía lugar mientras un módulo de membranas de microfiltración concentraba los sólidos en el digestor y extraía la fracción líquida del digestato. Esta última, consistió en un 99% en agua con algunos elementos disueltos, principalmente C, N, K y Na. A pesar de que no cumplió los estándares normativos para ser utilizada como agua regenerada para riego, se proponen alternativas para su gestión. Como contrapartida, la fracción concentrada del digestato contenía 7,2 veces más materia seca que la fracción líquida del purín de entrada, siendo similar su composición en N, P, Ca o Mg pero con menores niveles en N mineral o K. Se analizaron las dinámicas de mineralización de C y

N del purín y las fracciones obtenidas. Se observó que, mientras la fracción líquida del purín estaba compuesta principalmente por C lábil (73% del C total) y N rápidamente mineralizable (<30 días), con el tratamiento en la planta piloto el C mineralizable fue utilizado mayoritariamente para producción de biogás y el C recalcitrante se concentró en la fracción concentrada del digestato (91,3% del C total). Además, la mineralización de N fue similar para el purín, el digestato y su fracción concentrada, a tasas bajas y durante todo el ensayo.

En una tercera etapa, se estudió el efecto que sobre las emisiones gaseosas del purín almacenado tienen la adición de un bioactivador a base de microorganismos, biochar aplicado en superficie, H_2SO_4 o FeCl_3 . Se utilizó el método de cámara dinámica para medir continuamente durante 3 meses las emisiones de CO_2 , N_2O , CH_4 y NH_3 . La composición del purín se analizó inicialmente y tras el periodo de almacenamiento. La adición de H_2SO_4 , FeCl_3 o biochar generaron en los purines un incremento de materia seca y enriquecimiento selectivo en S, Fe o C. El FeCl_3 fue el método más efectivo en mitigación de las emisiones de NH_3 (98%), CO_2 (71%), N_2O (88%) y CH_4 (99%), lo que permitió reducir en más de un 98% su potencial de calentamiento global (GWP). El H_2SO_4 también fue muy eficaz, reduciendo las emisiones de NH_3 en un 80% y en más del 95% las de CH_4 y el GWP. Un ensayo adicional se puso en marcha para medir la emisión provocada por la adición de estos dos productos químicos. Se observó que la adición provoca un pico de emisión intensa, pero de corta duración (<20 minutos) debido principalmente a la agitación, por lo que las cantidades emitidas fueron bajas en relación con la emisión durante el almacenamiento.

Finalmente, los purines resultantes del ensayo anterior se aplicaron al suelo en un ensayo en laboratorio, donde se midió la emisión de gases y la dinámica del N en el suelo. De nuevo, la adición de FeCl_3 o H_2SO_4 fueron los métodos más efectivos en la mitigación de las emisiones gaseosas. Ambos tratamientos consiguieron reducir en más del 90% la fracción de N perdido. También minimizaron las pérdidas de CH_4 , aunque éstas fueron bajas con cualquier tratamiento, y mostraron menores valores de GWP, que resultaron significativamente inferiores al del purín control cuando se calculó escalado con relación al N efectivo. Además, para estos tratamientos se observó un retraso en la nitrificación y mayores niveles de amonio en el suelo al final del ensayo, tras 111 días de incubación, lo que podría aumentar la eficiencia del uso del N del purín al reducir la lixiviación y mejorar su absorción. El biochar logró reducir en un 68% las emisiones de NH_3 sin incrementar las emisiones de C, corroborando su estabilidad, lo que puede ser una ventaja añadida por sus beneficios para el suelo.

Palabras clave: emisiones GEI, amoníaco, biochar, acidificación, modelos

2. RESUMO

Estímase que a produción de carne de porco se incrementa un 17% nos próximos 10 anos. Na súa maioría, os porcos críanse de maneira intensiva xerando grandes cantidades de xurros. Habitualmente, a xestión do xurro consiste no seu almacenamento en fosas para a súa aplicación a campo como fertilizante orgánico.

A ampla variabilidade na composición do xurros dificulta o axuste dos nutrientes aportados ás necesidades do cultivo. Isto dá lugar á aplicación de doses inadecuadas, xerando ineficiencia no seu uso e riscos ambientais. Ademais, o xurro sofre perdas gasosas, entre outras CO_2 , CH_4 , N_2O ou NH_3 tanto durante o seu almacenamento como tras a aplicación. Estas emisións, ademais de minúar o valor fertilizante dan lugar a impacto ambiental. Por outra banda, a concentración da produción gandeira en zonas concretas provoca áreas excedentarias en nutrientes que poderían ser aproveitados en rexións agrícolas deficitarias. Para iso, é preciso abaratar o transporte de nutrientes, concentrándoos, así como xestionar a fracción líquida resultante.

Neste contexto, para esta tese fixéronse como obxectivos: 1) Caracterizar o valor agronómico dos xurros de porco producidos en Galicia, valorando os principais riscos asociados ao seu uso e desenvolvendo métodos de estimación que permitan ao agricultor coñecer de forma rápida a riqueza do xurro. 2) Estudar as modificacións do xurro ao longo do seu tratamento nunha planta piloto de separación – dixestión anaerobia – microfiltración para obter un dixestato utilizable como fertilizante líquido concentrado e auga rexenerada. 3) Avaliar a eficacia de tratamentos aplicados na fosa para a redución das emisións gasosas dos xurros tanto na fase de almacenamento como na posterior aplicación ao campo

Nun primeiro estudo tomáronse 124 mostras de 32 explotacións de porco de 3 tipos de explotación (nais con leitóns, leitóns ou engorde) durante 2 anos. Analizáronse as súas propiedades fisicoquímicas, bacterioloxía, metais pesados, macronutrientes e micronutrientes. Identificáronse como principais riscos o alto contido de metais pesados (Cu e Zn), especialmente no xurro dos leitóns, e os altos niveis de positividade en *Salmonella* spp. (66%). Elaboráronse modelos de estimación baseados en parámetros rápidos: materia seca (MS), condutividade eléctrica (CE), pH e densidade. O MS foi o mellor estimador, especialmente para N, CaO e MgO con alta bondade de axuste que permitiu reducir o erro medio. A regresión non lineal e as ecuacións adaptadas a cada tipo de explotación permitiron mellorar a estimación dos modelos.

Nun segundo ensaio, avalíase o tratamento de xurro nunha planta piloto formada por un separador sólido-líquido, seguido da dixestión anaerobia da fracción líquida, que tivo lugar mentres un módulo de membrana de microfiltración concentraba os sólidos no dixestor e extraía a fracción líquida do dixestado. Esta última estaba composta nun 99% por auga con algúns elementos disoltos, principalmente C, N, K e Na. Aínda que non cumpría os estándares normativos para ser empregada como auga rexenerada para rega, propóñense alternativas para a súa xestión. Como contrapartida, a fracción concentrada do dixestato contiña 7,2 veces máis materia seca que a fracción líquida do xurro de entrada, sendo a súa composición semellante en N, P, Ca ou Mg pero con niveis máis baixos de N ou K mineral. Analizouse a dinámica de mineralización de N do xurro e das fraccións obtidas. Observouse que, mentres que a fracción líquida do xurro estaba composta principalmente por C lábil (73% do C total) e N rapidamente mineralizable

(<30 días), co tratamento na planta piloto o C mineralizable utilizouse principalmente para producir biogás e o C recalcitrante concentrouse na fracción concentrada do dixestato (91,3% do C total). Ademais, a mineralización do N foi similar para o xurro, o dixestato e a súa fracción concentrada, a baixas taxas e durante todo o ensaio.

Nunha terceira etapa estudouse o efecto da adición dun bioactivador a base de microorganismos, biochar aplicado en superficie, H_2SO_4 ou FeCl_3 , sobre as emisións gasosas dos xurros almacenados. Utilizouse o método de cámara dinámica para medir continuamente e durante 3 meses as emisións de CO_2 , N_2O , CH_4 e NH_3 . A composición do xurro, analizouse inicialmente e despois do período de almacenamento. A adición de H_2SO_4 , FeCl_3 ou biochar xerou no xurro un aumento da materia seca e un enriquecemento selectivo en S, Fe ou C. O FeCl_3 foi o método máis eficaz para mitigar as emisións de NH_3 (98%), CO_2 (71%), N_2O (88%), e CH_4 (99%), o que permitiu reducir o seu potencial de quecemento global (GWP) en máis dun 98%. O H_2SO_4 tamén foi moi eficaz, reducindo as emisións de NH_3 nun 80% e en máis dun 95% as de CH_4 e GWP. Púxose en marcha un ensaio adicional para medir a emisión causada pola adición destes dous produtos químicos. Observouse que a adición provoca un pico de emisión intenso, pero de curta duración (<20 minutos) debido principalmente á axitación, polo que as cantidades emitidas foron baixas en relación á emisión durante o almacenamento.

Finalmente, os xurros resultantes do ensaio anterior aplicáronse ao solo nun ensaio de laboratorio, onde se mediron a emisión de gases e a dinámica de N no solo. De novo, a adición de FeCl_3 ou H_2SO_4 foron os métodos máis eficaces para mitigar as emisións gasosas. Ambos tratamentos conseguiron reducir a fracción de N perdido en máis dun 90%. Tamén minimizaron as perdas de CH_4 , aínda que estas foron baixas con calquera tratamento, e mostraron valores de GWP menores, que foron significativamente inferiores aos do xurro control cando se calculou escalado con relación ao N efectivo. Ademais, para estes tratamentos observouse un atraso na nitrificación e niveis máis elevados de amonio no solo ao final do ensaio, despois de 111 días de incubación, o que podería aumentar a eficiencia do uso do N do xurro ao reducir a lixiviación e mellorar a súa absorción. O biochar conseguiu reducir nun 68% as emisións de NH_3 sen aumentar as emisións de C, corroborando a súa estabilidade, o que pode ser unha vantaxe engadida polos seus beneficios para o solo.

Palabras chave: emisións GEI, amoníaco, biochar, acidificación, modelos

3. ABSTRACT

The production of pork meat is estimated to increase by 17% in the next 10 years. Most pigs are intensively raised, resulting in large amounts of slurry. Generally, slurry management involves storing it in pits until it is applied to fields as organic fertilizer.

The significant variability in slurry composition makes it difficult to adjust the nutrients supplied to the crop's needs. This leads to inadequate doses, resulting in inefficiency in its use and environmental risks. Additionally, slurry undergoes gas losses, including, among others, CO₂, CH₄, N₂O, or NH₃, both during storage and after application. These emissions not only diminish its fertilizer value but also have environmental impacts. On the other hand, the concentration of livestock production in specific areas creates nutrient surplus regions that could be utilized in nutrient-deficient agricultural regions. To achieve this, it is necessary to reduce the cost of nutrient transport by concentrating them and managing the liquid fraction that is generated.

In this context, the following objectives have been established for this thesis: 1) Characterize the agronomic value of the slurries produced in Galicia, evaluating the main risks associated with their use, and developing estimation methods that allow farmers to quickly assess the richness of the slurry. 2) Study the modifications of the slurry throughout its treatment in a pilot plant of separation - anaerobic digestion - microfiltration for its use as concentrated liquid fertilizer or reclaimed water. 3) Evaluate the effectiveness of treatments applied in the pit to reduce gas emissions from slurries during storage and subsequent field application.

In the first study, 124 samples were collected from 32 pig farms of 3 types (lactating sows, nursery piglets and growing pigs) over a period of 2 years. Their physicochemical properties, bacteriology, heavy metals, macronutrients, and micronutrients were analyzed. The main risks identified were the high content of heavy metals (Cu and Zn), especially in the piglet slurry, and high levels of *Salmonella* spp. positivity (66%). Estimation models based on rapid parameters such as dry matter (DM), electrical conductivity (EC), pH, and density were developed. DM proved to be the best predictor, especially for N, CaO, and MgO, showing high goodness of fit that helped reduce the mean error. Non-linear regression and equations adapted to each group improved the estimation of the models.

In the second trial, the treatment of slurry was evaluated in a pilot plant consisting of solid-liquid separation, followed by anaerobic digestion of the liquid fraction while a microfiltration membrane module concentrated the solids in the digester and extracted the liquid fraction from the digestate. The liquid fraction consisted of 99% water with some dissolved elements, mainly C, N, K, and Na. Although it did not meet regulatory standards to be used as reclaimed water for irrigation, alternatives for its management were proposed. On the other hand, the concentrated fraction of the digestate contained 7.2 times more dry matter than the liquid fraction of the slurry from the input, with a similar composition in terms of N, P, Ca, or Mg but lower levels of mineral N or K. The mineralization dynamics of C and N from the slurry and the obtained fractions were analyzed. It was observed that, while the liquid fraction of the slurry was composed mainly of labile C (73% of total C) and rapidly mineralizable N (<30 days), with the treatment in the pilot plant the mineralizable C was used mainly for biogas production

and recalcitrant C was concentrated in the concentrated fraction of the digestate (91.3% of total C). In addition, N mineralization was similar for slurry, digestate or its concentrated fraction, at low rates and throughout the trial.

In a third stage, the effect of adding a bioactivator based on microorganisms, surface-applied biochar, H_2SO_4 , or FeCl_3 on the gas emissions of stored slurry was studied. The dynamic chamber method was used to continuously measure CO_2 , N_2O , CH_4 , and NH_3 emissions over a period of 3 months. The composition of the slurry was analyzed initially and after the storage period. The addition of H_2SO_4 , FeCl_3 , or biochar generated in the slurry an increase in dry matter and selective enrichment in S, Fe, or C. FeCl_3 was the most effective method in mitigating NH_3 (98%), CO_2 (71%), N_2O (88%), and CH_4 (99%) emissions, leading to a reduction of over 98% in its global warming potential (GWP). H_2SO_4 was also highly effective, reducing NH_3 emissions by 80% and CH_4 and GWP by over 95%. An additional test was conducted to measure the emission caused by the addition of these two chemicals. It was observed that the addition caused a intense emission peak, but of short duration (<20 minutes) mainly due to agitation, resulting in low emitted quantities compared to emissions during storage.

Finally, the resulting slurries from the previous test were applied to soil in a laboratory trial, where gas emissions and soil N dynamics were measured. Once again, the addition of FeCl_3 or H_2SO_4 proved to be the most effective methods in mitigating gaseous emissions. Both treatments achieved a reduction of over 90% in the fraction of lost N. They also mitigated CH_4 losses, although these were low with any treatment, and showed lower GWP values, which were significantly lower than that of the control slurry when scaled to effective N. In addition, for these treatments, a delay in nitrification and higher levels of ammonium in the soil were observed at the end of the trial, after 111 days of incubation, which could improve the efficiency of the use of N from the slurry by reducing leaching and improving uptake. Biochar managed to reduce NH_3 emissions by 68% without increasing C emissions, confirming its stability, which can be an added advantage due to its soil benefits.

Keywords: GHG emissions, ammonia, biochar, acidification, models

4. INTRODUCCIÓN GENERAL

Se prevé un incremento del consumo de carne de cerdo del 17% para 2031 respecto del promedio 2019-2021 (OECD/FAO, 2021). Este incremento está motivado en parte por el crecimiento demográfico. La población mundial alcanzó los 8000 millones de personas a mediados de noviembre de 2022 y se prevé que supere los 8500 millones en 2030 (UN DESA, 2022). Además, el consumo per cápita de carne de cerdo también se prevé que crezca en torno a un 5,7 % anual para el periodo 2020-2030, mayoritariamente en los países con menos ingresos debido al incremento de su poder adquisitivo (OECD/FAO, 2021). Este incremento del consumo generará un incremento en la producción, cuyo crecimiento previsto para el periodo 2021-2031 es similar (16,8% para la carne de cerdo). Por las mismas razones se prevé que se incremente también la producción de carne de las demás especies animales (16% para aves, 4% para vacuno y 13,5% para oveja).

La carne de cerdo se produce mayoritariamente en sistemas intensivos. En 2005 suponía 57% de la producción pero se prevé que en 2050 supere el 70% (Lassaletta et al., 2019). El sistema intensivo se caracteriza por la cría confinada de un elevado número de animales por explotación (motivado por la economía de escala) con gran consumo de insumos (principalmente cereales para la alimentación y energía) y por el empleo de maquinaria moderna (Ilea, 2009). En este sistema el purín es recogido en canales y almacenado en balsas exteriores para luego ser gestionado, generalmente como fertilizante (MARM, 2010). Se estima que cada plaza de cerdo de cebo (20 a 120 kg) genera 2.15 m³ de purín al año (Consellería de Medio Ambiente Territorio e Vivenda. Xunta de Galicia, 2020). En las explotaciones de grupo II (120 a 480 UGM) o grupo III (480 a 720 UGM), que suponen la mayoría de plazas de cebo en España, 9914 y 2214 explotaciones en 2021 respectivamente (MAPA, 2021), supondría respectivamente un volumen de 2,15 a 8,6 y 8,6 a 12,9 millones de litros al año por explotación.

Para gestionarlo, el principal uso del purín sigue siendo como fertilizante orgánico (MARM, 2010) ya que contiene todos los nutrientes vegetales, lo que permite substituir a la fertilización mineral, sin perjuicio productivo (De Moraes et al., 2014; Hlisnikovský et al., 2022; Mateo-Marín et al., 2020). De modo muy general, el purín contiene 2,5- 4,5 kg·m⁻³ de N, del que el 60-70% está en forma de N-NH₄⁺, 1,25-2,5 kg·m⁻³ de P₂O₅, el 20% en forma disuelta, y 2-3,5 kg·m⁻³ de K₂O, totalmente disuelto (Antezana et al., 2016; Martínez-Suller et al., 2008; Masse et al., 2005; Moral et al., 2005; Yagüe et al., 2012).

La estrategia de la Comisión Europea “De la granja a la mesa” (*Farm to Fork*) propone como objetivo para 2030 reducir un 50% las pérdidas de nutrientes y un 20% el uso de fertilizantes, y una de las herramientas para ello es ampliar el reciclado de residuos orgánicos como fertilizantes renovables (Comisión Europea, 2020). Además, el Real Decreto de Nutrición Sostenible de los Suelos Agrarios (Real Decreto 1051/2022), establece como uno de sus objetivos “mantener o incrementar los niveles de materia orgánica de los suelos agrarios”. La fertilización orgánica con purines de cerdo puede contribuir a lograr estos objetivos. Este Real Decreto regula el uso del purín como fertilizante a través del plan de abonado. Exige el análisis del purín aplicado a las parcelas para conocer la riqueza de N, P₂O₅ y K₂O y ajustar las dosis a las necesidades del cultivo. Sin embargo, para los agricultores el enviar una muestra a un laboratorio no resulta un

método atractivo debido al coste y retraso hasta la obtención de los resultados (Moral et al., 2005). Por ello, esta normativa también contempla como alternativas, programas de cálculo reconocidos oficialmente o el uso de conductímetros para su estimación.

La obligatoriedad de determinar el valor fertilizante del purín nace como consecuencia de la amplia variabilidad en su composición. Algunos factores que condicionan su valor fertilizante son la edad, la alimentación del animal y las instalaciones de la granja (Antezana et al., 2016; Martínez-Suller et al., 2008; Moral et al., 2005; Suresh y Choi, 2011; Yagüe et al., 2012). En la Tabla 4.1 se puede observar la elevada dispersión de valores encontrados para las características de los purines en estudios realizados en diferentes zonas y la gran variabilidad dentro de cada uno.

Tabla 4.1. Contenido en materia seca y nutrientes de purines porcinos obtenidos en distintos estudios. Valores medios, desviación estándar y rango de variación.

		Antezana et al., 2016	Martínez-Suller et al., 2008	Moral et al., 2005	Sánchez y González, 2005	Suresh y Choi, 2011	Yagüe et al., 2012
Región		Centro y Este de España	Lombardía (Italia)	Vega Baja (Alicante)	Castilla y León	Corea del Sur	Aragón y Cataluña
Nº medidas		77	83	36	151	41	97
MS (kg·t⁻¹)	Media	49,30	17,82	22,7	32,41	40,20	53,48
	SD	40,82	4,10	30,8	37,28	29,39	45,73
	Mín	4,09	1,13	-	2,29	5,65	6,89
	Máx	176,70	67,40	-	199,5	125,90	238,12
N (kg·m⁻³)	Media	4,79	2,43	2,58	3,22	4,56	4,50
	SD	3,09	1,17	1,29	1,84	2,66	2,26
	Mín	0,72	0,20	-	0,61	0,68	1,42
	Máx	15,10	5,62	-	12,19	1,36	10,13
P₂O₅ (kg·m⁻³)	Media	1,97	1,25	1,74	1,88	6,34	2,45
	SD	1,79	1,47	2,38	1,89	5,23	2,47
	Mín	0,14	0,09	-	0,10	0,57	0,11
	Máx	10,49	9,14	-	8,84	18,80	14,62
K₂O (kg·m⁻³)	Media	2,00	2,12	2,72	1,21	3,09	3,51
	SD	1,29	1,33	1,53	0,75	1,98	3,29
	Mín	0,26	0,34	-	0,11	0,13	0,64
	Máx	5,57	7,14	-	6,28	8,74	24,08

MS, Materia Seca; SD, Desviación estándar.

El desconocimiento de los agricultores a cerca de la riqueza del purín (Department for Environment Food & Rural Affairs, 2021; Scottish Government, 2022), provoca el empleo de dosis mayores para asegurar satisfacer las necesidades del cultivo (Scottish Government, 2022). Esto no solo da lugar una infrautilización de los purines como fertilizante, sino que también aumenta el riesgo de un impacto negativo en el medio ya que pueden provocar acumulación de metales pesados (Drescher et al., 2021; Tang et al., 2020), mayores emisiones gaseosas (Velthof y Mosquera, 2011) o a la contaminación de aguas o cultivos debido a la lixiviación de nutrientes y patógenos (Krog et al., 2017; Rodrigues et al., 2023; Venglovsky et al., 2018).

La producción no solo se está concentrando en explotaciones cada vez más grandes (MAPA, 2021), sino también en regiones geográficas muy concretas (Robinson et al., 2014). Más del 44% de la carne de cerdo se produce en China (MAPA, 2021),

principalmente en las regiones orientales. En segundo lugar, Estados Unidos produce el 11,7%, la mitad en solo 3 estados, Iowa, Minnesota y Carolina del Norte (Montefiore et al., 2022). España, Alemania, Brasil y Rusia aportan el 4,89, 4,6, 4,1 y 3,5% respectivamente. Estos 6 países concentran tres cuartas partes de la producción mundial de carne de cerdo.

En España, también se puede observar este fenómeno de concentración geográfica: Cataluña, Aragón y Castilla y León producen el 19,8, 17,7 y 12,2% de la producción de carne de cerdo nacional respectivamente (MAPA, 2021). Además, el censo de animales, que desde 2003 hasta 2013 se había mantenido estable entre los 24 y 26 millones de cabezas, no ha dejado de crecer desde entonces hasta las 34,45 millones de cabezas censadas a finales de 2021, un 35% más (MAPA, 2021). Adicionalmente, la cantidad de carne producida para ese periodo se ha incrementado en mayor media, un 51%. Sin embargo, en el mismo periodo (2013-2021) el número de explotaciones se ha mantenido prácticamente invariable en torno a las 87200 (MAPA, 2021), evidenciándose un crecimiento del tamaño medio de explotación, mayor eficiencia de las mismas y mayor peso al sacrificio (MAPA, 2021). Por todo ello, hoy el sector porcino aporta el 15,9 % de la producción final agraria, siendo el sector ganadero más importante a nivel económico (MAPA, 2021).

En Galicia, que aporta el 1,7% de la producción nacional pero el 36% de las explotaciones, igualmente se observa como éstas se concentran en unos pocos municipios. Por ejemplo, solo en la comarca de Deza (3,5% de la superficie) están situadas más del 30% de las plazas de cebo. Sarria (4,6%), Xinzo de Limia (3,3%), Sarreaus (2,9%), Maceda (2,6%) y Palas de Rei (2,3%) completan los 10 municipios que más plazas de cebo concentran (Consellería do Medio Rural, 2020).

Este fenómeno de concentración de la producción en sistema intensivo conlleva de manera inherente la generación de grandes cantidades de purines en regiones concretas. Tradicionalmente el purín se ha utilizado como fertilizante con la finalidad de aportar nutrientes al cultivo (Penha et al., 2015) y materia orgánica al suelo (Ferreira et al., 2021). No obstante, los niveles de producción de purines de algunos municipios pueden llegar a superar sus necesidades de fertilizantes. Por ejemplo, la comarca de Deza genera una cantidad de purín porcino anual de $22 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de Superficie Agraria Útil (Consellería do Medio Rural, 2020; IGE, 2020). En el municipio de Rodeiro la dosis media equivaldría de $65 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \text{ SAU} \cdot \text{año}^{-1}$. Suponiendo una concentración media de nutrientes en el purín (Antezana et al., 2016), esta dosis aportaría holgadamente todas las necesidades de N, P_2O_5 o K_2O de un cultivo de maíz grano por ejemplo (López Bellido et al., 2010). De manera similar, en la comunidad de Aragón, 35 municipios superarían la dosis equivalente de $35,5 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ de superficie agraria (Departamento de Agricultura Ganadería y Medio Ambiente de Aragón, 2022a, 2022b), lo que equivaldría a $170 \text{ kg de N} \cdot \text{ha}^{-1}$, el límite fijado para zonas declaradas vulnerables por contaminación de nitrato (Directiva 91/676/EEC). Todo ello sin contabilizar las demás especies animales.

Por esta razón, en algunas regiones es necesaria la eliminación o exportación de parte de los nutrientes que contiene el purín. Para ello, una técnica habitual en Europa o Asia es la separación de las fracciones sólida y líquida (Zhang et al., 2022). Mediante esta tecnología se obtiene una fracción sólida más concentrada en materia orgánica y nutrientes, principalmente P y N orgánico, y una fracción líquida, compuesta en su mayoría por agua pero que conserva buena parte del N y K disueltos (Fangueiro et al., 2012b; Hjorth et al., 2010; Zhang et al., 2022). La fracción sólida concentrada, permite lograr mayores distancias económicamente viables, de hasta 70 a 84 km, a donde exportar sus nutrientes (Lyons et al., 2021).

Además, la separación puede proporcionar otras ventajas adicionales. Por ejemplo, la emisión de GEI se reduce, principalmente al reducir la fermentación anaeróbica de materia orgánica a CH_4 en la fracción sólida (Kupper et al., 2020; Zhang et al., 2022). Por ello, esta tecnología está recogida como una de las medidas del Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (Tabla 4.2). La fracción líquida puede mejorar la eficiencia de sus nutrientes ya que al estar contenidos en formas solubles como N-NH_4^+ o K^+ pueden ser directamente asimilados, además, la rápida infiltración al suelo reduce las pérdidas de N a la atmósfera (Cavalli et al., 2017; Delin et al., 2012).

Existen varios tipos de separadores y su eficiencia dependerá principalmente de la tecnología que empleen, la cantidad de sólidos en el purín y la granulometría de los mismos (Hjorth et al., 2010; Zhang et al., 2022). En general, los separadores centrífugos son más eficientes que los basados en la sedimentación y estos a su vez que los basados en la filtración (Hjorth et al., 2010; Zhang et al., 2022). Los costes de inversión inicial y operacionales siguen el mismo gradiente, siendo los separadores centrífugos los más costosos (Møller et al., 2000).

Además de los separadores, también se pueden emplear membranas de filtración, generalmente en serie para evitar problemas de obturación (Monfet et al., 2018; Zhang et al., 2020). Las membranas, dependiendo de su tipología son capaces de filtrar partículas mayores a $0,1\text{-}0,05\ \mu\text{m}$ (microfiltración), $0,05\text{-}0,001\ \mu\text{m}$ (ultrafiltración) o $0,001\ \mu\text{m}$ (nanofiltración). Usando esta tecnología se puede lograr una mayor eficiencia de separación sólido-líquido, aislando la mayoría de nutrientes no disueltos e incluso patógenos (Masse et al., 2007; Monfet et al., 2018). Además, en función de la pureza de la fracción líquida obtenida, esta puede usarse como agua regenerada de uso industrial, para limpieza en las propias granjas o como agua de riego o fertirriego en campos cercanos (Konieczny et al., 2011; Masse et al., 2007; Rodríguez-Alegre et al., 2023). Además de las restricciones normativas a la reutilización de esta fracción líquida, otro limitante puede ser el coste de transporte. Sin embargo, su utilización inyectándola directamente a un sistema de riego ha demostrado ser viable económica, agronómica y medioambientalmente (Daudén et al., 2022).

Dentro de los aspectos medioambientales sobre la atmósfera de la gestión de los purines, tradicionalmente se ha considerado la emisión al aire de amoníaco y de olores desagradables. Sin embargo, en los últimos años han cobrado especial importancia las emisiones de gases de efecto invernadero. La producción animal es responsable del 14,5% de todas las emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero. Concretamente, la ganadería aporta entre el 35 a 40% del CH_4 , 65% del N_2O y el 9% del CO_2 antropogénico, además del 64% de todas las emisiones de NH_3 (Steinfeld et al., 2006). Se estima que el sector porcino es responsable del 9% de las emisiones de toda la producción animal (Gerber et al., 2013). De ese 9%, un 27,4% se debe a la gestión del purín y otro 7,9% a las emisiones de N_2O durante la aplicación del mismo (Gerber et al., 2013). El sector ha implementado medidas para ser más eficiente y reducir las emisiones de GEI por kilogramo de carne producida (Bonesmo y Gjerlaug Enger, 2021; McAuliffe et al., 2017) y se estima que se seguirán reduciendo de aquí a 2030 (OECD-FAO, 2022) pero a un ritmo inferior que el crecimiento de la producción (OECD/FAO, 2022), por lo que las emisiones globales de la actividad tenderán a aumentar. Además, España, al igual que otros países, ha adquirido compromisos de reducción de las emisiones de GEI y NH_3 a través del Tratado de Gotemburgo, ratificado por España en diciembre de 2017 (Jefatura del Estado, 2019) y el Acuerdo de París (*Reglamento (UE) 2018/842*), que fue recientemente modificado (*Reglamento (UE) 2023/857*) para adaptarlo a nuevos objetivos más ambiciosos del Pacto Verde Europeo. Estos objetivos, en el caso de España, son reducir para 2030 en un 37,7 % las emisiones de GEI y en un 16% las de NH_3 respecto

de 2005. Además, en el Pacto Verde Europeo se fija como objetivo para 2050 la neutralidad climática, es decir, cero emisiones netas de GEI.

Para conseguir todos estos objetivos España ha creado una serie de estrategias, entre las que destaca el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (MITECO, 2020) y el I Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica (Ministerio para la Transición Ecológica, 2019). En ellas se incluyen varias medidas concretas relacionadas con la gestión o aplicación de los purines porcinos (Tabla 4.2)

Tabla 4.2. Medidas relacionadas con la gestión o aplicación de purines porcinos recogidas en el Plan Integrado de Energía y Clima y el Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica

Plan Nacional Integrado de Energía y Clima
Medida 1.21. Reducción de emisiones de GEI en los sectores agrícola y ganadero
a.2. Ajuste del aporte de nitrógeno a las necesidades del cultivo “En el plan de fertilización se contemplará [...] la utilización de productos que ayuden a controlar la liberación de nutrientes y disminuyan las emisiones, el fomento de la fertirrigación...”
a.5. Separación sólido-líquido de purines
a.6. Fabricación de compost a partir de la fracción sólida del purín
Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica
Paquete de medidas A.1. Establecimiento de planes de abonado y fertilización
a.1.3. Prohibiciones de aplicaciones del purín en abanico y de otros materiales.
a.1.4. Sistemas de aplicación que minimicen emisiones.
a.1.6. Establecimiento de planes de abonado.
a.1.7. Balance de Nitrógeno de los suelos.
a.1.8. Inclusión de objetivos medioambientales en los planes de abonado.
Paquete de medidas A.3. Gestión de estiércoles en alojamientos de animales y en su almacenamiento en ganado porcino, bovino y aviar
a.3.2. Medida en el alojamiento: En instalaciones existentes de ganado porcino y bovino, evacuación frecuente del estiércol almacenado en el lugar de cría de los animales.
a.3.3. Medida en el alojamiento: En nuevas instalaciones de ganado porcino y bovino y modificaciones sustanciales, medidas de reducción de emisiones de amoníaco en el alojamiento.
a.3.6. Medida en almacenamiento: Instalaciones existentes de porcino y bovino, reducir las emisiones de amoníaco durante el almacenamiento de estiércoles mediante técnicas que reduzcan, al menos, el 40% de emisiones, respecto a la técnica de referencia.
a.3.7. Medida en el almacenamiento: Instalaciones nuevas de porcino y bovino y modificaciones sustanciales, reducir las emisiones de amoníaco durante el almacenamiento de estiércoles mediante MTDs que reduzcan, al menos, el 80% de emisiones respecto a la técnica de referencia.

La mayoría de las emisiones de GEI asociadas a la cría de cerdos se deben a la producción y transporte de sus alimentos. Generalmente esto representa más del 50% de todas las GEI, siendo la gestión del purín y las emisiones en la propia granja las siguientes partidas que más contribuyen (Groen et al., 2016; Noya et al., 2016; Van Zanten et al., 2015). Durante su cría en granja, los cerdos emiten principalmente CO₂ al respirar y CH₄ debido a la fermentación entérica (Philippe y Nicks, 2014). Además, tras la deposición, la urea comienza a hidrolizar generando NH₃ que se transferirá al aire en mayor medida cuanto mayor sea la temperatura, velocidad del aire, superficie y tiempo de exposición (Ivanova-Peneva et al., 2008; Sommer y Hutchings, 2001). Por esto, una de las técnicas más recomendadas para reducir las emisiones en el alojamiento es la retirada frecuente del purín (Bittman et al., 2014; Sajeev et al., 2018). Durante el almacenamiento del purín se libera CO₂ por la hidrólisis de la urea y la descomposición de la materia orgánica (Moset et al., 2012; Overmeyer et al., 2020). Además, si la descomposición es por vía anaerobia también se emite CH₄. El N₂O se libera durante el proceso de nitrificación y desnitrificación incompleta del nitrato (Chadwick et al., 2011) y el NH₃ debido a la deprotonación del amonio. La reducción de emisiones de NH₃ durante el almacenamiento generalmente se basa en 2 principios, la reducción de la transferencia de NH₃ al aire (reducción de superficie de exposición y velocidad del viento) y la modificación del

equilibrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ (Bittman et al., 2014). Por ello, las técnicas más recomendadas son el uso de cubiertas o la acidificación (Bittman et al., 2014; Sajeev et al., 2018). No obstante, la construcción de cubiertas herméticas implica un gran desembolso inicial, mientras que el uso de cubiertas permeables a base de costra natural o paja puede generar un incremento en las emisiones de N_2O (Bittman et al., 2014; Kupper et al., 2020). Por el contrario, la acidificación no solo es un método eficaz al reducir las emisiones de NH_3 , sino también de CH_4 , y no solo durante el almacenamiento sino también tras la aplicación del purín. (Owusu-Twum et al., 2017b; Regueiro et al., 2016b). Además, se ha demostrado que es viable económicamente. Zhang et al. (2019) encontraron que el coste de la acidificación era de $1,7 \$ \text{kg}^{-1}$ de N-NH_3 no emitido, que es comparable al precio de la unidad de N de la urea, $1,8 \$ \text{kg}^{-1}$ de N (MAPA, 2023). Kavanagh et al. (2019) calcularon un sobrecosto de entre 1 y 5 centavos por unidad de N no emitida suponiendo un precio del NAC de $300 \$ \text{t}^{-1}$, pero hoy el precio supera los $750 \$ \text{t}^{-1}$ (MAPA, 2023).

El purín aplicado a campo puede emitir cantidades significativas de NH_3 , siendo valores habituales en torno al 19% (Sommer et al., 2019), aunque las pérdidas pueden ir desde cantidades insignificantes hasta el 100% del amonio aplicado. La cantidad emitida dependerá principalmente de la concentración de NH_4^+ en el purín, su pH y la capacidad de transferencia del NH_3 al aire, que será mayor cuanto mayor sea la velocidad del viento, la temperatura, el área de exposición y la interacción con la CIC del suelo (Sommer y Hutchings, 2001). Además de NH_3 , tras la aplicación también se libera CO_2 por la descomposición de la materia orgánica, se pierde N_2O de nuevo por procesos de nitrificación/desnitrificación y se liberan a la atmosfera pequeñas cantidades de CH_4 disuelto en el purín. La forma de aplicación condiciona mucho las emisiones gaseosas, por afectar a la exposición a la evaporación o al contacto con el aire y con el suelo. La deposición superficial por medio de cisternas provistas de plato de choque o mediante cañones favorecen mucho las emisiones al maximizar el contacto con el aire, por lo que están siendo restringidas en muchos lugares. Actualmente la inyección al suelo es la técnica más recomendada en algunos países, pero su implementación está dificultada por el coste, tanto de inversión en maquinaria como de gasto energético de la aplicación (Fangueiro et al., 2015b) y el bajo rendimiento. La aplicación superficial por medio de tubos colgantes seguida de enterrado inmediato resulta también efectiva en la mitigación de emisiones, incluso más que la inyección para el N_2O (Severin et al., 2015; Velthof y Mosquera, 2011).

Algunas características del purín son también decisivas en la magnitud de las emisiones gaseosas. El contenido de materia seca afecta a la velocidad de infiltración, de modo que purines con menos sólidos se infiltran mejor cuando se depositan superficialmente y por ello sufren menos pérdidas gaseosas (Sommer y Hutchings, 2001; Stevens y Laughlin, 1977), lo que se lleva al extremo cuando se aplica la fracción líquida resultante de un proceso de separación sólido-líquido. Por su parte el pH afecta de forma decisiva a las emisiones del amoniaco, de modo que la acidificación con ácido sulfúrico, ampliamente usada a escala real in Dinamarca, ha demostrado ser una de las mejores técnicas disponibles para mitigar las emisiones de NH_3 (Fangueiro et al., 2015a; Sajeev et al., 2018; ten Huf et al., 2023). De hecho, la aplicación superficial en bandas de purín acidificado da lugar a emisiones de NH_3 y GEI similares a la inyección, y por tanto es una buena alternativa a menor coste (Fangueiro et al., 2015b).

La digestión anaerobia es otro de los métodos más recomendados para reducir principalmente las emisiones de C (Kupper et al., 2020; Sajeev et al., 2018). Durante el proceso de digestión anaeróbica parte de la materia orgánica es degradada generando biogás, compuesto por CO_2 y CH_4 principalmente (Möller y Müller, 2012). Este biogás puede emplearse como fuente renovable de energía calorífica y eléctrica o transformarse

en biometano (gas natural de origen renovable), lo cual ha aumentado su interés y mejorado su rentabilidad en el actual contexto de alza y volatilidad de los precios de la energía y de situación geopolítica en Europa (Czekała et al., 2022). Solo la digestión anaerobia de purines tendría capacidad para producir toda la electricidad consumida por la agricultura (Jain, 2019). Al evitar las emisiones asociadas al uso de combustibles fósiles junto con las de metano del purín esta vía de gestión de purines resulta la más eficiente desde el punto de vista climático (Bachmaier et al., 2010; EBA. European Biogas Association, 2020). La multifuncionalidad de la digestión anaerobia ha generado interés en los últimos años y provocado un aumento del número de plantas y, consecuentemente, de la producción de esta energía renovable en Europa (Weiland, 2010). En 2011 había en Europa 12.000 plantas de biogás o biometano en funcionamiento, 10 años después ya son casi 20.000 (EBA, 2022).

Durante el proceso de digestión anaerobia las fracciones más lábiles de la materia orgánica son transformadas a CO_2 y CH_4 , lo que provoca un incremento en la estabilidad biológica del digestato, reduciéndose el contenido en C total y de materia seca en general. La riqueza de nutrientes en general no varía, tan solo se produce una descomposición de formas orgánicas a minerales que afectan a su biodisponibilidad (Masse et al., 2005; Möller y Müller, 2012). Tampoco varía de forma sensible el volumen, por lo que el digestato es en su mayoría agua y su gestión está sometida a las mismas limitaciones que el purín con relación a la variabilidad en la composición y la baja concentración de nutrientes que restringe económicamente el transporte. El digestato es útil como fertilizante orgánico, pero tiene diferentes propiedades agronómicas que el purín, que deben ser conocidas para su gestión adecuada en la nutrición de los cultivos minimizando su impacto ambiental.

5. OBJETIVOS

El previsible incremento de la producción intensiva de cerdos provocará un incremento de la producción de purines. Su uso como fertilizante sigue siendo la opción más habitual, aunque la incertidumbre sobre su valor fertilizante dificulta la gestión óptima. La concentración de la producción obliga a buscar alternativas para reducir la carga de nutrientes en las regiones excedentarias. Todo ello en el contexto actual marcado por unos ambiciosos objetivos en la reducción de las emisiones de NH_3 y GEI, a los que el sector porcino deberá contribuir.

Por ello, la tesis se centra en 3 objetivos principales:

Objetivo 1. Caracterizar el valor agronómico de los purines producidos en Galicia, valorando los principales riesgos asociados a su uso y desarrollando métodos de estimación que permitan al agricultor conocer rápidamente la riqueza del purín.

Objetivo 2. Estudiar las modificaciones del purín a lo largo de su tratamiento en una planta piloto de separación-digestión anaerobia-microfiltración para obtener un digestato utilizable como fertilizante líquido concentrado y agua regenerada.

Objetivo 3. Evaluar la eficacia de tratamientos aplicados en la fosa para la reducción de las emisiones gaseosas de los purines porcinos.

b. Durante su almacenamiento, estudiando también las implicaciones en la composición y el valor fertilizante

a. Tras su aplicación en campo, valorando además, sus implicaciones en la disponibilidad de N en el suelo.

La tesis se estructura en cuatro capítulos, tratando de responder a los tres objetivos marcados.

El Objetivo 1 se trata en el Capítulo I: “Riesgos del uso de purines porcinos: metales pesados, bacteriología y sobredosificación: Modelos fisicoquímicos para predecir el valor fertilizante”, que a su vez está extraído parcialmente de la publicación “Hazards of swine slurry: Heavy metals, bacteriology, and overdosing—Physicochemical models to predict the nutrient value”.

El Objetivo 2 se trata en el Capítulo II: “Digestión anaerobia y microfiltración de la fracción líquida de purines de porcinos. Mineralización de N en el suelo, emisiones de C- CO_2 y valor agronómico de los productos”, extraído parcialmente de la publicación “Anaerobic Digestion and Microfiltration of the Liquid Fraction of Pig Slurry: N Mineralization, C- CO_2 Emissions and Agricultural Value of the Products”.

El Capítulo III: “Efecto de aditivos químicos, biológicos o biochar en las emisiones gaseosas (NH_3 , N_2O , CH_4 y CO_2) del purín durante el almacenamiento” trata el Objetivo 3.a.

Finalmente, el Objetivo 3.b se desarrolla en el Capítulo IV: “Efecto de aditivos químicos, biológicos o biochar en las emisiones gaseosas (NH_3 , N_2O , CH_4 y CO_2) y la disponibilidad de N del purín aplicado al suelo”.

6. CAPÍTULO I: RIESGOS DEL USO DE PURINES PORCINOS: METALES PESADOS, BACTERIOLOGÍA Y SOBREDOSIFICACIÓN: MODELOS FISICOQUÍMICOS PARA PREDECIR EL VALOR FERTILIZANTE

Los resultados de este capítulo ya han sido publicados como:

Fernández-Labrada, M.^a, López-Mosquera, M.E.^b, García Calvo, L.^c, Barrio Carballo, J.C.^c, López-Fabal, A.^a, (in press). Hazards of swine slurry: Heavy metals, bacteriology, and overdosing—Physicochemical models to predict the nutrient value. *Animal Science Journal*. <https://doi.org/10.1111/asj.13849>

^aDepartamento de Producción Vegetal y Proyectos de Ingeniería, Universidade de Santiago de Compostela, Escuela Politécnica Superior de Ingeniería, 27002, Lugo, Spain; ^bInstituto de Biodiversidad Agraria y Desarrollo Rural (IBADER), Universidade de Santiago de Compostela, 27002, Lugo, Spain; ^cCentro Tecnológico de la Carne, San Cibrao das Viñas, 32900, Ourense, Spain;

6.1. RESUMEN

Los purines porcinos son ampliamente aplicados a los suelos como fertilizantes. La gran variabilidad de su composición dificulta el conocimiento de los nutrientes aportados provocando ineficiencia en su utilización y riesgo para el medio. Estimar *in situ* el valor fertilizante del purín y cuantificar otros factores de riesgo asociados a su aplicación, es básico para garantizar su uso correcto. Para ello, se tomaron 124 muestras de purín de 32 granjas comerciales de 3 grupos de cría (madres con lechones, lechones y engorde) durante 2 años en dos estaciones (verano e invierno) y se analizaron sus propiedades físicoquímicas, macronutrientes, micronutrientes, metales pesados y principales bacterias. El grupo de cría afectó a varios de los parámetros estudiados, diferenciándose especialmente el grupo de lechones, probablemente por las diferencias de manejo, dieta y edad. Los principales riesgos encontrados fueron el elevado contenido en metales pesados (Cu y Zn), especialmente en el lote de Lechones y elevados niveles de positividad en *Salmonella* spp. (66%). Se obtuvieron ecuaciones de predicción lineales y no lineales para cada tipología de granja y granjas sin clasificar. La materia seca resultó el mejor predictor del valor fertilizante obteniendo ecuaciones con bondad de ajuste elevada para N, CaO y MgO. Añadir un segundo predictor no resultó una estrategia útil para mejorar el ajuste, pero si utilizar ecuaciones no lineales y ecuaciones específicas para cada tipología de granja. Medir parámetros rápidos *in situ* puede mejorar en gran medida la estimación del valor fertilizante de purines de cerdo optimizando su uso.

Keywords: conductividad eléctrica, valor agronómico, modelos de predicción, densidad.

6.2. INTRODUCCIÓN

El consumo de carne de cerdo se está incrementando anualmente y como consecuencia el número de cerdos también (OECD/FAO, 2021). España es el tercer mayor productor de cerdos del mundo (FAOSTAT, 2021) con más de 34 millones de animales censados en 2022 (EUROSTAT, 2022). En la cría porcina industrial intensiva los cerdos se crían generalmente en establo generando grandes cantidades de purines. Los purines deben ser considerados como un recurso para la fertilización de los cultivos ya que contienen cantidades significativas de nutrientes (Penha et al., 2015) y materia orgánica que es fundamental para mantener la fertilidad del suelo (Ferreira et al., 2021). No obstante, una aplicación excesiva de purines puede dar lugar a mermas en la eficiencia de sus nutrientes, provocando además problemas ambientales como volatilización de amoníaco (Matsunaka et al., 2008), lixiviación de nitratos o eutrofización por arrastre de N y P (Sørensen y Jensen, 2013). Otros riesgos asociados a un uso inadecuado de los purines son los debidos a I) su contenido en metales pesados que pueden provocar acumulación en los suelos y cultivos (Drescher et al., 2021; Tang et al., 2020) y deriva hacia aguas superficiales o subsuperficiales (da Rosa Couto et al., 2016); II) su contenido en bacterias patógenas (Hutchison et al., 2004; Nag et al., 2021) que pueden sobrevivir durante largos periodos tanto en el propio purín como en el suelo tras su aplicación (Marszałek et al., 2019; Tran et al., 2020) pudiendo causar enfermedades a animales o incluso humanos (Venglovsky et al., 2018).

Que el uso del purín porcino tenga implicaciones positivas o negativas dependerá fundamentalmente de su composición (Antezana et al., 2016), método y dosis de aplicación (Brandão et al., 2020; Lovanh et al., 2010) y las condiciones ambientales durante y tras la aplicación (Carozzi et al., 2013; Maris et al., 2021). Resulta preocupante que en la mayoría de casos los granjeros desconozcan la composición de sus purines (Department for Environment Food & Rural Affairs, 2021; Scottish Government, 2022). Como consecuencia, los granjeros incrementan las dosis de aplicación para estar seguros de satisfacer las necesidades de los cultivos (Scottish Government, 2022), aumentando también el riesgo de impacto medioambiental (Díez et al., 2006; Hernández et al., 2013).

El granjero puede conocer la composición de su purín porcino solicitando un análisis físicoquímico a un laboratorio. Sin embargo, esta no resulta una opción atractiva debido a su costo y el retraso entre el muestreo y la obtención de resultados (Moral et al., 2005).

Otras tecnologías como la espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRs, *Near-infrared spectroscopy*) también han sido aplicadas para la estimación del valor fertilizante del purín con buenos resultados (Horf et al., 2022; Sørensen et al., 2007). Sin embargo, su elevado coste limita su uso a laboratorios o incorporación en equipos aplicadores de grandes empresas de servicios agrarios.

Varios estudios han propuesto ecuaciones de regresión que estiman fielmente el contenido en nutrientes de los purines porcinos a partir de parámetros rápidos. Por ejemplo, se ha comprobado una fuerte correlación entre el contenido en P y la densidad (D) del purín (Moral et al., 2005; Singh y Bicudo, 2005; Yang et al., 2006), P y materia seca (MS) (Scotford et al., 1998a, 1998b; Zhu et al., 2003). Ecuaciones que usan como predictor la conductividad eléctrica (CE) proporcionan resultados muy ajustados para el contenido en N y K (Antezana et al., 2016; Martínez-Suller et al., 2008; Moral et al., 2005; Yang et al., 2006).

Sin embargo, estas ecuaciones no pueden ser generalizadas ya que las características del purín varían con la especie, edad del animal, instalaciones de la granja, nutrición, región geográfica, etc (Antezana et al., 2016; Martínez-Suller et al., 2008; Suresh y Choi, 2011).

Así, los objetivos específicos de los autores son (a) ofrecer información sobre los parámetros físicos, químicos y microbianos de purines de cerdo; (b) Analizar la variabilidad de los purines en función de la estación (primavera u otoño) y fase de cría (madres lactantes, lechones o engorde); (c) Encontrar relaciones entre propiedades fácil y rápidamente medibles (pH, CE, MS y D) y el valor fertilizante de los purines.

6.3. METODOLOGÍA

6.3.1. Toma de muestras

Las muestras de purín fueron recogidas en 32 explotaciones en Galicia, NO de España. De las 32 explotaciones, 20 eran de Engorde (>22 kg), 6 de madres lactantes (Madres) y 6 de Lechones (6-22 kg). Las explotaciones eran representativas en tamaño y manejo del conjunto de explotaciones intensivas de la región. Las granjas de Madres contaban con 400 a 2000 plazas; Lechones de 6000 a 10000 plazas y Engorde de 1500 a 4000 plazas. Dentro de cada grupo, las condiciones de cría eran semejantes. En cada explotación se hicieron 4 muestreos durante 2 años, 2 en invierno y 2 en verano. El purín se tomó con una sonda directamente de la fosa de almacenamiento tras su agitación y homogenización. Se almacenó en un envase hermético de 1L en nevera portátil hasta la llegada a laboratorio. En el laboratorio el purín se agitó de nuevo y se dividió en dos alícuotas. Una alícuota se usó para hacer las medidas en fresco y otra se congeló y liofilizó para el resto de los análisis.

6.3.2. Análisis de los purines

Sobre alícuota de purín fresco se determinó la materia seca en estufa a 105°C hasta peso constante. La densidad se midió después de agitar la muestra, con higrómetro tras 15'' de estabilización (Chescheir et al., 1985). El pH y la conductividad eléctrica se midieron mediante potenciometría, directamente en el purín fresco sin diluir ni filtrar.

Además, el purín fresco también se utilizó para llevar a cabo los análisis microbiológicos, que tuvieron lugar en menos de 24h tras el muestreo. Los análisis se llevaron a cabo sobre una alícuota de 10 g de purín fresco diluido con 90 mL de agua peptonada tamponada seguido de diluciones seriadas 1:10 (1 mL de la dilución previa + 9mL agua peptonada tamponada). 1 mL de cada dilución se inoculó en 3M™ Petrifilm™ *E. coli*/Coliform Count Plates para determinar (a) Unidades Formadoras de Colonias (UFC) de coliformes totales de acuerdo a la norma ISO 4832:2006 (ISO, 2006); (b) UFC de coliformes 24h termotolerantes (fecales) mediante incubación a 44°C durante 24h, de acuerdo a NF V08-060 (04/2009) (AFNOR, 2009); (c) UFC de *Escherichia coli* siguiendo la norma ISO 16649-2:2001 (ISO, 2001). Aerobios mesófilos se midieron de acuerdo con la norma internacional ISO 4833-2:2013 (ISO, 2013), inoculando 1mL de cada dilución en placas de agar e incubando a 30°C durante 72h. Las UFC de *Enterococcus* spp. se determinaron tras 24h de incubación a 37°C en base de agar con kanamicina esculina azida (deshidratada) (Thermo Scientific™), según el método propuesto por Mossel et al. (1973) y modificado de acuerdo al fabricante. UFC de *Salmonella* spp. se determinaron según Leifson (1935) tras 48h de incubación a 37°C. Así, los límites mínimos de detección fueron de 100 UFC·mL⁻¹ para *Salmonella* spp. y *Enterococcus* spp. y 10 UFC·mL⁻¹ para las demás bacterias.

La Demanda Biológica de Oxígeno a los 5 días (DBO₅) se determinó usando el equipo BOD System 6 de Velp Scientifica y la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se midió de acuerdo con APHA (1999).

La alícuota congelada y liofilizada, tras molerla a <1 mm se utilizó para determinar (a) C y N totales mediante autoanalizador de combustión LECO 2000; (b) P, K, Ca, Mg, Na, B, Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) tras digestión ácida asistida por microondas (Labstation ETHOS 900) con HNO₃ (USEPA, 2007).

6.3.3. Tratamiento de datos

Los datos fueron trabajados con Microsoft® Excel® (versión 2018) para obtener un análisis descriptivo básico (media, desviación estándar, mínimo y máximo).

Se usó el programa SPSS Statistics v. 25 de IBM Corp. (Armonk, NY, USA) para el análisis estadístico. Un ANOVA de una vía se usó para buscar diferencias entre factores. Se usó la prueba de Levene para demostrar que las varianzas eran homogéneas. Si se encontraban diferencias estadísticas para un factor, un test post-hoc de Tukey's HSD se usó para buscar diferencias entre tratamientos. Si la prueba de Levene fallaba, se usaba el test T3 de Dunnett. Se usó t-student de muestras relacionadas para comprobar diferencias entre épocas de muestreo. La prueba de Pearson se usó para buscar correlaciones bivariadas entre los parámetros medidos y el contenido en N, P₂O₅, K₂O, CaO y MgO en el purín. Se usó regresión lineal (simple y multiple) y no lineal para buscar las ecuaciones que mejor predicen el contenido en kg·m⁻³ de N, P₂O₅, K₂O, CaO y MgO usando como variables independientes pH, EC, DM y RM. Se utilizó el valor de R² para evaluar el mejor modelo.

6.4. RESULTADOS

6.4.1. Composición de los purines

El pH medio de los purines analizados fue de 7.11 (Tabla 6.1) con poca variabilidad intra-grupo, siendo el Coeficiente de Variación (CV) inferior al 5%. Se encontraron diferencias entre los grupos de cría, siendo menor para Lechones (6,02) respecto de Madres (7,31) y Engorde (7,37). La materia seca (MS) media fue de 5,65%, presentando una gran variabilidad (0,41 a 16,97%). En la misma línea, también se encontraron valores de densidad desde 0,99 a 1,07 kg·m⁻³. La conductividad eléctrica (EC) se vio influenciada por el grupo de cría, siendo mayor en el grupo Engorde respecto de Madres. Se comprobó la posible influencia de la época del año (verano o invierno) en el valor de MS o CE. Sin embargo, el test t-student no mostró diferencias significativas para este factor.

El contenido en elementos altamente solubles como K, Mg y Na fue máximo en el grupo Engorde (6,87, 1,08 y 2,34 mg·kg⁻¹ respectivamente) y mínimo para el grupo Lechones (4,43, 0,60 y 1,37 mg·kg⁻¹ respectivamente) con valores medios para Madres (6,21, 0,80 y 2,11 mg·kg⁻¹ respectivamente). Del mismo modo, el contenido en Ca en los purines de Engorde y Madres fue significativamente mayor (2,23 y 2,21 mg·kg⁻¹) que en el grupo Lechones (1,15 mg·kg⁻¹). No se encontraron diferencias significativas entre grupos para la concentración de N ni P. Se observó gran variabilidad en la concentración de macronutrientes, especialmente P y K con CV superiores al 70%.

CAPÍTULO I: Riesgos del uso de purines porcinos: metales pesados, bacteriología y sobredosificación: Modelos fisicoquímicos para predecir el valor fertilizante

Tabla 6.1. Propiedades fisicoquímicas para cada grupo de cría.

	<u>Madres (n = 24)</u>				<u>Lechones (n = 24)</u>				<u>Engorde (n = 80)</u>				<u>Sin clasificar</u>	
	Media	Min	Max	SD	Media	Min	Max	SD	Media	Min	Max	SD	Media	SD
<i>Propiedades fisicoquímicas</i>														
pH	7,31b	6,88	7,62	0,20	6,02a	5,62	6,66	0,27	7,37b	6,35	8,41	0,36	7,11	0,61
CE (dS·m ⁻¹)	11,96a	4,30	20,66	4,31	13,8ab	4,25	22,80	5,79	16,82b	1,55	29,20	6,00	15,34	5,99
Densidad (kg·m ⁻³)	1,017a	1,007	1,037	0,009	1,021a	1,003	1,055	0,014	1,019a	0,990	1,070	0,013	1,019	0,012
MS (%)	4,19a	0,89	11,78	3,00	5,77a	1,11	14,35	3,51	6,07a	0,41	16,97	3,79	5,65	3,65
C (% m.s.)	37,49a	23,10	49,33	6,48	49,49b	39,50	57,91	5,87	37,04a	22,11	51,54	6,82	39,46	8,14
DBO ₅ (mg O ₂ ·L ⁻¹)	6963a	74	29872	6824	10790a	900	28728	6322	9067a	300	37499	9535	8996	8580
DQO (mg O ₂ ·L ⁻¹)	19545a	3723	79840	17 062	39335b	1080	99768	28511	23729a	2550	78528	17295	25870	20754
<i>Macronutrientes (% m.s.)</i>														
N	5,07a	2,99	15,56	2,39	5,24a	3,92	7,44	0,84	6,24a	3,01	14,31	2,17	5,83	2,09
P	3,11a	1,56	9,84	2,01	2,77a	0,36	11,21	2,17	3,73a	0,74	20,64	3,14	3,43	2,80
K	6,21ab	1,02	15,43	4,66	4,43a	0,60	11,52	3,14	6,87b	1,73	19,42	4,46	6,29	4,35
Ca	2,21b	0,70	4,21	0,79	1,15a	0,48	1,78	0,29	2,23b	0,66	5,31	0,94	2,02	0,93
Mg	0,80ab	0,15	1,78	0,44	0,60a	0,08	1,65	0,35	1,08b	0,07	2,33	0,62	0,94	0,58
Na	2,11ab	0,38	5,83	1,55	1,37a	0,09	2,88	0,77	2,34b	0,45	6,19	1,45	2,12	1,41
<i>Micronutrientes y metales pesados (mg·kg⁻¹ m.s.)</i>														
B	67,11a	11,71	460,1	90,01	75,40b	15,35	201,0	44,79	71,6ab	24,77	265,3	34,47	71,47	50,76
Fe	1801a	358,0	4099	1102	2111a	652,6	3223	773,4	1819a	340,2	4951	1083	1871	1035
Mn	443,2a	73,84	1006	238,5	574,0ab	290,2	1368	230,9	609,3b	92,56	1549	298,7	571,5	281,9
Cd	0,33a	0,06	0,63	0,15	0,37a	0,07	0,80	0,17	0,41a	0,07	1,38	0,21	0,39	0,19
Cu	121,1a	33,96	333,5	69,37	1029c	355,6	2128	446,6	320,6b	35,95	1316	190,9	416,0	390,9
Cr	10,11a	2,36	25,65	6,14	9,93a	4,28	19,11	4,43	8,79a	4,06	21,18	2,98	9,25	4,03
Hg	0,05a	0,00	0,35	0,09	0,02a	0,00	0,18	0,04	0,03a	0,00	0,20	0,04	0,03	0,05
Ni	8,16a	1,90	26,39	5,74	8,49a	2,35	17,74	4,85	9,09a	1,86	20,84	4,10	8,81	4,57
Pb	0,97b	0,00	3,99	0,94	1,22b	0,00	3,54	1,00	0,55a	0,00	1,95	0,44	0,75	0,73
Zn	847,7a	128,7	2030	490,0	4678b	1674	9352	2071	1231a	152,6	2689	530,2	1806	1713
<i>Bacteriología (Log CFU·mL⁻¹)</i>														
Aerobios mesófilos	7,31a	6,32	8,03	0,52	7,12a	5,36	8,73	1,00	6,92a	5,48	8,10	0,57	7,03	0,68
Coliformes totales	4,98b	3,68	6,27	0,70	4,84a	0,00	6,69	1,66	4,73a	3,07	7,09	0,76	4,80	0,98
Coliformes fecales	4,77a	3,63	6,05	0,67	3,78ab	0,00	5,69	1,85	3,64a	0,00	5,60	1,18	3,88	1,32
<i>E. coli</i>	4,61a	3,24	5,76	0,64	3,26b	0,00	5,42	1,93	3,38b	0,00	5,57	1,26	3,59	1,41
<i>Enterococcus</i> spp.	5,55a	4,51	6,90	0,67	5,80a	2,96	7,73	1,15	5,03a	2,96	6,98	0,74	5,27	0,88
<i>Salmonella</i> spp.	3,44ab	0,00	5,53	1,50	3,60b	0,00	6,07	1,89	1,91a	0,00	5,57	1,86	2,52	1,95
<i>Valor fertilizante (kg·m⁻³)</i>														
N	1,99a	0,47	4,93	1,33	3,07ab	0,46	6,31	1,78	3,75b	0,12	12,99	2,52	3,29	2,31
P ₂ O ₅	3,15a	0,32	10,85	3,09	3,40a	0,38	11,56	3,01	5,89a	0,11	46,80	7,60	4,91	6,39
K ₂ O	2,88a	0,14	15,96	3,45	2,43a	0,30	6,15	1,45	4,04a	0,27	21,30	3,38	3,52	3,18
CaO	1,45ab	0,09	6,51	1,41	0,94a	0,13	2,33	0,60	2,08b	0,08	9,03	1,79	1,75	1,62
MgO	0,65ab	0,02	2,31	0,63	0,58a	0,02	1,45	0,40	1,27b	0,01	6,15	1,20	1,03	1,05

CE, Conductividad Eléctrica; MS o m.s., Materia Seca; DBO, Demanda Biológica de Oxígeno; DQO, Demanda Química de Oxígeno. Letras distintas en la misma fila denotan diferencias significativas para $p \leq 0,05$.

En cuanto al valor fertilizante del purín, se observa una mayor concentración de N, CaO y MgO (kg·m⁻³) en los purines de Engorde. Aunque los valores de K₂O y P₂O₅ siguen esta misma tendencia, no se encontró un efecto significativo del grupo. El valor de P₂O₅

presentó la mayor variabilidad ($4,91 \pm 6,39 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), siendo también el macronutriente más abundante, seguido de K_2O , N, CaO y MgO ($3,52 \pm 3,18$, $3,29 \pm 2,31$, $1,75 \pm 1,62$ y $1,03 \pm 1,05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente).

En cuanto a la concentración de metales pesados destaca un contenido muy elevado de Cu y Zn. La concentración de estos metales es especialmente preocupante en el grupo de Lechones, que presenta los valores medios máximos (1029 y $4678 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de Cu y Zn respectivamente) respecto de Engorde ($320,6$ y $1231 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente) y Madres ($121,1$ y $847,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente). En cuanto a los demás metales, incluso los valores máximos encontrados están dentro de los límites fijados por la legislación europea (Reglamento (UE) 2019/1009).

6.4.2. Bacteriología

El grupo de bacterias con mayor presencia fue el de aerobios mesófilos con una media de $7,03 \text{ Log UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$ (Tabla 6.1). Para este grupo, no se encontraron diferencias entre fases de cría. Además, la variabilidad fue muy baja, tanto dentro de cada grupo como entre grupos. Igualmente, el grupo de coliformes totales reportaron niveles medios de $4,80 \text{ Log UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$, sin diferencias entre grupos. Al limitar el grupo de estudio a los coliformes fecales los niveles se reducen hasta $3,88 \text{ Log UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$, y se observan diferencias entre el grupo de Madres ($4,77\pm 0,67$) respecto de Engorde ($3,78\pm 1,85$) y Lechones ($3,64\pm 1,18$). Los niveles de *E. coli*, muestran resultados muy similares, de nuevo se observan niveles mayores para Madres ($4,61\pm 0,64 \text{ Log UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$) respecto de Lechones ($3,26\pm 1,93$) y Engorde ($3,38\pm 1,26$). A medida que se reduce el grupo de bacterias de estudio, los niveles disminuyen y la variabilidad aumenta. Los niveles de *Salmonella* spp. fueron diferentes entre el grupo de Lechones ($3,60\pm 1,89 \text{ Log UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$) y Engorde ($1,91\pm 1,86$), pero no con Madres ($3,44\pm 1,50$). *Salmonella* spp. estuvo por debajo del límite mínimo de detección ($100 \text{ UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$) en el 13, 17 y 44% de muestras para Madres, Lechones y Engorde respectivamente. Los niveles de *Enterococcus* spp. en las muestras no mostró un efecto significativo del grupo de cría, siendo los valores medios de $5,27\pm 0,88 \text{ Log UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$. Una prueba t-student se utilizó para buscar diferencias en los niveles de patógenos entre épocas de muestreo (primavera u otoño). La estación de muestreo solo mostró un efecto significativo sobre los niveles de *Enterococcus* spp. que fueron mayores en invierno ($5,43 \text{ Log UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$) que en verano ($5,11 \text{ Log UFC}\cdot\text{mL}^{-1}$).

6.4.3. Correlaciones

La correlación entre la concentración de nutrientes en el purín fresco ($\text{kg}\cdot\text{m}^3$) y MS o densidad fue significativa en todos los casos estudiados, con valores de correlación de Pearson (r) mayores para MS (Tabla 6.2). A su vez existe una correlación significativa entre MS y densidad ($r = 0,489$; $p < 0,001$; Tabla 6.3).

Tabla 6.2. Matriz de correlación de Pearson entre parámetros fácilmente medibles y el contenido en macronutrientes.

	N ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	P ₂ O ₅ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	K ₂ O ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	CaO ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	MgO ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
pH	-0,101	0,049	0,047	0,120	0,106
CE ($\text{dS}\cdot\text{m}^{-1}$)	-0,045	-0,156	0,147	-0,228**	-0,141
Densidad ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,502***	0,392***	0,229*	0,406***	0,428***
MS (%)	0,903***	0,630***	0,442***	0,829***	0,784***

CE, Conductividad Eléctrica; MS, Materia Seca; *, **, *** significación para $p<0,05$, $p<0,01$ y $p<0,001$, respectivamente.

El pH mostró correlaciones negativas con parámetros relacionados con la materia orgánica como el C, así como con metales como Cu, o Zn. Sin embargo, si analizamos las correlaciones grupo a grupo (véase 6.7) estas correlaciones no aparecen, excepto entre pH y C ($r = -0,518$; $p<0,001$); pH y DQO ($r = -0,223$; $p<0,05$) para el grupo Engorde. Esto implica que no existe correlación directa sino una causalidad común, probablemente debida a un efecto proporcional del factor grupo en estos parámetros.

La CE presentó una correlación baja, aunque significativa con elementos solubles como el N, K o Na ($r = 0,210$; $r = 0,242$ y $r = 0,268$; $p<0,05$; $p<0,01$ y $p<0,01$). La MS también mostró correlaciones negativas significativas para elementos solubles como K ($r = -0,387$; $p<0,001$) y Na ($r = -0,438$; $p<0,001$) y también densidad con K y Na ($r = -0,201$; $p<0,05$; $r = -0,220$; $p<0,05$).

Otras correlaciones que destacar son las que aparecen entre elementos como N y Na ($r = 0,293$); N y K ($r = 0,263$); Na y K ($r = 0,936$); Ca y Mg ($r = 0,699$). También se observaron correlaciones significativas entre los microelementos Mn, Cd, Cr y Zn. En cuanto a las bacterias, mostraron correlaciones positivas con elementos relacionados con la materia orgánica, por ejemplo, C y *Enterococcus* spp. ($r = 0,245$), DQO y coliformes totales ($r = 0,300$) y DQO y *Enterococcus* spp. ($r = 0,379$) así como correlaciones negativas con los niveles de CE ($r = -0,240$; $r = -0,265$; $r = -0,180$ para coliformes fecales, *E. coli* y *Enterococcus* spp.) y Hg ($r = -0,309$; $r = -0,286$; $r = -0,197$ para aerobios mesófilos, *Enterococcus* spp. y coliformes totales). A su vez, todos los grupos de bacterias mostraron correlaciones significativas, moderadas o altas entre si.

Tabla 6.3. Matriz de correlación de Pearson entre propiedades del purín.

	pH	CE	Densidad	MS	C	DBO ₅	DQO	N	P	K	Ca	Mg	Na	B	Fe	Mn
CE	0,152ns															
Densidad	-0,116ns	0,093ns														
MS	-0,147ns	-0,162ns	0,489***													
C	-0,661**	-0,106ns	0,109ns	0,270**												
DBO ₅	-0,080ns	0,002ns	0,079ns	-0,020ns	0,252**											
DQO	-0,347**	0,053ns	0,067ns	0,276**	0,509***	0,310***										
N	0,127ns	0,210*	-0,006ns	-0,074ns	-0,145ns	0,056ns	-0,114ns									
P	0,086ns	-0,079ns	0,112ns	0,140ns	0,082ns	0,199*	-0,077ns	0,027ns								
K	0,314***	0,242**	-0,220*	-0,438**	-0,616**	-0,098ns	-0,356**	0,263**	-0,051ns							
Ca	0,330***	-0,197*	0,031ns	0,390***	-0,062ns	-0,110ns	0,007ns	-0,034ns	0,256**	-0,386**						
Mg	0,173*	-0,016ns	0,134ns	0,379***	0,094ns	0,043ns	0,078ns	-0,083ns	0,307***	-0,508**	0,699***					
Na	0,336***	0,268**	-0,201*	-0,387**	-0,612**	-0,101ns	-0,359**	0,293***	-0,109ns	0,936***	-0,33***	-0,429**				
B	-0,061ns	0,133ns	-0,009ns	-0,132ns	-0,158ns	-0,154ns	-0,098ns	0,091ns	0,009ns	0,239**	-0,103ns	-0,025ns	0,208*			
Fe	-0,089ns	-0,161ns	0,206*	0,217*	0,107ns	0,162ns	-0,007ns	-0,106ns	0,231**	-0,45***	0,179*	0,306***	-0,487**	-0,296**		
Mn	-0,084ns	-0,119ns	0,076ns	0,430***	0,183*	-0,008ns	0,193*	-0,147ns	0,228**	-0,623**	0,62***	0,621***	-0,615**	-0,115ns	0,495***	
Cd	0,025ns	0,004ns	-0,052ns	0,186*	0,310***	0,124ns	0,366***	-0,093ns	-0,011ns	-0,508**	0,341***	0,476***	-0,453**	0,004ns	0,098ns	0,509***
Cu	-0,637**	-0,104ns	-0,002ns	0,062ns	0,542***	0,186*	0,440***	-0,101ns	-0,143ns	-0,374**	-0,248**	-0,037ns	-0,367**	0,047ns	0,165ns	0,258**
Cr	-0,079ns	-0,155ns	-0,020ns	0,133ns	0,056ns	-0,055ns	0,207*	-0,156ns	-0,212*	-0,4***	0,189*	0,255**	-0,337**	-0,049ns	0,237**	0,321***
Hg	0,042ns	-0,057ns	-0,156ns	-0,120ns	-0,036ns	-0,054ns	-0,107ns	-0,026ns	0,02ns	0,133ns	0,021ns	-0,036ns	0,079ns	0,430***	-0,04ns	-0,050ns
Ni	0,088ns	0,043ns	-0,063ns	-0,138ns	-0,261**	-0,230**	0,042ns	-0,031ns	-0,427**	0,108ns	-0,039ns	-0,042ns	0,155ns	0,250**	-0,208*	-0,004ns
Pb	-0,297**	-0,233**	0,035ns	-0,054ns	0,078ns	-0,151ns	-0,006ns	0,054ns	-0,358**	-0,191*	-0,107ns	-0,159ns	-0,191*	0,032ns	0,043ns	0,061ns
Zn	-0,681**	-0,081ns	0,050ns	0,075ns	0,578***	0,108ns	0,465***	-0,135ns	-0,158ns	-0,384**	-0,254**	-0,058ns	-0,367**	0,029ns	0,155ns	0,203*
Aerobios mesófilos	0,073ns	-0,115ns	-0,074ns	0,012ns	0,030ns	-0,132ns	0,266**	-0,166ns	-0,215*	-0,206*	0,038ns	0,04ns	-0,192*	-0,279**	0,105ns	0,112ns
Coliformes totales	0,039ns	-0,240**	0,076ns	-0,102ns	-0,050ns	0,057ns	0,066ns	-0,061ns	0,026ns	-0,001ns	-0,009ns	-0,097ns	-0,009ns	-0,180*	0,043ns	-0,085ns
Coliformes fecales	0,003ns	-0,120ns	-0,036ns	-0,007ns	0,064ns	0,155ns	0,300***	-0,149ns	-0,059ns	-0,141ns	0,022ns	-0,036ns	-0,154ns	-0,144ns	0,018ns	0,092ns
<i>E. coli</i>	0,157ns	-0,265**	0,063ns	-0,098ns	-0,101ns	0,052ns	-0,012ns	-0,043ns	0,037ns	-0,011ns	0,065ns	-0,005ns	0,012ns	-0,156ns	0,029ns	-0,074ns
<i>Enterococcus</i> spp.	-0,065ns	-0,180*	0,013ns	-0,006ns	0,171ns	0,245**	0,379***	-0,103ns	0,047ns	-0,174*	-0,054ns	-0,035ns	-0,177*	-0,291**	0,105ns	0,042ns
<i>Salmonella</i> spp.	-0,132ns	-0,123ns	-0,009ns	-0,025ns	0,119ns	0,164ns	0,149ns	-0,055ns	0,042ns	-0,109ns	-0,039ns	-0,044ns	-0,14ns	-0,116ns	0,144ns	0,042ns

CAPÍTULO I: Riesgos del uso de purines porcinos: metales pesados, bacteriología y sobredosisificación: Modelos fisicoquímicos para predecir el valor fertilizante

	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Aerobios mesófilos	Coliformes fecales	Coliformes totales	<i>E. coli</i>	<i>Enterococcus</i> spp.
CE												
Densidad												
MS												
C												
DBO ₅												
DQO												
N												
P												
K												
Ca												
Mg												
Na												
B												
Fe												
Mn												
Cd												
Cu	0,450***											
Cr	0,456***	0,348***										
Hg	-0,005ns	-0,109ns	-0,117ns									
Ni	0,187*	0,153ns	0,526***	-0,077ns								
Pb	0,079ns	0,287***	0,382***	-0,039ns	0,376***							
Zn	0,339***	0,919***	0,319***	-0,120ns	0,145ns	0,336***						
Aerobios mesófilos	0,076ns	0,087ns	0,245**	-0,309***	0,078ns	0,039ns	0,057ns					
Coliformes totales	-0,180*	-0,110ns	-0,037ns	-0,146ns	-0,079ns	-0,113ns	-0,087ns	0,501***				
Coliformes fecales	0,095ns	0,165ns	0,055ns	-0,197*	-0,019ns	-0,039ns	0,182*	0,576***	0,595***			
<i>E. coli</i>	-0,143ns	-0,205*	-0,007ns	-0,103ns	0,002ns	-0,121ns	-0,199*	0,473***	0,822***	0,514***		
<i>Enterococcus</i> spp.	0,115ns	0,225*	0,112ns	-0,286**	-0,115ns	-0,041ns	0,208*	0,640***	0,673***	0,705***	0,583***	
<i>Salmonella</i> spp.	0,028ns	0,167ns	0,080ns	-0,081ns	-0,171ns	0,011ns	0,188*	0,446***	0,522***	0,607***	0,411***	0,596***

CE, Conductividad Eléctrica; MS, Materia Seca; DBO, Demanda Biológica de Oxígeno; DQO, Demanda Química de Oxígeno; *, **, *** significación para $p<0,05$, $p<0,01$ y $p<0,001$, respectivamente; ns, no significativo.

Se utilizó análisis de componentes principales (PCA) para tratar de reducir el número de variables. La matriz factorial obtenida por PCA fue sometida a una rotación varimax, los datos resumidos se muestran en la Tabla 6.4. Tres PCA fueron seleccionados. El PCA₁ explicó el 20,2% de la varianza total; PCA₂ el 14,8% y el PCA₃ el 10,2%, consiguiendo una varianza total explicada del 45,1%. PCA₁ fue capaz de diferenciar el grupo Lechones (Figura 6.1) y resultó muy correlacionado positivamente con factores como el Cu, Zn, C, DQO y en negativo con el pH, Na, Ca o K (Figura 6.2; Tabla 6.4). El PCA₂ explicó el contenido en patógenos mientras que para el PCA₃ no se encontró una explicación clara, mostró relación positiva con el Ca, Mg, Mn, Cd y negativa con K y Na. El análisis no fue capaz de distinguir entre los grupos Madres y Engorde.

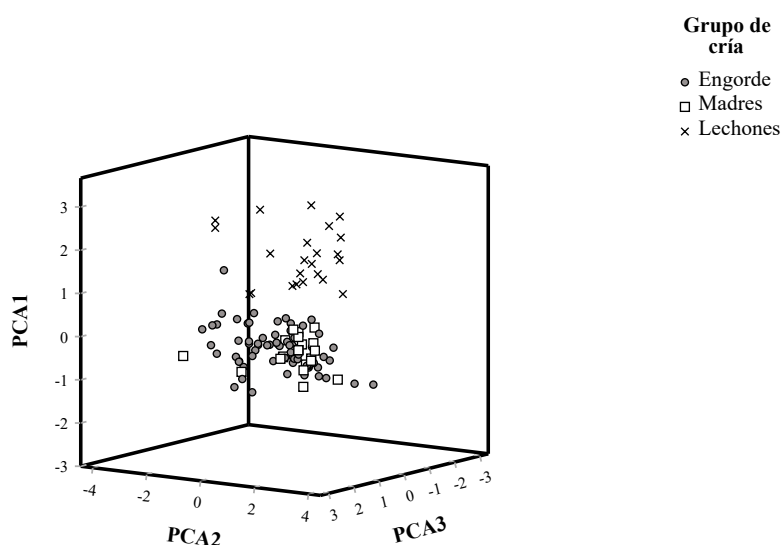


Figura 6.1. Score plot del análisis de componentes principales para los diferentes grupos de cría.

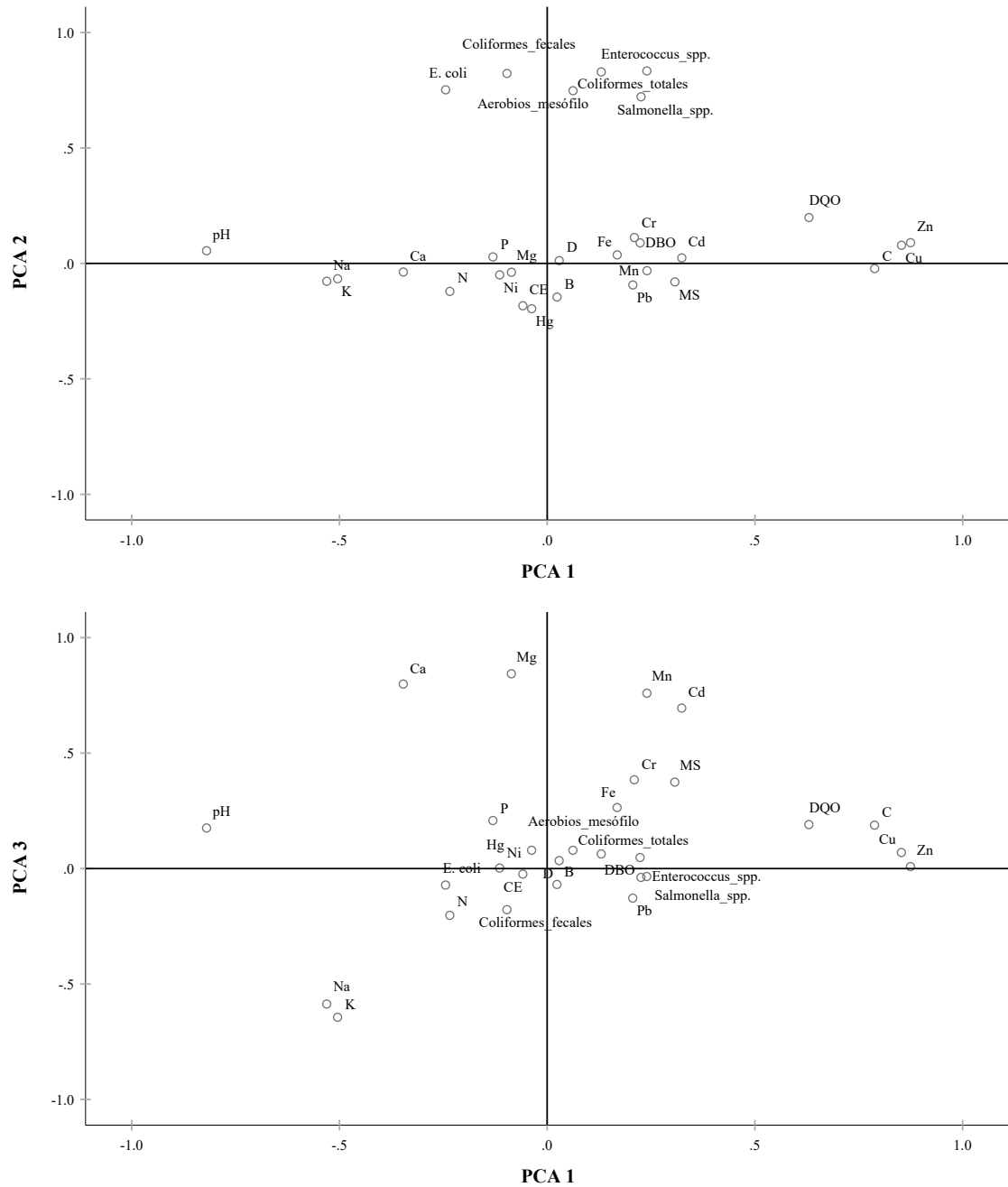


Figura 6.2. Loading plots para las diferentes variables en PCA1, PCA2 y PCA3. CE, Conductividad Eléctrica; D, Densidad; MS, Materia Seca; DBO, Demanda Biológica de Oxígeno; DQO, Demanda Química de Oxígeno

Tabla 6.4. Matriz de correlación de Pearson entre los componentes principales y las propiedades fisicoquímicas, composición y bacteriología del purín.

	PCA ₁	PCA ₂	PCA ₃
pH	-0,820***		0,176*
CE		-0,183*	
Densidad			
MS	0,307***		0,374***
C (m.s.)	0,788***		0,188*
DBO ₅	0,224**		
DQO	0,630***	0,199*	0,191*
N (m.s.)	-0,234**		-0,202*
P (m.s.)			0,208*
K (m.s.)	-0,504***		-0,644***
Ca (m.s.)	-0,346***		0,799***
Mg (m.s.)			0,844***
Na (m.s.)	-0,531**		-0,587***
B (m.s.)			
Fe (m.s.)	0,168*		0,264**
Mn (m.s.)	0,240**		0,759***
Cd (m.s.)	0,324***		0,695***
Cu (m.s.)	0,853***		
Cr (m.s.)	0,210*		0,385***
Hg (m.s.)		-0,196*	
Ni (m.s.)			
Pb (m.s.)	0,206*		
Zn (m.s.)	0,875***		
Aerobios mesófilos		0,748***	
Coliformes totales		0,822***	-0,178*
Coliformes fecales		0,829***	
<i>E. coli</i>	-0,244**	0,752***	
<i>Enterococcus</i> spp.	0,240**	0,833***	
<i>Salmonella</i> spp.	0,226**	0,721***	

CE, Conductividad Eléctrica; MS o m.s., Materia Seca, DBO, Demanda Biológica de Oxígeno; DQO, Demanda Química de Oxígeno; *, **, *** significación para $p < 0,05$, $p < 0,01$ y $p < 0,001$, respectivamente.

6.4.4. Ecuaciones de regresión

Como se puede ver en la Tabla 6.5, la variable predictora que más se repite en las ecuaciones de regresión obtenidas es MS. Tan solo densidad fue un mejor estimador del contenido en N en purines de Lechones y de N y P₂O₅ en Madres. Se consiguieron ecuaciones con bondades de ajuste elevadas, de hasta $R^2 = 0,889$. Algunos modelos mejoraron al introducir una segunda variable de predicción (pH o CE) pero solo

ligeramente. En general, la mejoría fue inferior a 0,05 unidades en R^2 excepto cuando CE se añadió a MS para predecir MgO en Lechones que incrementó R^2 en 0,143. Se observó que los modelos ajustados a cada grupo de cría, en general, presentaron una bondad de ajuste mejor que el modelo general sin agrupar. De media, el R^2 mejoró en 0,067 y 0,039 unidades al usar modelos ajustados a cada grupo respecto de un modelo general utilizando regresión lineal y no lineal respectivamente.

Los modelos de regresión no lineal, en la mayoría de los casos mostraron mejor bondad de ajuste utilizando el modelo potencial. Tan solo el modelo inverso fue escogido para predecir la concentración de N en el grupo Madres. En la mayoría de los casos estudiados, al utilizar un modelo no lineal, el ajuste de este, mejora (incremento medio de 0,095 unidades en R^2). Tan solo la predicción de K_2O y MgO para Madres y MgO para Engorde no mejoró la bondad de ajuste al utilizar el modelo no lineal. De nuevo el predictor MS fue el más utilizado. CE resultó el parámetro más adecuado para estimar K_2O en la mayoría de los casos.

En muestras sin clasificar, el N fue el macronutriente para el que se consiguió mejor ajuste ($R^2 = 0,845$; $R^2 = 0,870$ usando modelo lineal y potencial respectivamente), esto permitió predecir el valor fertilizante con un error medio inferior al 26% y 22% respectivamente. Usando solo un valor medio ($3,29 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3}$), el error medio es del 134%. El error medio de los valores estimados (muestras sin clasificar/agrupar) para P_2O_5 , K_2O , CaO y MgO fue de 66,2%, 69,4%, 69,4% y 116% usando regresión lineal y 50,6%, 66,2%, 38,0% y 77,0% usando regresión no lineal. Utilizando un valor medio el error fue mucho mayor, del 257%, 119%, 204%, 518% para P_2O_5 , K_2O , CaO y MgO, respectivamente.

Tabla 6.5. Ecuaciones de predicción lineales y no lineales para el contenido en N, P₂O₅, K₂O, CaO y MgO (kg·m⁻³).

Ecuaciones de regresión lineal	R ²	Ecuaciones de regresión no lineal	R ²
Madres			
N = 0,1031 + 0,4680 MS	0,799***	N = 85,8350 – (85,497 D ⁻¹)	0,419**
N = -81,4164 + 81,7870 D	0,419***		
P ₂ O ₅ = -0,2923 + 0,8220 MS	0,638***	P ₂ O ₅ = 0,5604 MS ^{1,1052}	0,726***
P ₂ O ₅ = -182,7394 + 182,2508 D	0,406**	P ₂ O ₅ = 60,6055 D ^{0,6687}	0,416**
K ₂ O = 0,2117 + 0,6375 MS	0,307**	K ₂ O = 0,7809 MS ^{0,6998}	0,245*
K ₂ O = -1,7656 + 0,7280 MS + 0,1336 CE	0,329*		
CaO = -0,1027 + 0,1808 MS	0,880***	CaO = 0,2127 MS ^{1,2697}	0,865***
MgO = -0,1761 + 0,2044 MS	0,860***	MgO = 0,0602 MS ^{1,5157}	0,748***
Lechones			
N = 0,2331 + 0,5016 MS	0,889***	N = 0,5017 MS ^{1,0337}	0,953***
N = -87,4663 + 88,6394 D	0,471**		
		P ₂ O ₅ = 0,0,7491 MS ^{0,7610}	0,368***
K ₂ O = -0,2395 + 0,1937 CE	0,600***	K ₂ O = 0,0687 CE ^{1,3276}	0,754***
CaO = 0,1371 + 0,1401 MS	0,681***	CaO = 0,1470 MS ^{1,0475}	0,866***
CaO = -0,1986 + 0,1244 MS + 0,0286 CE	0,716***		
MgO = 0,1092 + 0,085 MS	0,487***	MgO = 0,0507 MS ^{1,3219}	0,654***
MgO = -0,2531 + 0,0798 MS + 0,0276 CE	0,630***		
Engorde			
N = 0,1876 + 0,5944 MS	0,849***	N = 0,5781 MS ^{1,0292}	0,880***
P ₂ O ₅ = -1,3227 + 1,1809 MS	0,415***	P ₂ O ₅ = 0,4607 MS ^{1,2595}	0,741***
K ₂ O = 2,1038 + 0,2926 MS	0,209***	K ₂ O = 1,4206 MS ^{0,536}	0,420***
CaO = -1,0906 + 0,5669 MS	0,805***	CaO = 0,1917 MS ^{1,2681}	0,884***
CaO = -0,2214 + 0,5591 MS – 0,0473 CE	0,821***		
MgO = -0,3297 + 0,2621 MS	0,790***	MgO = 0,0616 MS ^{1,5157}	0,726***
Sin clasificar			
N = 0,0942 + 0,5708 MS	0,838***	N = 0,5488 MS ^{1,0213}	0,870***
N = -0,5184 + 0,5799 MS + 0,0365 CE	0,845***		
P ₂ O ₅ = -0,970 + 1,037 MS	0,396***	P ₂ O ₅ = 0,5050 MS ^{1,1645}	0,682***
K ₂ O = -0,093 + 0,270 MS + 0,118 CE	0,271***	K ₂ O = 1,1417 MS ^{0,5675}	0,307***
CaO = -0,6669 + 0,4406 MS	0,689***	CaO = 0,1882 MS ^{1,2181}	0,827***
CaO = -5,786 + 0,481 MS + 0,696 pH	0,713***		
MgO = -0,2653 + 0,2304 MS	0,659***	MgO = 0,0590 MS ^{1,4848}	0,715***
MgO = -2,391 + 0,233 DM + 0,295 pH	0,709***		

MS, Materia Seca (%); D, Densidad (kg·m⁻³); CE, Conductividad Eléctrica (dS·m⁻¹); *, **, *** significación para p<0,05, p<0,01 y p<0,001, respectivamente.

6.5. DISCUSIÓN

El pH medio de los purines analizados resultó menor en comparación con otros estudios (Antezana et al., 2016; Moral et al., 2005; Suresh y Choi, 2011). Esto puede deberse a un pH más ácido del agua de abastecimiento, 6,57±0,61 frente a valores entre 7,5 y 7,9 reportados por Moral et al. (2005), ya que el agua supone una parte importante del purín, algo que también sugiere Beccaccia et al. (2015). De hecho, se encontró una correlación significativa entre el pH del agua de abastecimiento y el pH del purín ($r = 0,357$; $p < 0,05$; datos no mostrados).

La CE mostro valores ligeramente menores y más acotados que los encontrados en la bibliografía (Antezana et al., 2016; Suresh y Choi, 2011; Yagüe et al., 2012). Además,

la CE fue significativamente mayor en el purín de Engorde. Esto concuerda con estudios previos y probablemente se deba a una mayor concentración de sales y proteína en la dieta (Moral et al., 2005). Otro factor influyente podría ser una menor dilución del purín ya que los animales desperdician menos agua (Mackay et al., 2016). En concordancia con este argumento, el purín de Engorde mostró el mayor contenido en MS, no obstante, la gran variabilidad de los datos hace que no se encuentren diferencias significativas entre grupos. El valor más alto de MS fue de 41 veces el más bajo, algo que ilustra la amplia variabilidad de este parámetro. Sin embargo, estudios previos muestran una variabilidad similar o incluso mayor, de hasta 60 veces (Antezana et al., 2016; Martínez-Suller et al., 2008; Suresh y Choi, 2011; Yagüe et al., 2012). Esta gran variabilidad en el contenido de agua implica gran variabilidad también en la concentración de nutrientes ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), por lo que, medir o estimar el contenido en MS será clave para conocer el valor fertilizante de cada purín.

Una posibilidad es utilizar densidad como un estimador de MS. Existe una correlación moderada, aunque significativa entre densidad y MS. La medida de densidad también mostró un rango mayor (0,990 a 1,070) en comparación con estudios previos donde el valor de densidad nunca superó $1,04 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Moral et al., 2005; Suresh et al., 2009; Suresh y Choi, 2011; Zhu et al., 2003).

En general, el contenido en macro y micronutrientes así como metales pesados está en línea con los valores encontrados por otros autores (Abubaker et al., 2015; Antezana et al., 2016; Möller y Stinner, 2009; Moral et al., 2005; Pantelopoulos y Aronsson, 2021). El contenido en P fue más alto de lo habitual. De los artículos consultados, tan solo Suresh y Choi (2011) reportan niveles de P mayores que los encontrados en este estudio. La concentración de N fue más baja de lo habitual mientras que K y Na son ligeramente más altos que los consultados en la bibliografía, aunque dentro de los mismos rangos.

Los purines de Lechones se diferenciaron en gran medida de los demás. El PCA₁ recopiló todas estas diferencias y consiguió explicar 1/5 de la variabilidad total y diferenciar este grupo de los demás. El purín de Lechones presentó valores de pH más ácidos, algo que puede ser debido a los elevados contenidos de ácidos grasos volátiles o bajos en N-NH_4 (Paul y Beauchamp, 1989). De hecho, Antezana et al., (2016) comprobaron que el contenido de ácidos grasos volátiles era mayor, así como una menor concentración de N-NH_4 en el purín de Lechones. El contenido en macronutrientes K, Ca y Mg fue significativamente menor en el grupo de Lechones, viéndose la misma tendencia en la concentración de P. Las dietas de cerdos en las primeras fases de crecimiento son ligeramente más ricas en minerales respecto a dietas de madres o engorde (NRC, 2012; Rostagno et al., 2017). Sin embargo, la eficiencia alimentaria en cerdos jóvenes es mucho mayor que en cerdos adultos (Creech et al., 2004; Fix et al., 2010). Así, la proporción de nutrientes asimilados aumenta y disminuye por tanto la cantidad de nutrientes excretados. La misma conclusión fue obtenida por Antezana et al., (2016). Se observaron diferencias en la concentración de Cu y Zn que fue máxima en purines de Lechones, superando en 3 veces el límite legal para abonos orgánicos marcado por la UE, 300 y $800 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectivamente (Reglamento (UE) 2019/1009). Un uso continuado de purines con alto contenido en estos elementos puede derivar en la acumulación de los mismos en el suelo, así como en las plantas que vegeten sobre él, con el consiguiente riesgo ambiental y para la salud animal y humana (Provolo et al., 2018; Tang et al., 2020). Los niveles son preocupantes, sin embargo, son muy similares a los encontrados en ensayos previos (Antezana et al., 2016; Moral et al., 2005; Pantelopoulos y Aronsson, 2021). Esto se debe a la adición de Cu y Zn en cantidades muy superiores a las necesidades de los animales ya que se ha comprobado que promueven el crecimiento y previenen la diarrea (Bonetti et al., 2021; Hill et al., 2001). En la fase de cebo, la suplementación de estos elementos

se reduce, siendo nula para las cerdas (Hill y Spears, 2000; Reese y Hill, 2010). Esto explica la diferencia de Cu y Zn en los purines de los distintos grupos.

Los demás metales pesados se encuentran en cantidades inferiores a los límites permitidos por la legislación, siendo los más predominantes $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Hg}$. Este gradiente así como las concentraciones encontradas no difieren de resultados previos (Antezana et al., 2016; Leclerc y Laurent, 2017; Tang et al., 2020).

Se estudiaron grupos de patógenos indicadores de contaminación fecal. Los niveles de estos grupos indicadores son elevados al compararlo con otros abonos orgánicos como digestatos o compost, por tratarse de purines frescos. A pesar de esto, las poblaciones encontradas en este estudio son similares a las halladas en otros purines crudos. *Salmonella* spp. presentó poblaciones similares a las esperadas, sin embargo, se observaron elevados casos positivos (66%) en relación a estudios previos (5 a 71%) (Caballero-Lajarán et al., 2015; Hutchison et al., 2004; Watabe et al., 2003). La legislación europea exige ausencia de *Salmonella* spp. en los abonos orgánicos y fija límites máximos de 3 Log UFC·mL⁻¹ para los niveles de *E. coli* y *Enterococcus* spp. (Reglamento (UE) 2019/1009). Tan solo una de las 124 muestras estudiadas cumplió los tres criterios. Por tanto, para usar el purín porcino como fertilizante orgánico de acuerdo con esta legislación, será necesario un proceso de higienización además del almacenamiento (Skowron et al., 2013). Si se usa purín fresco, es importante evitar el contacto directo con órganos comestibles (por ejemplo, usando tubos colgantes o inyección en la aplicación) y garantizar un periodo de seguridad que garanticen su consumo seguro (Nicholson et al., 2004).

Varios autores han comprobado que la supervivencia de bacterias en el purín decrece conforme aumenta la temperatura (Goss et al., 2013; Nicholson et al., 2005; Tian et al., 2021). Se observó influencia de la estación de muestreo sobre la población de *Enterococcus* spp., que menguó en la estación cálida, pero no sobre los demás grupos estudiados. La CE mostró una correlación negativa y significativa con coliformes fecales, *Enterococcus* spp. y *E. Coli*. Suresh et al. (2009) también encontraron una correlación negativa entre CE y *Salmonella* spp. en purines porcinos. Es sabido que la salinidad elevada afecta negativamente a la supervivencia de varios grupos de bacterias (Anderson et al., 2005; Bordalo et al., 2002). En la misma línea, elementos que se encuentran mayoritariamente disueltos en los purines, como K y Na (Masse et al., 2005), también mostraron correlaciones negativas con *Enterococcus* spp. o aerobios mesófilos. Existe una alta correlación entre todos los grupos de patógenos estudiados, por lo que utilizar más de un grupo como indicador de niveles de contaminación fecal tiene poca utilidad. De hecho, el PCA₂ consiguió agrupar todos los grupos de patógenos en una sola variable, explicando el 14,67% de la variabilidad.

La MS suele ser un buen predictor de la concentración de nutrientes ya que explica gran parte de la variabilidad debida al efecto dilución (Antezana et al., 2016). Sin embargo, es el predictor que más demora en ser medido ya que requiere de tiempo de espera durante el secado de la muestra. Por otra parte, su medida es simple y no requiere de equipos ni personal especializado lo que también supone una ventaja. Al usar MS como predictor, se obtuvieron ecuaciones de regresión con muy buenos ajustes para N y buenos ajustes para CaO y MgO. Las bondades de ajuste fueron similares a las encontradas en estudios anteriores (Martínez-Suller et al., 2008; Suresh y Choi, 2011). Sin embargo, la predicción del contenido total en P₂O₅ fue pobre, cuando generalmente es uno de los nutrientes que mejor se predicen ya que está muy correlacionado con el contenido en materia seca o la densidad (Moral et al., 2005; Suresh y Choi, 2011; Yagüe et al., 2012). Las ecuaciones de predicción de K₂O también mostraron un bajo nivel de ajuste al usar MS como predictor, no obstante, en los casos en que el predictor CE resultó significativo,

los modelos generados presentan buenas bondades de ajuste. Esto es debido a que la mayor parte del potasio está disuelto en el purín (Masse et al., 2005). Moral et al. (2005) o Yang et al. (2006) también utilizaron CE como mejor predictor de K_2O .

Como era de esperar utilizar un segundo predictor mejora el modelo, pero esta mejora es tan pequeña que probablemente no compense la adquisición de un segundo equipo ni la demora en medir una segunda variable. En la misma línea, Moral et al. (2005), Suresh y Choi (2011), o Yagüe et al. (2012) también reportan mejoras muy limitadas al incorporar un segundo predictor, con incrementos en R^2 de 0,025; 0,06 y 0,076 respectivamente.

La regresión no lineal ha sido poco utilizada en modelos de predicción del valor fertilizante. De hecho, tan solo Suresh et al. (2009) reporta ecuaciones de predicción potenciales o polinómicas con bondad de ajuste elevada. El utilizar este tipo de modelos en lugar de modelos lineales probablemente no implique una mayor dificultad para el agricultor ya que el proceso seguirá consistiendo en la medida y substitución de un valor en una ecuación simple. Esta puede ser una vía para mejorar el ajuste de modelos de predicción y disminuir el error de valores extremos.

Del mismo modo aplicar ecuaciones distintas a cada fase de cría puede mejorar el ajuste de los modelos sin implicar complicaciones al agricultor, ya que generalmente, cada granja solo tendrá una fase de cría. Martínez-Suller et al., (2008) también encontraron mejoras medias en R^2 de 0,115 unidades, confirmando, como es lógico, que ecuaciones adaptadas a cada fase de crecimiento predice mejor el valor fertilizante de cada purín ya que se integra/absorbe parte de la variabilidad debida a la dieta o la edad del animal.

6.6. CONCLUSIONES

El amplio rango de valores encontrados para MS provoca que la concentración de nutrientes por metro cúbico de purín sea muy variable. Los mejores modelos de estimación se consiguieron utilizando este parámetro. Se lograron modelos con bondad de ajuste elevada, especialmente para N, CaO y MgO. Tan solo CE fue mejor estimador de la concentración de K_2O . La estimación de la concentración de P_2O_5 fue menos precisa, sin embargo, implementar un modelo de estimación siempre redujo en gran medida el error respecto de un valor medio. Usar una termobalanza aplicando los modelos propuestos, puede resultar un método rápido y fiable para estimar la riqueza de un purín y adaptar la dosis de aplicación.

La composición del purín varía en función del grupo de cría (Madres, Lechones o Engorde) en parámetros como pH, CE, K, Ca o Mg. Utilizar ecuaciones adaptadas a cada grupo puede absorber parte de las diferencias observadas entre estos grupos, mejorando la estimación del valor fertilizante sin implicar un mayor esfuerzo o complicación para el agricultor. Ocurre lo mismo al emplear ecuaciones no lineales, frente a ecuaciones lineales. Por el contrario, la pequeña mejora en el ajuste debida al uso de un segundo predictor no justifica el perjuicio económico y temporal de adquirir un segundo equipo y realizar una segunda medida.

Los principales riesgos observados en la aplicación de purines son, además del posible desconocimiento de los nutrientes aplicados, una elevada concentración de Cu y Zn, así como la alta probabilidad de que contengan *Salmonella* spp.

6.7. ANEXO: MATERIAL SUPLEMENTARIO AL CAPÍTULO I

A continuación, se presentan las tablas de correlaciones de Pearson para propiedades de los purines clasificados según el grupo de cría: madres con lechones, lechones o engorde.

Tabla 6.6. Matriz de correlación de Pearson entre propiedades del purín de Madres con lechones

	pH	CE	Densidad	MS	C	DBO ₅	DQO	N	P	K	Ca	Mg	Na	B	Fe	Mn
CE	0,486*															
Densidad	-0,027ns	-0,18ns														
MS	-0,119ns	-0,472*	0,667**													
C	-0,028ns	0,01ns	0,152ns	0,047ns												
DBO ₅	-0,217ns	-0,242ns	0,068ns	-0,199ns	0,241ns											
DQO	0,152ns	0,023ns	0,411ns	0,163ns	0,558**	0,216ns										
N	-0,147ns	-0,058ns	-0,026ns	-0,257ns	-0,21ns	-0,052ns	-0,077ns									
P	0,303ns	0,074ns	0,276ns	0,07ns	0,029ns	0,017ns	-0,005ns	-0,197ns								
K	-0,188ns	0,272ns	-0,317ns	-0,193ns	-0,687***	-0,233ns	-0,425*	0,163ns	-0,311ns							
Ca	0,409*	-0,195ns	0,234ns	0,405*	0,189ns	-0,105ns	0,148ns	-0,047ns	0,369ns	-0,735***						
Mg	0,294ns	-0,312ns	0,291ns	0,39ns	0,232ns	0,101ns	0,134ns	-0,119ns	0,314ns	-0,753***	0,847***					
Na	-0,091ns	0,332ns	-0,291ns	-0,187ns	-0,63**	-0,219ns	-0,404*	0,105ns	-0,361ns	0,965***	-0,688***	-0,703***				
B	-0,362ns	0,097ns	-0,16ns	-0,186ns	-0,278ns	-0,142ns	-0,293ns	0,092ns	-0,096ns	0,301ns	-0,356ns	-0,289ns	0,177ns			
Fe	0,21ns	-0,256ns	0,394ns	0,271ns	0,018ns	0,105ns	0,118ns	-0,118ns	0,506*	-0,469*	0,517**	0,604**	-0,513**	-0,103ns		
Mn	0,307ns	-0,307ns	0,296ns	0,391ns	0,344ns	0,036ns	0,11ns	-0,194ns	0,384ns	-0,841***	0,885***	0,912***	-0,814***	-0,296ns	0,659***	
Cd	0,091ns	-0,441*	0,361ns	0,236ns	0,586**	0,177ns	0,362ns	-0,261ns	0,218ns	-0,858***	0,571**	0,669***	-0,826***	-0,377ns	0,476*	0,715***
Cu	0,079ns	-0,46*	0,223ns	0,234ns	0,432*	0,045ns	0,116ns	-0,109ns	0,083ns	-0,729***	0,539**	0,732***	-0,691***	-0,21ns	0,579**	0,777***
Cr	0,138ns	-0,459*	0,291ns	0,362ns	0,14ns	0,058ns	0,342ns	-0,047ns	-0,138ns	-0,526**	0,547**	0,536**	-0,518**	-0,093ns	0,419*	0,542**
Hg	0,046ns	0,009ns	-0,176ns	0,009ns	-0,067ns	-0,275ns	-0,319ns	-0,016ns	0,026ns	-0,037ns	0,052ns	0,199ns	-0,07ns	0,582**	0,236ns	0,233ns
Ni	-0,152ns	-0,118ns	0,068ns	-0,105ns	-0,17ns	0,273ns	0,036ns	0,203ns	-0,412*	0,04ns	-0,074ns	0,106ns	0,022ns	0,171ns	0,211ns	-0,009ns
Pb	-0,065ns	-0,061ns	-0,063ns	-0,293ns	-0,357ns	0,101ns	-0,068ns	0,747***	-0,451*	0,18ns	-0,12ns	-0,129ns	0,149ns	0,178ns	-0,188ns	-0,201ns
Zn	0,187ns	0,006ns	0,229ns	0,098ns	0,397ns	0,06ns	0,081ns	-0,188ns	0,039ns	-0,599**	0,523**	0,641**	-0,454*	-0,31ns	0,354ns	0,599**
Aerobios mesófilos	0,189ns	0,07ns	-0,034ns	-0,01ns	0,501*	-0,044ns	0,561**	-0,287ns	0,134ns	-0,444*	0,256ns	0,079ns	-0,448*	-0,277ns	-0,155ns	0,172ns
Coliformes totales	0,069ns	0,023ns	0,141ns	-0,088ns	0,289ns	0,274ns	0,281ns	-0,302ns	0,457*	-0,367ns	0,144ns	0,05ns	-0,375ns	-0,218ns	-0,151ns	0,087ns
Coliformes fecales	-0,092ns	-0,09ns	0,162ns	-0,11ns	0,301ns	0,401ns	0,434*	-0,296ns	0,264ns	-0,311ns	0,042ns	-0,084ns	-0,316ns	-0,142ns	-0,091ns	-0,045ns
<i>E. coli</i>	-0,052ns	-0,195ns	0,175ns	-0,069ns	0,375ns	0,399ns	0,467*	-0,31ns	0,322ns	-0,468*	0,195ns	0,14ns	-0,461*	-0,244ns	0,082ns	0,152ns
<i>Enterococcus</i> spp.	0,168ns	-0,055ns	0,06ns	-0,203ns	0,336ns	0,319ns	0,339ns	-0,163ns	0,46*	-0,464*	0,268ns	0,117ns	-0,449*	-0,401ns	-0,01ns	0,177ns
<i>Salmonella</i> spp.	0,161ns	-0,04ns	0,429*	0,293ns	0,135ns	0,16ns	0,275ns	-0,301ns	0,472*	-0,393ns	0,457*	0,318ns	-0,335ns	-0,236ns	0,103ns	0,278ns

CAPÍTULO I: Riesgos del uso de purines porcinos: metales pesados, bacteriología y sobredosificación: Modelos fisicoquímicos para predecir el valor fertilizante

	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Aerobios mesófilos	Coliformes fecales	Coliformes totales	<i>E. coli</i>	<i>Enterococcus</i> spp.
CE												
Densidad												
MS												
C												
DBO ₅												
DQO												
N												
P												
K												
Ca												
Mg												
Na												
B												
Fe												
Mn												
Cd												
Cu	0,787***											
Cr	0,616**	0,568**										
Hg	-0,078ns	0,355ns	-0,037ns									
Ni	0,037ns	0,195ns	0,539**	-0,087ns								
Pb	-0,278ns	-0,11ns	0,151ns	-0,023ns	0,466*							
Zn	0,611**	0,585**	0,298ns	0,069ns	0,09ns	-0,141ns						
Aerobios mesófilos	0,388ns	0,114ns	0,22ns	-0,386ns	-0,173ns	-0,231ns	0,052ns					
Coliformes totales	0,319ns	-0,093ns	-0,132ns	-0,424*	-0,433*	-0,223ns	0,031ns	0,673***				
Coliformes fecales	0,378ns	-0,123ns	0,169ns	-0,604**	-0,095ns	-0,202ns	0,013ns	0,643**	0,79***			
<i>E. coli</i>	0,561**	0,125ns	0,268ns	-0,522**	-0,061ns	-0,286ns	0,194ns	0,67***	0,738***	0,943***		
<i>Enterococcus</i> spp.	0,471*	0,033ns	0,107ns	-0,574**	-0,259ns	-0,156ns	0,142ns	0,688***	0,85***	0,868***	0,874***	
<i>Salmonella</i> spp.	0,339ns	-0,016ns	0,165ns	-0,367ns	-0,215ns	-0,252ns	0,237ns	0,454*	0,709***	0,631**	0,592**	0,626**

CE, Conductividad Eléctrica; MS, Materia Seca; DBO, Demanda Biológica de Oxígeno; DQO, Demanda Química de Oxígeno; *, **, *** significación para $p<0,05$, $p<0,01$ y $p<0,001$, respectivamente; ns, no significativo.

Tabla 6.7. Matriz de correlación de Pearson entre propiedades del purín de Lechones.

	pH	CE	Densidad	MS	C	DBO ₅	DQO	N	P	K	Ca	Mg	Na	B	Fe	Mn
CE	-0,446*															
Densidad	-0,541**	0,194ns														
MS	-0,342ns	-0,016ns	0,783***													
C	0,121ns	-0,033ns	0,135ns	0,315ns												
DBO ₅	-0,27ns	0,202ns	0,26ns	0,218ns	0,469*											
DQO	-0,209ns	0,431*	0,232ns	0,195ns	0,211ns	0,614**										
N	0,05ns	0,261ns	-0,185ns	-0,091ns	0,462*	0,044ns	0,156ns									
P	-0,294ns	0,372ns	-0,11ns	-0,205ns	-0,257ns	0,045ns	-0,092ns	0,167ns								
K	-0,076ns	0,575**	-0,322ns	-0,543**	-0,381ns	-0,212ns	-0,159ns	0,072ns	0,616**							
Ca	0,141ns	0,291ns	-0,121ns	-0,036ns	0,163ns	0,178ns	0,031ns	0,14ns	0,213ns	0,139ns						
Mg	-0,16ns	0,464*	0,007ns	-0,012ns	-0,111ns	0,019ns	0,153ns	0,44*	0,695***	0,323ns	0,437*					
Na	-0,156ns	0,644**	-0,335ns	-0,558**	-0,349ns	-0,287ns	-0,13ns	0,251ns	0,634**	0,937***	0,177ns	0,441*				
B	-0,27ns	0,542**	0,302ns	-0,135ns	-0,262ns	0,053ns	0,269ns	0,086ns	0,309ns	0,372ns	0,287ns	0,495*	0,446*			
Fe	0,061ns	-0,331ns	-0,261ns	0,016ns	-0,134ns	-0,048ns	-0,366ns	-0,18ns	0,201ns	-0,229ns	0,23ns	0,009ns	-0,206ns	-0,407*		
Mn	-0,113ns	0,099ns	-0,284ns	-0,419*	-0,519**	-0,076ns	0,05ns	-0,106ns	0,574**	0,367ns	-0,12ns	0,367ns	0,427*	0,426*	0,111ns	
Cd	0,159ns	-0,118ns	-0,106ns	-0,183ns	0,104ns	0,169ns	0,365ns	-0,059ns	-0,279ns	-0,354ns	0,103ns	-0,037ns	-0,245ns	0,277ns	-0,101ns	0,353ns
Cu	0,243ns	-0,17ns	-0,135ns	-0,152ns	-0,002ns	0,064ns	0,36ns	-0,084ns	-0,335ns	-0,428*	0,003ns	-0,048ns	-0,319ns	0,19ns	0,026ns	0,341ns
Cr	-0,005ns	-0,046ns	0,048ns	0,079ns	-0,427*	-0,273ns	0,125ns	-0,175ns	-0,208ns	-0,293ns	-0,017ns	0,065ns	-0,173ns	0,1ns	0,247ns	0,265ns
Hg	-0,088ns	0,114ns	-0,227ns	-0,311ns	-0,033ns	0,336ns	0,1ns	-0,161ns	0,182ns	0,392ns	0,028ns	-0,23ns	0,286ns	-0,014ns	-0,151ns	0,183ns
Ni	-0,091ns	0,071ns	0,097ns	-0,023ns	-0,483*	-0,424*	0,039ns	-0,159ns	-0,227ns	-0,069ns	-0,246ns	0,031ns	0,07ns	0,262ns	-0,063ns	0,301ns
Pb	0,013ns	-0,414*	0,239ns	0,137ns	-0,182ns	-0,468*	-0,315ns	-0,092ns	-0,435*	-0,289ns	-0,36ns	-0,398ns	-0,22ns	-0,156ns	-0,118ns	-0,178ns
Zn	0,128ns	-0,01ns	-0,017ns	0,047ns	0,082ns	0,009ns	0,448*	0,085ns	-0,34ns	-0,419*	0,113ns	0,028ns	-0,254ns	0,138ns	-0,052ns	0,166ns
Aerobios mesófilos	0,351ns	-0,19ns	-0,313ns	-0,251ns	-0,116ns	-0,235ns	0,13ns	-0,021ns	-0,418*	-0,212ns	-0,242ns	-0,09ns	-0,204ns	-0,141ns	-0,001ns	0,021ns
Coliformes totales	0,352ns	-0,186ns	-0,472*	-0,279ns	-0,234ns	-0,19ns	0,189ns	-0,085ns	-0,253ns	-0,052ns	-0,089ns	-0,045ns	-0,103ns	-0,114ns	-0,028ns	0,191ns
Coliformes fecales	0,132ns	-0,079ns	-0,462*	-0,412*	-0,011ns	0,129ns	0,209ns	0,135ns	-0,121ns	0,042ns	-0,398ns	-0,083ns	-0,028ns	-0,246ns	-0,084ns	0,126ns
<i>E. coli</i>	0,098ns	-0,18ns	-0,336ns	-0,376ns	-0,072ns	0,025ns	0,053ns	0,069ns	-0,111ns	0,046ns	-0,481*	-0,127ns	-0,035ns	-0,224ns	0,018ns	0,122ns
<i>Enterococcus</i> spp.	0,198ns	-0,083ns	-0,288ns	-0,193ns	0,075ns	0,156ns	0,408*	0,134ns	-0,184ns	-0,127ns	-0,201ns	0,032ns	-0,19ns	-0,1ns	-0,22ns	0,103ns
<i>Salmonella</i> spp.	0,158ns	-0,076ns	-0,491*	-0,403ns	-0,02ns	-0,012ns	0,2ns	0,126ns	-0,141ns	0,028ns	-0,268ns	-0,028ns	0,012ns	-0,209ns	-0,111ns	0,177ns

CAPÍTULO I: Riesgos del uso de purines porcinos: metales pesados, bacteriología y sobredosificación: Modelos fisicoquímicos para predecir el valor fertilizante

	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Aerobios mesófilos	Coliformes fecales	Coliformes totales	<i>E. coli</i>	<i>Enterococcus</i> spp.
CE												
Densidad												
MS												
C												
DBO ₅												
DQO												
N												
P												
K												
Ca												
Mg												
Na												
B												
Fe												
Mn												
Cd												
Cu	0,944***											
Cr	0,476*	0,647**										
Hg	-0,061ns	-0,185ns	-0,359ns									
Ni	0,322ns	0,477*	0,831***	-0,231ns								
Pb	0,043ns	0,07ns	0,398ns	-0,179ns	0,479*							
Zn	0,84***	0,863***	0,69***	-0,213ns	0,488*	0,221ns						
Aerobios mesófilos	0,323ns	0,458*	0,363ns	-0,518**	0,302ns	0,013ns	0,306ns					
Coliformes totales	0,391ns	0,444*	0,345ns	-0,316ns	0,158ns	-0,049ns	0,388ns	0,814***				
Coliformes fecales	0,164ns	0,212ns	-0,019ns	-0,041ns	-0,041ns	-0,246ns	0,022ns	0,683***	0,746***			
<i>E. coli</i>	0,066ns	0,142ns	0,005ns	-0,101ns	0,056ns	-0,075ns	-0,065ns	0,646**	0,594**	0,91***		
<i>Enterococcus</i> spp.	0,396ns	0,416*	0,145ns	-0,246ns	-0,014ns	-0,224ns	0,291ns	0,731***	0,843***	0,831***	0,681***	
<i>Salmonella</i> spp.	0,35ns	0,355ns	0,118ns	-0,175ns	0,044ns	-0,169ns	0,254ns	0,73***	0,853***	0,912***	0,786***	0,885***

CE, Conductividad Eléctrica; MS, Materia Seca; DBO, Demanda Biológica de Oxígeno; DQO, Demanda Química de Oxígeno; *, **, *** significación para $p<0,05$, $p<0,01$ y $p<0,001$, respectivamente; ns, no significativo.

Tabla 6.8. Matriz de correlación de Pearson entre propiedades del purín de Engorde.

	pH	CE	Densidad	MS	C	DBO ₅	DQO	N	P	K	Ca	Mg	Na	B	Fe	Mn
CE	0,129ns															
Densidad	-0,045ns	0,086ns														
MS	-0,32**	-0,247*	0,448***													
C	-0,518***	-0,043ns	0,075ns	0,436***												
DBO ₅	0,07ns	-0,023ns	0,026ns	-0,042ns	0,209ns											
DQO	-0,223*	-0,075ns	-0,141ns	0,247*	0,507***	0,232*										
N	0,026ns	0,182ns	0,01ns	-0,101ns	-0,091ns	0,079ns	-0,168ns									
P	-0,021ns	-0,253*	0,148ns	0,225*	0,298**	0,253*	-0,052ns	0,019ns								
K	0,405***	0,137ns	-0,183ns	-0,532***	-0,657***	-0,037ns	-0,377**	0,276*	-0,138ns							
Ca	-0,224*	-0,395***	0,062ns	0,415***	0,339**	-0,085ns	0,243*	-0,141ns	0,217ns	-0,565***						
Mg	-0,209ns	-0,187ns	0,153ns	0,437***	0,447***	0,056ns	0,207ns	-0,233*	0,228*	-0,719***	0,668***					
Na	0,342**	0,167ns	-0,169ns	-0,485***	-0,623***	-0,035ns	-0,376**	0,318**	-0,196ns	0,926***	-0,517***	-0,631***				
B	0,103ns	0,05ns	-0,073ns	-0,201ns	-0,221*	-0,278*	-0,267*	0,113ns	-0,012ns	0,227*	-0,008ns	0,006ns	0,261*			
Fe	-0,028ns	-0,108ns	0,298*	0,339**	0,094ns	0,192ns	0,012ns	-0,084ns	0,209ns	-0,463***	0,205ns	0,355**	-0,501***	-0,491***		
Mn	-0,251*	-0,255*	0,119ns	0,525***	0,36**	-0,035ns	0,273*	-0,225*	0,138ns	-0,796***	0,761***	0,625***	-0,776***	-0,219ns	0,541***	
Cd	-0,077ns	0,015ns	-0,121ns	0,204ns	0,458***	0,098ns	0,437***	-0,127ns	-0,024ns	-0,516***	0,363**	0,506***	-0,467***	0,127ns	0,057ns	0,478***
Cu	-0,131ns	-0,085ns	-0,1ns	0,169ns	0,337**	0,239*	0,329**	-0,09ns	-0,066ns	-0,45***	0,26*	0,398***	-0,403***	-0,053ns	0,173ns	0,412***
Cr	-0,06ns	-0,014ns	-0,183ns	0,114ns	0,094ns	-0,046ns	0,208ns	-0,189ns	-0,259*	-0,379**	0,214ns	0,366**	-0,282*	-0,062ns	0,144ns	0,368**
Hg	-0,106ns	-0,077ns	-0,132ns	-0,116ns	0,094ns	0,008ns	-0,009ns	0,026ns	-0,004ns	0,213ns	-0,075ns	-0,123ns	0,15ns	0,395***	-0,196ns	-0,202ns
Ni	0,227*	0,037ns	-0,186ns	-0,318**	-0,303**	-0,359**	0,064ns	-0,16ns	-0,537***	0,168ns	-0,046ns	-0,145ns	0,225*	0,355**	-0,422***	-0,113ns
Pb	-0,107ns	-0,048ns	-0,057ns	0,017ns	-0,032ns	-0,228*	0,113ns	-0,119ns	-0,352**	-0,283*	0,227*	0,122ns	-0,278*	-0,046ns	0,199ns	0,463***
Zn	-0,089ns	-0,027ns	-0,035ns	0,258*	0,432***	0,069ns	0,418***	-0,197ns	-0,083ns	-0,624***	0,423***	0,613***	-0,558***	-0,02ns	0,264*	0,612***
Aerobios mesófilos	-0,055ns	-0,117ns	0,052ns	0,097ns	0,037ns	-0,115ns	0,357**	-0,178ns	-0,239*	-0,171ns	-0,006ns	0,062ns	-0,163ns	-0,427***	0,23*	0,16ns
Coliformes totales	0,03ns	-0,131ns	0,192ns	0,061ns	0,077ns	0,258*	0,4***	-0,132ns	-0,099ns	-0,095ns	0,068ns	-0,033ns	-0,097ns	-0,152ns	0,085ns	0,069ns
Coliformes fecales	0,001ns	-0,256*	0,298*	0,041ns	-0,125ns	0,02ns	-0,04ns	0,032ns	0,049ns	0,075ns	-0,01ns	-0,078ns	0,081ns	-0,212ns	0,128ns	-0,085ns
<i>E. coli</i>	0,036ns	-0,267*	0,281*	0,051ns	-0,053ns	0,08ns	-0,001ns	0,032ns	0,049ns	0,028ns	0,01ns	-0,006ns	0,077ns	-0,116ns	0,061ns	-0,093ns
<i>Enterococcus</i> spp.	0,128ns	-0,179ns	0,172ns	0,092ns	0,04ns	0,285**	0,344**	-0,068ns	0,09ns	-0,051ns	-0,01ns	0,021ns	-0,037ns	-0,414***	0,236*	0,04ns
<i>Salmonella</i> spp.	0,025ns	-0,044ns	0,072ns	0,042ns	-0,013ns	0,21ns	0,038ns	0,082ns	0,064ns	0,002ns	0ns	0,008ns	-0,041ns	-0,041ns	0,191ns	0,027ns

CAPÍTULO I: Riesgos del uso de purines porcinos: metales pesados, bacteriología y sobredosificación: Modelos fisicoquímicos para predecir el valor fertilizante

	Cd	Cu	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn	Aerobios mesófilos	Coliformes fecales	Coliformes totales	<i>E. coli</i>	<i>Enterococcus</i> spp.
CE												
Densidad												
MS												
C												
DBO ₅												
DQO												
N												
P												
K												
Ca												
Mg												
Na												
B												
Fe												
Mn												
Cd												
Cu	0,791***											
Cr	0,534***	0,609***										
Hg	0,097ns	0,013ns	-0,178ns									
Ni	0,187ns	0,185ns	0,426***	0,002ns								
Pb	0,421***	0,457***	0,61***	-0,015ns	0,422***							
Zn	0,834***	0,738***	0,524***	-0,016ns	0,267*	0,439***						
Aerobios mesófilos	-0,052ns	0,039ns	0,217ns	-0,295**	0,074ns	0,249*	0,085ns					
Coliformes totales	-0,065ns	-0,06ns	-0,035ns	0ns	0,078ns	0,038ns	0,025ns	0,383***				
Coliformes fecales	-0,349**	-0,285*	-0,22*	-0,057ns	-0,067ns	-0,098ns	-0,203ns	0,366**	0,508***			
<i>E. coli</i>	-0,278*	-0,241*	-0,167ns	-0,094ns	0,019ns	-0,16ns	-0,149ns	0,337**	0,486***	0,754***		
<i>Enterococcus</i> spp.	-0,01ns	0,046ns	0,043ns	-0,202ns	-0,087ns	-0,015ns	-0,008ns	0,599***	0,559***	0,551***	0,538***	
<i>Salmonella</i> spp.	-0,05ns	-0,036ns	-0,046ns	0,068ns	-0,212ns	0,026ns	-0,063ns	0,355**	0,512***	0,347**	0,262*	0,431***

CE, Conductividad Eléctrica; MS, Materia Seca; DBO, Demanda Biológica de Oxígeno; DQO, Demanda Química de Oxígeno; *, **, *** significación para $p<0,05$, $p<0,01$ y $p<0,001$, respectivamente; ns, no significativo.

7. CAPÍTULO II: DIGESTIÓN ANAEROBIA Y MICROFILTRACIÓN DE LA FRACCIÓN LÍQUIDA DE PURINES PORCINOS. MINERALIZACIÓN DE N EN EL SUELO, EMISIONES DE C- CO₂ Y VALOR AGRONÓMICO DE LOS PRODUCTOS

Los resultados de este capítulo ya han sido publicados como:

Fernández-Labrada, M.^a, López-Mosquera, M.E.^b, López-Fabal, A.^a, (2023). Anaerobic Digestion and Microfiltration of the Liquid Fraction of Pig Slurry: N Mineralization, C-CO₂ Emissions and Agricultural Value of the Products. *Waste and Biomass Valorization*, 14, 1–15. <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01963-y>

^aDepartamento de Producción Vegetal y Proyectos de Ingeniería, Universidade de Santiago de Compostela, Escuela Politécnica Superior de Ingeniería, 27002, Lugo, Spain;

^bInstituto de Biodiversidad Agraria y Desarrollo Rural (IBADER), Universidade de Santiago de Compostela, 27002, Lugo, Spain;

7.1. RESUMEN

La concentración de granjas intensivas de cerdos en zonas específicas genera grandes cantidades de purines que es necesario gestionar y que pueden suponer un exceso de nutrientes para las producciones agrícolas de la zona. La digestión anaerobia permite el aprovechamiento energético, pero no reduce el contenido de nutrientes. Es necesario reducir la humedad de los purines para poder transportar de manera eficaz los nutrientes que contienen a zonas que lo demanden. La separación sólido-líquido y la microfiltración son técnicas económicamente más viables que el secado. Este estudio evaluó el tratamiento del purín en una planta piloto que consistió en la separación sólido-líquido, seguida de la digestión anaeróbica de la fracción líquida del purín (SLF) mientras que un módulo de membranas de microfiltración concentraba los sólidos en el digestor y retiraba la fracción líquida del digestato (DLF). La microfiltración permitió recircular los sólidos remanentes en la SLF concentrándolos en el digestor y separando la DLF, compuesta principalmente por agua (99%) y elementos disueltos, mayoritariamente C, N, K y Na. Tras la digestión y microfiltración el concentrado resultante presentó un contenido 7,2 veces mayor de materia seca que la fracción líquida del purín de entrada y niveles similares de N total, P, Ca y Mg, sin embargo, los niveles de N mineral, K o Na se redujeron al mineralizarse durante la digestión anaerobia y pasar en forma iónica al líquido. Se estudiaron las dinámicas de mineralización de N y C de todas las fracciones obtenidas. SLF se mineralizó rápidamente a una tasa constante, al ser la mayoría de su C

lábil. Por el contrario, los demás fertilizantes (purín, digestato y fracción concentrada del digestato) estaban compuestos mayoritariamente por C recalcitrante (>80%), mineralizándose el restante, de acuerdo con un modelo de dos fracciones. Así, se observaron menores emisiones de C-CO₂ al aplicar fertilizantes digeridos respecto de no digeridos. Igualmente, se vio como el purín y sus fracciones digeridas mineralizan el nitrógeno de manera similar, a tasas bajas y durante todo el ensayo. Por el contrario, todo el nitrógeno proveniente de la SLF estaba en forma mineral a los 30 días.

Keywords: modelización, agua regenerada, separación, digestato, carbono lábil, carbono recalcitrante.

7.2. INTRODUCCIÓN

La carne de cerdo se produce, en su mayoría, de manera intensiva, generando elevadas cantidades de purín, que es generalmente es usado como fertilizante orgánico (Varma et al., 2021; Yagüe y Quílez, 2010) aprovechando así su contenido en nutrientes y materia orgánica.

Para facilitar su manejo y abaratar el transporte y la aplicación, es posible hacer una separación de las fases sólida y líquida (Hjorth et al., 2010). Esta tecnología permite obtener dos fracciones con características agronómicas diferentes. En primer lugar, una fracción sólida en la que se concentran el carbono y la mayoría de los nutrientes en forma orgánica mientras se reduce el contenido de agua (Fangueiro et al., 2012b). Esto permite abaratar el transporte de nutrientes de zonas excedentarias de purines a zonas deficitarias en nutrientes (Lyons et al., 2021). Por otro lado, se obtiene una fracción líquida cuyo componente principal es agua pero que también aporta cantidades elevadas de elementos disueltos como N o K. Estas características mejoran la eficiencia de los nutrientes ya que se aportan directamente en formas asimilables por los cultivos y además al infiltrar rápidamente al suelo, se reducen las pérdidas de N a la atmosfera (Cavalli et al., 2017; Delin et al., 2012). Sin embargo, su elevado coste de transporte y aplicación, debido a la alta proporción de agua, puede limitar su empleo como fertilizante (Izmaylov et al., 2022).

Para valorizar esta fracción, un tratamiento viable es la digestión anaerobia que permite la obtención de biogás, generando como co-producto un digestato, con características agronómicas modificadas. Durante la digestión anaeróbica las fracciones más lábiles de la materia orgánica son transformadas en CO₂ y CH₄. Esto provoca un incremento en la estabilidad biológica del digestato, reduciéndose el contenido en C total y de materia seca. Durante el proceso, parte del N es mineralizado, acumulándose como N-NH₄⁺ y reduciéndose la relación C/N (Insam et al., 2015; Nkoa, 2014; Shao et al., 2019; Tambone et al., 2009; Wang et al., 2022). Usar solo la fracción líquida tiene la ventaja de reducir los tiempos de retención hidráulicos y los problemas operacionales, aumentando el rendimiento de producción de biogás (Rico et al., 2012, 2011; Woraruthai et al., 2022). Además, la digestión anaerobia presenta una serie de ventajas añadidas como la reducción de olores (Varel et al., 2012), patógenos (Insam et al., 2015) y emisiones de gases de efecto invernadero (Hou et al., 2017). Sin embargo, el digestato resultante sigue siendo en su mayoría agua.

Una opción para concentrar los nutrientes contenidos en el digestato es el uso de membranas, siendo la microfiltración la tecnología más recomendada ya que logra retener gran parte de los nutrientes, con menos obturaciones, mayor capacidad de trabajo y menor costo operacional (Lu et al., 2016; Zielińska y Mikucka, 2019). Con el uso de la microfiltración se han obtenido reducciones de un 76 a 89% de la DBO, 12 a 38,5% del N total, 44,6 a 75% del P total o en un 37% los sólidos totales (Waeger et al., 2010;

Zielińska y Mikucka, 2019). De este modo se obtiene un efluente concentrado en nutrientes y un agua residual que puede tener un nuevo uso como agua de riego, agua industrial (para refrigeración, control de polvo, etc.) o uso urbano (riego de jardines, lavado de calles, etc.) (BIO by Deloitte, 2015).

Se ha comprobado que la recirculación de la fracción sólida del digestato mejora la eficiencia del proceso de digestión anaerobia (Kovalev et al., 2021; Sibiyi et al., 2015). Sin embargo, hasta donde nosotros sabemos, las implicaciones de este proceso en las propiedades del digestato no se han estudiado. Tanto en el proceso de separación como durante la digestión anaerobia se producen modificaciones en las cantidades totales de C y N, la relación C/N o la distribución química de estos elementos lo que modifica su dinámica en el suelo y su comportamiento como fertilizante (Fangueiro et al., 2010a; Gómez-Muñoz et al., 2016; Möller, 2015). Aportes de grandes cantidades de C fácilmente degradable, inducen el incremento exponencial de la actividad microbiana. La relación C/N del fertilizante condicionará la mineralización o inmovilización de N durante el crecimiento microbiano (Cavalli et al., 2017).

El objetivo de este trabajo fue conocer las modificaciones en la composición y las propiedades que condicionan el uso como fertilizante de la fracción líquida del purín y los productos resultantes de su digestión anaerobia y microfiltración. También estudiamos y modelizamos las dinámicas de mineralización de C y N en el suelo. Además, se ha caracterizado la fracción líquida del digestato como agua regenerada, en concreto para su uso como agua de riego.

7.3. METODOLOGÍA

7.3.1. Planta de tratamiento del purín

En el estudio se usó una planta piloto de digestión anaerobia, situada en Cospeito, Lugo (Galicia, noroeste de España). Como singularidad, la planta solo trató la fracción líquida del purín, que durante y tras su digestión fue concentrada mediante un módulo de membranas. Dicha planta constaba de un depósito de almacenamiento de purín, seguido de un separador sólido-líquido de tamiz rotativo de luz 1 mm y un digestor anaerobio de 4,5 m³ de capacidad con agitador y resistencias para mantener una temperatura constante. A la salida de éste se situaba un módulo de microfiltración de membranas a base de un polímero sintético (tamaño de poro 0,1 µm; 6,25 m² de superficie; -15 a -35 kPa de presión transmembrana) (TAGA MBR07). La microfiltración se llevó a cabo en secuencias de 10 minutos de trabajo y 3 de descanso. Durante los ciclos de descanso, un sistema difusor de microburbujas usaba biogás para crear una corriente de aire que limpiaba la superficie de las membranas. Tras los módulos de microfiltración, dos depósitos recogían las dos fracciones resultantes de la microfiltración.

7.3.2. Tratamiento del purín y fracciones obtenidas

Se utilizó un purín de porcino proveniente de una granja convencional de cebo próxima. Según era necesario para alimentar el digestor, el purín (S) era sometido a la separación sólido-líquido y a continuación la fracción líquida (SLF) era introducida en el digestor anaerobio a un ritmo medio de 0,15 a 0,40 m³·día⁻¹, donde se mantuvo en rango mesófilo (37°C) con un tiempo de retención hidráulico de entre 10 y 20 días. De manera intermitente, varias veces al día, parte del digestato (D) contenido en el digestor era derivado al módulo de membranas para su microfiltración. Como resultado de ésta se obtenía una fracción líquida del digestato (DLF) que se vertía a un tanque de almacenamiento; y una fracción concentrada (DCF) que se recirculaba parcialmente al digestor para alimentar continuamente una carga orgánica, como demanda química de

oxígeno, de 2 a 4 kg·m⁻³. Si la carga orgánica era adecuada, la DCF era enviada al tanque de almacenamiento.

7.3.3. Caracterización de las fracciones

Una vez que la planta estaba funcionando a régimen normal se llevaron a cabo muestreos de las diferentes fracciones a lo largo de 4 semanas. Se hizo un solo muestreo de purín (S) en el tanque de almacenamiento, por ser siempre el mismo y homogéneo. Una vez por semana se tomó muestra de la fracción líquida del purín (SLF), del digestato (D) y de su fracción concentrada (DCF), para lo cual se colocaron llaves de paso con derivaciones en las conducciones por donde circulaban. Por su parte la fracción líquida del digestato (DLF) se muestreó dos veces por semana.

7.3.3.1. Análisis de DLF

Directamente en las muestras frescas se midió (a) pH y conductividad eléctrica mediante potenciómetro; (b) turbidez con turbidímetro (Dr. LANGE LTP4); (c) NO₃⁻ y NH₄⁺ por potenciometría usando electrodos selectivos; (d) sólidos en suspensión mediante filtración al vacío a través de un filtro de microfibras de vidrio de 0,45 µm; (e) los sólidos totales mediante evaporación a 105 °C; (f) C y N en autoanalizador simultáneo por combustión (LECO Mod.Truspec.); (g) P, K, Ca, Mg, Na, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, As, B, Co, Mn, Mo, Se y V mediante espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). Con estos datos se calculó la Relación de Absorción de Sodio (SAR) como:

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{\frac{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}{2}}} \quad [Na^+], [Ca^{2+}], [Mg^{2+}] = \text{mmol}_{(+)} L^{-1}$$

7.3.3.2. Análisis de S, SLF, D y DCF

La muestra fresca se utilizó para medir pH, conductividad eléctrica y materia seca tal y como se describió. Una alícuota de cada muestra se congeló, liofilizó y molió a < 1 mm para medir C y N mediante autoanalizador LECO; N-NO₃⁻ y N-NH₄⁺ mediante electrodos selectivos en una resuspensión 1:25 (p/p) en H₂O tras rehidratación con etanol y P, K, Ca, Mg, Na, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb y Zn por ICP-MS tras digestión asistida por microondas en ácido nítrico (USEPA, 2007).

7.3.4. Ensayos de incubación

Para estudiar las dinámicas de mineralización del C y el N tras la aplicación al suelo éste se tomó de los primeros 20 cm de profundidad de una parcela de cultivo extensivo de la misma zona. Previo a las incubaciones se secó al aire y se tamizó a 2 mm. Sus características generales fueron: Textura USDA franco-arenosa; pH_(1:2,5 H₂O): 6,34; conductividad eléctrica (1:5 H₂O): 0,121 dS·m⁻¹; materia orgánica: 5,40%; N total: 0,247%; N-NO₃⁻: 21,3 mg·kg⁻¹; N-NH₄⁺: 16,8 mg·kg⁻¹; P Olsen: 32,6 mg·kg⁻¹. El contenido en cationes extraídos con NH₄Cl 1N y analizados en ICP-OES fue de 7,65, 1,53, 0,13, 1,09 y 0,05 cmol₍₊₎·kg⁻¹ de Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, y Al³⁺ respectivamente. Para evitar el incremento inicial de la actividad microbiana debido a las condiciones favorables de humedad y temperatura, todo el suelo fue previamente hidratado e incubado, sin fertilizar durante 2 semanas.

Para cuantificar la mineralización del nitrógeno se incubó un peso equivalente a 600 g de suelo seco al que se le añadió una cantidad proporcional de cada uno de los fertilizantes (Tabla 7.1) en cajas de plástico herméticas de 1 L que eran aireadas como mínimo semanalmente. En cada muestreo se tomaron 25 g de suelo fresco al que se le

añadieron 75 mL de KCl 2M y tras agitar durante una hora se filtró por papel de filtro Whatman nº42. En este extracto se determinó la concentración de amonio mediante el método colorimétrico del azul de indofenol (Keeney y Nelson, 1982), y de nitratos por colorimetría tras reducción a nitrito con sulfato de hidrazina (Sawicki y Scaringelli, 1971).

Para medir mineralización de C se incubó un peso de suelo hidratado equivalente a 50 gramos de suelo seco al que se le aportó la cantidad proporcional de cada fertilizante (Tabla 7.1). El suelo fue incubado en envases herméticos donde además del recipiente con el suelo se dispuso un vial con solución alcalina (NaOH 1N) para atrapar el CO₂ liberado y otro con agua para evitar la desecación del suelo. En cada muestreo el vial de NaOH fue valorado con HCl 0,5 N tras precipitación de los carbonatos con BaCl₂ (Zibilske, 1994) y reemplazado.

Tabla 7.1. Cantidades de materia fresca, materia seca, agua, N y C aportados al suelo con cada producto en los ensayos de incubación.

	S	SLF	D	DCF
MF (g·kg ⁻¹ suelo)	46,64	111,1	96,87	117,2
MS (g·kg ⁻¹ suelo)	2,85	0,13	2,13	6,20
H ₂ O (mL·kg ⁻¹ suelo)	67,17	0,00	16,22	0,00
N mineral* (mg·kg ⁻¹ suelo)	60,15	2,53	69,68	59,66
N total (mg kg ⁻¹ suelo)	157,0	4,13	107,6	229,3
C (mg kg ⁻¹ suelo)	1457	41,8	798,2	2557

S, purín. SLF, fracción líquida del purín. D, digestato. DCF, fracción concentrada del digestato. MF, materia fresca. MS, materia seca. *:Suma de N-NH₄⁺ y N-NO₃⁻.

En ambas incubaciones se usó la misma dosis de cada fertilizante. Se aplicó una cantidad equivalente a aproximadamente 60 mg de N mineral·kg⁻¹ suelo seco, completando con agua hasta el 60% de capacidad de campo. La fracción SLF no pudo aportar la dosis equivalente de N ya que, debido a su alto contenido en agua, ello implicaría superar el límite del 60% de capacidad de campo.

Ambas incubaciones se hicieron de manera simultánea en la misma cámara, a 25±2°C durante 16 semanas. Los muestreos se hicieron simultáneamente con una frecuencia variable los días 2, 6, 10, 14, 21, 28, 35, 42, 56, 70, 91 y 112. Cada tratamiento, así como el control (suelo sin fertilizar) tuvo cuatro repeticiones.

7.3.5. Modelización de las curvas de mineralización

Los resultados de los experimentos de mineralización de C y N se ajustaron a los siguientes modelos:

(I) Modelo cinético de primer orden de única fracción propuesto por Stanford y Smith (1972), basado en las siguientes ecuaciones:

$$Ni_t = Ni_0 + N_0 \times [1 - e^{(-k \times t)}]$$

donde Ni_t es la cantidad de N inorgánico en el tiempo t, Ni₀ es la cantidad inicial de N inorgánico, N₀ es el N potencialmente mineralizable, k es la constante de mineralización (días⁻¹) y t el tiempo (días).

$$Ci_t = C_0 \times [1 - e^{(-k \times t)}]$$

donde Ci_t es la cantidad de C liberado en el tiempo t , C_0 es el C potencialmente mineralizable, k es la constante de mineralización (días^{-1}) y t el tiempo (días).

(II) Modelo cinético de primer orden de dos fracciones propuesto por Molina et al. (1980), basado en las siguientes ecuaciones:

$$Ni_t = Ni_0 + N_1 \times [1 - e^{(-k_1 \times t)}] + N_2 \times [1 - e^{(-k_2 \times t)}]$$

donde Ni_t es la cantidad de N inorgánico en el tiempo t ; Ni_0 es la cantidad inicial de N inorgánico; N_1 y N_2 son las cantidades de cada una de las dos fracciones de N potencialmente mineralizable; k_1 y k_2 son las constantes de mineralización para N_1 y N_2 , respectivamente (días^{-1}); y t es tiempo (días).

$$Ci_t = C_1 \times [1 - e^{(-k_1 \times t)}] + C_2 \times [1 - e^{(-k_2 \times t)}]$$

donde Ci_t es la cantidad de C liberado en el tiempo t ; C_1 y C_2 son las cantidades de cada una de las dos fracciones de C potencialmente mineralizable; k_1 y k_2 son sus respectivas constantes de mineralización (días^{-1}); y t es el tiempo (días).

Los resultados modelados se usaron para estimar el N mineralizable y las fracciones de carbono (mineralizable y recalcitrante).

7.3.6. Tratamiento estadístico

El análisis estadístico de los datos se llevó a cabo usando el software SPSS Statistics v25 de IBM Corp. (Armonk, NY, USA). La normalidad de los datos se comprobó con la prueba de Shapiro-Wilk. Si esta fallaba, los datos eran transformados hasta lograr una distribución normal. La homocedasticidad se comprobó usando la prueba de Levene. Tras un análisis de varianza (ANOVA), las diferencias entre tratamientos para el nivel de significación $p < 0,05$ se comprobaron usando la prueba HSD de Tukey o T3 Dunnet si las variables no cumplían el criterio de homocedasticidad.

Para medir el efecto de cada tratamiento aplicado en la planta de digestión se calculó la tasa de variación de la concentración de los distintos elementos y la materia seca como:

$$\text{Tasa de variación} = \frac{\text{concentracion despues (p/p)} - \text{concentracion antes (p/p)}}{\text{concentracion antes (p/p)}}$$

Para la modelización de las dinámicas de mineralización del C y el N se escogió entre los dos modelos aquel que mejor se ajustara a los resultados obtenidos con todos los tratamientos.

Las diferencias significativas entre las curvas se evaluaron ajustando los resultados de cada tratamiento individualmente (modelo completo) y todos en combinación o en pares (modelos reducidos). El modelo completo se comparó con los modelos reducidos a través de una prueba F:

$$F = \frac{(SSE_r - SSE_f)/(df_r - df_f)}{(SSE_r - df_f)}$$

Donde SSE_r y SSE_f son las sumas de los cuadrados del modelo reducido y completo, respectivamente, y df_r y df_f son los grados de libertad correspondientes. Un modelo

reducido se consideró inaplicable y se asumió, como resultado, que las diferencias entre tratamientos eran significativas cuando su diferencia con el modelo completo conducía a un valor de F superior al asociado con $p < 0,001$.

7.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.4.1. Caracterización de las fracciones

7.4.1.1. Fracción líquida del purín (SLF)

Durante la separación sólido-líquido, en el tamiz rotativo quedaron retenidas aquellas partículas superiores a 1 mm, viéndose eficazmente reducido el contenido en materia seca en un 78% (Tabla 7.2). El porcentaje de reducción fue más eficaz que el obtenido en estudios previos (Sommer et al., 2015), especialmente sabiendo que el purín (S) de partida ya tenía un contenido en materia seca relativamente bajo (Antezana et al., 2016). Igualmente es sabido que el rango del valor de eficacia es muy amplio (11 a 87%) existiendo gran variabilidad (Hjorth et al., 2010).

Tabla 7.2. Propiedades generales del purín de partida y las fracciones obtenidas de su procesamiento.

	<i>S</i>	<i>SLF</i>		<i>D</i>		<i>DCF</i>		
		Media	SD	Media	SD	Media	SD	
pH	7,04	7,84 ± 0,51	b	7,75 ± 0,25	ab	7,61 ± 0,17	a	
CE (dS·m ⁻¹)	18,54	8,24 ± 0,87	a	12,95 ± 0,51	c	11,85 ± 0,63	b	
MS (g·kg ⁻¹)	35,55	7,86 ± 1,43	a	19,90 ± 4,36	b	56,92 ± 9,43	c	
C (g·kg ⁻¹ m.s.)	321,52	331,43 ± 109,23	ab	378,11 ± 6,32	a	410,93 ± 3,78	b	
N (g·kg ⁻¹ m.s.)	85,28	41,62 ± 7,99	a	43,82 ± 9,30	a	36,25 ± 4,44	a	
C/N	3,77	7,96 ± 1,67	a	8,63 ± 1,94	a	11,34 ± 1,58	a	
N-NO ₃ ⁻ (g·kg ⁻¹ m.s.)	n.a.	16,26 ± 5,35	b	14,31 ± 14,31	b	4,82 ± 1,90	a	
N-NH ₄ ⁺ (g·kg ⁻¹ m.s.)	n.a.	18,93 ± 4,86	b	13,14 ± 13,14	b	6,14 ± 0,71	a	
P (g·kg ⁻¹ m.s.)	8,56	6,56 ± 2,77	ab	7,51 ± 0,32	a	8,66 ± 0,50	b	
K (g·kg ⁻¹ m.s.)	127,27	110,52 ± 13,11	c	60,48 ± 5,21	b	26,58 ± 4,11	a	
Ca (g·kg ⁻¹ m.s.)	36,85	24,69 ± 10,89	a	30,01 ± 1,32	a	27,71 ± 1,96	a	
Mg (g·kg ⁻¹ m.s.)	8,46	7,34 ± 2,62	ab	8,83 ± 0,32	b	7,82 ± 0,30	a	
Na (g·kg ⁻¹ m.s.)	33,15	28,83 ± 3,10	c	13,75 ± 1,28	b	5,96 ± 1,17	a	

S, purín; *SLF*, fracción líquida del purín; *D*, digestato; *DCF*, fracción concentrada del digestato; *CE*, conductividad eléctrica; *MS* o *m.s.*, materia seca, *SD*, desviación estandar, *n.a.*, no analizado. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas para $p < 0,05$.

La separación sólido-líquida ha sido estudiada como un método eficaz para derivar a la fracción sólida gran parte de la materia seca, N y P del purín (Deng et al., 2014; Vadas, 2006). En este caso el contenido de N en la fracción líquida del purín (SLF) se ha visto claramente reducido en un 51%, provocando que la relación C/N se duplique, ya que el contenido de C prácticamente no se vio modificado. Esto se debe a que una parte importante del N total y principalmente el N orgánico del purín porcino está contenido en las partículas de mayor tamaño (Fangueiro et al., 2010a), lo que se evidencia en que el 85 % del N de la SLF es inorgánico. A pesar de que también se observaron tendencias a la

reducción en el contenido de P con la remoción de la fracción sólida, estas no son claras debidas a la variabilidad de los resultados. En lo relativo al contenido en K, Ca, Mg y Na, no se observaron grandes diferencias entre el purín y su fracción líquida, por lo que se debe suponer que la mayoría de estos elementos permanece en la fracción líquida, algo esperable ya que estos elementos están mayoritariamente presentes en formas solubles y ligados a partículas de 0,45-50 μm (Masse et al., 2005).

7.4.1.2. Digestato (D)

Durante el proceso de digestión parte de la materia orgánica es mineralizada a compuestos más simples y metano (Seadi et al., 2008). Como consecuencia habitualmente se observan incrementos de la proporción de nutrientes en formas solubles y reducciones en los niveles de carbono en el digestato (Möller y Müller, 2012). No obstante, en este caso se observan tendencias contrarias, con reducciones en los niveles de N-NO_3^- , N-NH_4^+ , K y Na, en un 12, 31, 45 y 52% respectivamente mientras la materia seca se incrementa en un 153% (Tabla 7.2). Esto seguramente se deba a que continuamente el digestato (D) era filtrado en el módulo de membranas, recirculándose parte de su fracción concentrada (DCF) mientras que la fracción líquida del digestato (DLF) era retirada junto con sales disueltas, produciéndose un efecto lavado. Por el contrario, se observa en la concentración de Ca o Mg, incrementos en torno al 20%. Estos elementos no están mayoritariamente en solución sino ligados a partículas entre 0,45 a 50 μm (Masse et al., 2005) por lo que no atraviesan el módulo de membranas, permaneciendo en el efluente concentrado y siendo devueltos al digestor, sufriendo por ello un proceso de concentración.

Igualmente cabría esperar reducciones en los niveles de C debidas a la formación de CH_4 y CO_2 (Sarkar et al., 2018). No obstante, el efecto de la recirculación provoca que todo el carbono ligado a partículas de mayor tamaño sea reincorporado al digestor, mientras que otros elementos solubles son lavados, produciéndose un incremento relativo de C en un 14%. De este modo, a pesar de los bajos niveles de materia orgánica de la SLF, en el digestor se consigue mantener una carga orgánica adecuada, retirando el exceso de agua y sales solubles e incrementando el tiempo de permanencia de productos lignocelulósicos cuya hidrólisis es más lenta (Varnero Moreno, 2011).

7.4.1.3. Fracción concentrada del Digestato (DCF)

La microfiltración del D consigue concentrar gran parte de la materia seca en su fracción concentrada (DCF), que contiene 2,86 veces más sólidos que D y 7,24 veces más que la SLF de partida (Tabla 7.2). El P, localizado mayoritariamente en la fracción sólida (Deng et al., 2014), también es concentrado, incrementándose significativamente en un 15%.

Durante el proceso de microfiltración, como ya se ha señalado, se produce un efecto lavado de sales que se derivan a la DLF. Esto es observable a término general en la reducción de la conductividad eléctrica del DCF respecto de D. Entre las sales que reducen su concentración se encuentran las de N, mermando los niveles de nitratos y amonios en un 66 y 53%. Esto implica una ligera reducción del contenido de N total, que no resultó significativa, y sobre todo la reducción a la mitad de la fracción inorgánica del N (del 63 % al 30 %), lo que será decisivo en su potencial como fertilizante. Igualmente se redujeron los niveles de K y Na, que irían mayoritariamente a la DLF, puesto que estos elementos están presentes en más de un 90% disueltos o ligados a partículas < 0,45 μm (Masse et al., 2005).

En la misma línea, Waeger et al. (2010), observaron reducciones de amonio de un 60% (p/p) al tiempo que se incrementan los niveles de C y P (69 y 60% respectivamente) al concentrar digestato mediante microfiltración. Chiumenti et al. (2013) obtienen resultados similares al filtrar por una membrana de 0,1 μm la fracción líquida de digestato, reportando reducciones en los niveles de elementos solubles, N-NH₄⁺ y K de un 13 y 19% (p/p) respectivamente; de igual manera consiguen retener el P en la fracción sólida aumentando en un 68%. Las reducciones más acusadas de elementos solubles (K y N-NH₄⁺), así como una menor capacidad de retención de P podrían deberse al efecto de la recirculación que permitiría que parte de los elementos retenidos en formas orgánicas o intercambiables pasen a formas solubles. En este caso la recirculación de la DCF tuvo que ser intensa para mantener la carga orgánica del digestor (más alta que la de la SLF con que se alimentaba) mientras que, si se trata el purín sin separar, no es necesaria o lo es en mucha menor medida. Por lo tanto, mediante el proceso combinado de digestión-microfiltración, se supera la principal desventaja de digerir la fracción líquida; una baja carga orgánica que implica una menor producción de biogás por unidad de volumen (Rico et al., 2011). Además, se mantienen las principales ventajas de utilizar únicamente la fracción líquida; menor tiempo de retención hidráulica (Rico et al., 2012), mayor producción de biogás por unidad de materia seca (Rico et al., 2012; Woraruthai et al., 2022) y menos problemas de bombeo, mezcla u obstrucción (Rico et al., 2012; Wen et al., 2007).

Se esperaba que los elementos ligados a partículas de mayor tamaño (Ca, Mg) fuesen devueltos al digestor por lo que las concentraciones del efluente (DCF) serían muy semejantes a las del influente (D). Efectivamente esto ocurrió con el contenido en Ca que se mantuvo bastante estable; sin embargo, la concentración de Mg se redujo significativamente en un 10%.

Se observa que, a pesar de haber retirado la fracción sólida del purín al inicio del proceso, las características del DCF obtenido tienen ciertas semejanzas con el S de partida. Así, los niveles de Ca, Mg y P son similares, la materia seca se incrementa en un 60% y los contenidos en C aumentan un 28%. Contrariamente resultan mermados los niveles de macronutrientes como el N (57%) o K (80%) que son lavados a la DFL. Debido a estos cambios, la relación C/N se modifica, pasando de 3,77 en el purín a 11,34 en el DCF, lo que condicionará las dinámicas del C y el N en el suelo (Tamele et al., 2020; Tampere et al., 2015; Yan et al., 2021). Igualmente, los equilibrios de nutrientes se ven alterados; así el balance N/K se duplica al pasar de 0,67 en el purín a 1,36 en DCF, con el consiguiente efecto en su comportamiento como fertilizante (Tampere et al., 2015). Por lo tanto, la relación N/K no sería tan adecuada para algunos cultivos demandantes de K como la patata (relación N/K 0,6) (Mazetti Fernandes et al., 2017) o la caña de azúcar (relación N/K 0,5) (Leite et al., 2016). Sin embargo, podría usarse en cultivos demandantes de N como el maíz (relación N/K 1) (Ciampitti y Vyn, 2014) o raigrás (relación N:K 0,8) (Santos et al., 2018) y en aplicaciones en cobertera donde se busca aportar principalmente nitrógeno.

7.4.1.4. Fracción líquida del digestato (DLF)

La microfiltración en el módulo de membranas resultó ser un método eficaz para extraer el agua del D, y es que el 99% de la DLF es agua (Tabla 7.3). Dicha eficacia también es observable en los niveles de sólidos en suspensión, que representaron solo el 3% de los totales. Aun así, los niveles de sólidos en suspensión superan en gran medida todas las recomendaciones, pudiendo dar lugar a obturaciones en los sistemas de riego.

Tabla 7.3. Media, desviación estándar (SD), valor máximo y mínimo para las propiedades de la fracción líquida del digestato (DLF) y valores máximos recomendados por organismos internacionales o exigidos por distintas normativas nacionales para riego con aguas regeneradas.

	Media	SD	Max.	Min.	WHO, 2006	USEPA, 2012	España	Portugal	Italia
Turbidez (NTU)	99	88	207	0,67			10 ¹	5 ^{1.4}	
ST (mg·L ⁻¹)	6424	667	7099	5386					
SS (mg·L ⁻¹)	199	166	411	31	100	30	20 ¹ / 35 ²	10 ¹ / 35 ^{2.4}	10
pH	7,56	0,16	7,86	7,41	6,5-8,0	6,5-9,0		6,5-8,4 ³	6,0-9,5
CE (dS·m ⁻¹)	12,5	1,2	13,8	10,6	3		3 ^{1.2}	1 ³	3
C total (mg·L ⁻¹)	4168	143	4372	3943					
N total (mg·L ⁻¹)	1027	98,4	1120	859	30			15 ^{4.5}	15
N-NO ₃ ⁻ (mg·L ⁻¹)	104,2	39,4	174,8	61,0				50 ³	
N-NH ₄ ⁺ (mg·L ⁻¹)	957,7	251,0	1260,8	644,4				10 ^{4.5}	2,58
P (mg·L ⁻¹)	6,63	1,18	7,75	4,34				5 ^{4.5}	2
K (mg·L ⁻¹)	1596,0	192,9	1747,9	1232,2					
Ca (mg·L ⁻¹)	48,7	10,8	66,9	37,6					
Mg (mg·L ⁻¹)	0,117	0,01	0,132	0,101					
Na (mg·L ⁻¹)	442,5	39,6	495,7	380,6					
SAR [(meq·L ⁻¹) ^{1/2}]	17,7	2,8	20,3	13,7	f (CE)		6 ^{1.2}		
B (µg·L ⁻¹)	988	60	1089	938		750	500 ^{1.2}	300 ³	1000
As (µg·L ⁻¹)	57	6	63	46	100	100	100 ^{1.2}	100 ³	20
Cd (µg·L ⁻¹)	0	0	1	0	10	10	10 ^{1.2}	10 ³	5
Co (µg·L ⁻¹)	30	9	37	13	50	50	50 ^{1.2}	50 ³	50
Cr (µg·L ⁻¹)	17	3	19	11	100	100	100 ^{1.2}	100 ³	100
Cu (µg·L ⁻¹)	16	13	39	7	200	200	200 ^{1.2}	200 ³	1000
Mn (µg·L ⁻¹)	6	3	13	4	200	200	200 ^{1.2}	200 ³	200
Mo (µg·L ⁻¹)	12	13	40	6	10	10	10 ^{1.2}	5 ³	
Ni (µg·L ⁻¹)	110	11	123	92	200	200	200 ^{1.2}	500 ³	200
Se (µg·L ⁻¹)	17	6	24	10	20	20	20 ^{1.2}	20 ³	10
V (µg·L ⁻¹)	10	1	11	7	100	100	100 ^{1.2}	100 ³	100

ST, sólidos totales; SS, sólidos en suspensión; WHO, Organización Mundial de la Salud; USEPA, Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos; España, límite máximo marcado por el Real Decreto 1620/2007, ¹: Riego de cultivos con agua en contacto con alimentos para consumo humano en fresco, ²: Riego de cultivos que serán industrialmente procesados o no destinados a consumo humano; Portugal, ³: Valor Máximo Recomendado (VRM) de acuerdo con el Decreto-Lei n° 236/1998 para uso de aguas de riego, ⁴: límite máximo para reutilización de aguas residuales como aguas de riego de acuerdo con el Decreto-Lei n° 119/2019, ⁵: Parámetro facultativo; Italia, límite máximo de acuerdo con el Decreto Ministeriale n°185/2003; f(CE), en función de la conductividad eléctrica.

La mayoría de los elementos que atravesaron la membrana lo hicieron como solutos, provocando que la conductividad eléctrica de la solución fuese elevada. El análisis elemental reveló que estos solutos son mayoritariamente C (57%), K (22%), N (14%), principalmente en forma de amonio (93% del N total) y Na (6%). Experiencias previas microfiltrando digestatos o purines revelan comportamientos similares (Gienau et al., 2018; Waeger et al., 2010). Altos niveles de Na y bajos de Ca y Mg implicaron una relación de adsorción de sodio (SAR) muy elevada que supone un riesgo para la estructura de los suelos regados. En casos previos de microfiltración el permeado arrastró grandes

cantidades de sales monovalentes disueltas como Na, N-NH₄⁺ o K lo que provocó conductividades eléctricas elevadas de hasta 19 dS·m⁻¹ (Chiumenti et al., 2013) y SAR extremas de 86 (meq·L⁻¹)^{1/2} (Fernandes et al., 2020).

Debido a este arrastre de sales la DLF tiene cantidades notables de elementos nutritivos como N y K pero bajos niveles de P. Los resultados son consistentes con la literatura consultada. Para aprovechar estos nutrientes, la DLF podría utilizarse como agua regenerada para fertirriego. Experiencias previas han comprobado esta posibilidad en pasto, o diluido para cultivo hidropónico (Liedl et al., 2006, 2004) obteniendo producciones similares o superiores respecto de fertilización mineral. En algunos cultivos o técnicas de cultivo es necesario suplementar algunos macronutrientes como P o Mg (Liedl et al., 2006; Liu et al., 2011).

En el marco legislativo la DLF se encuadraría como un agua regenerada, que podría tener diferentes destinos, entre ellos el uso agrícola para riego. Varios países regulan este uso, fijando unos requisitos mínimos, entre otros, sus propiedades fisicoquímicas. De manera general, la DLF superaría estos límites en cuanto a sólidos en suspensión, conductividad eléctrica, N-NO₃⁻, N total y SAR, siendo estos dos últimos los más limitantes (Tabla 7.3). Como ya se ha mencionado, diluir la DLF es una opción viable ya estudiada, pudiendo servir también para llegar a cumplir los estándares normativos. En este caso, con un factor de dilución 1:35 se cumpliría con la normativa de aguas regeneradas de la mayoría de los países. Otra opción es usar osmosis inversa, capaz de retener más del 95% del Na, K y N-NH₄⁺ (Zhang et al., 2020).

Respecto del contenido de metales pesados y microelementos, donde la normativa internacional es más homogénea, solo se superan ligeramente los límites en el contenido en B y Mo, que no dejan de ser micronutrientes para las plantas, pudiendo corregirse con una simple dilución 1:1.

7.4.1.5. Metales pesados

En general, la distribución de los metales pesados en los purines o digestatos es mayoritariamente en forma sólida, unidos a la parte orgánica, precipitados con carbonatos, ligados a óxidos de Fe y Mn o en fracciones residuales (Olatuyi et al., 2014). Posiblemente por este motivo, al retirar la fracción sólida del purín se observa una reducción en el contenido general de metales respecto del purín de partida. De manera contraria, al retirar posteriormente la DLF y concentrar en los sólidos en el D y el DCF, los niveles de metales se incrementan respecto de la SLF (Tabla 7.4). Aun así, los niveles de todos los metales se mantuvieron por debajo del límite marcado en la UE por el Reglamento (UE) 2019/1009 en todas las fracciones estudiadas. Se observó que a pesar de los diferentes tratamientos en el proceso, el DCF obtenido finalmente presenta niveles similares a los del S de partida, siendo a su vez semejantes a los valores medios de purines de granjas porcinas intensivas (Antezana et al., 2016) a excepción del Zn, que resulta muy inferior a la media, posiblemente motivado por una menor adición en la dieta. Es sabido que niveles altos de Cu y Zn es algo común en purines de origen porcino ya que estos elementos son suplementados en la alimentación (Popovic y Jensen, 2012). Debido a estas elevadas concentraciones se puede producir la acumulación de Zn y Cu en el suelo con el uso continuado de purines o digestatos porcinos (Drescher et al., 2021; Shakoore et al., 2022; Tang et al., 2020).

Tabla 7.4. Contenido en metales pesados en el purín de partida y sus fracciones obtenidas durante el procesamiento.

	S	SLF		D		DCF		Límite UE	Límite España
Cr (mg·kg ⁻¹ m.s.)	7,91	3,61 ± 0,95	a	6,08 ± 0,45	a	12,39 ± 1,46	a	–	250
Ni (mg·kg ⁻¹ m.s.)	10,60	6,42 ± 0,72	a	6,51 ± 0,26	a	7,70 ± 0,21	a	50	90
Cu (mg·kg ⁻¹ m.s.)	187,85	115,68 ± 8,31	a	202,66 ± 8,93	b	228,50 ± 28,18	b	300	300
Zn (mg·kg ⁻¹ m.s.)	606,88	433,23 ± 104,99	a	462,08 ± 19,05	a	517,63 ± 57,63	a	800	500
Cd (mg·kg ⁻¹ m.s.)	0,44	0,28 ± 0,11	a	0,22 ± 0,01	a	0,23 ± 0,04	a	1,5	2
Hg (mg·kg ⁻¹ m.s.)	0,31	0,17 ± 0,15	a	0,21 ± 0,11	a	0,22 ± 0,13	a	1	1,5
Pb (mg·kg ⁻¹ m.s.)	5,41	1,28 ± 1,01	a	1,96 ± 0,09	a	2,44 ± 0,26	a	120	150

S, purín; SLF, fracción líquida del purín; D, digestato; DCF, fracción concentrada del digestato; Límite UE, valor máximo permitido por el Reglamento (UE) 2019/1009; Límite España, límite máximo permitido según el Real Decreto 506/2013 para fertilizantes orgánicos tipo B; m.s., materia seca. Letras distintas en la misma fila indican diferencias significativas para $p < 0,05$.

Aunque se observaron modificaciones en la concentración de metales pesados durante el proceso, la importancia relativa de cada elemento se mantuvo constante como: Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd>Hg siendo concordante con datos previos de purines porcinos o sus digestatos (Antezana et al., 2016; Leclerc y Laurent, 2017; Tang et al., 2020).

7.4.2. Mineralización de C

En todos los tratamientos, los valores de C mineralizado fueron superiores al suelo control, por ello, se trataron los datos una vez restado el C proveniente de la mineralización del propio suelo control, es decir los datos de mineralización neta. Una vez obtenida la curva de C mineralizado neto acumulado se modelizó la misma de acuerdo con los modelos de una o dos fracciones (Tabla 7.5). Se observó que la curva modelizada de SLF se adecuaba tan bien a un modelo de una fracción como al modelo de dos fracciones, por lo que se elige el modelo más simple. Esto implica que el carbono mineralizable está presente en forma lábil, mineralizándose rápidamente a una tasa constante de 0,13 días⁻¹. Por el contrario, S, D y DCF se adecuaron mejor a un modelo de dos fracciones, es decir, que la materia orgánica está constituida por dos fracciones diferentes, con tasas de mineralización distintas. Así, existe una fracción lábil que representa el 68, 84 y 65% del C mineralizable total en el S, D y DCF respectivamente que se mineraliza a tasas altas (0,838, 1,335 y 1,175 días⁻¹ respectivamente), habiéndose agotado en menos de 48h. El carbono mineralizable restante está ligado a una fracción más resistente de la degradación y por tanto con tasas de mineralización más bajas (<0,1 días⁻¹).

Al final del ensayo (día 112) la cantidad total de C mineralizado fue de 32, 116, 215 y 246 mg de C-CO₂·kg suelo⁻¹ en el caso de la SLF, D, DCF y S respectivamente. En estos resultados tiene gran influencia la cantidad total de C aplicado en cada caso, que no fue igual en todos los tratamientos ya que en la medida de lo posible se igualaron los aportes de N mineral.

Tabla 7.5. Valores característicos de las ecuaciones modeladas para una o dos fracciones de carbono y nitrógeno en el purín y sus fracciones obtenidas

$Ci_t = C_0 \times [1 - e^{(-k \times t)}]$						
	C_0		K	R		
S	231,84		0,376	0,978		
SLF	30,56		0,130	0,989		
D	111,80		0,845	0,994		
DCF	202,83		0,450	0,976		
$Ci_t = C_1 \times [1 - e^{(-k_1 \times t)}] + C_2 \times [1 - e^{(-k_2 \times t)}]$						
	C_1	k_1	C_2	k_2	R	
S	165,67	0,838	79,062	0,062	0,999	d
SLF	15,26	0,130	15,263	0,130	0,989	a
D	95,69	1,335	18,745	0,088	1,000	b
DCF	138,64	1,175	74,135	0,078	0,999	c
$Ni_t = Ni_0 + N_0 \times [1 - e^{(-k \times t)}]$						
	Ni_0		N_0	K	R	
S	80,35		90,04	0,015	0,822	b
SLF	4,91		7,02	0,175	0,707	a
D	129,37		73,99	0,019	0,754	b
DCF	131,62		104,23	0,020	0,892	b
$Ni_t = Ni_0 + N_1 \times [1 - e^{(-k_1 \times t)}] + N_2 \times [1 - e^{(-k_2 \times t)}]$						
	Ni_0	N_1	k_1	N_2	k_2	R
S	80,35	41,26	0,015	48,78	0,015	0,822
SLF	4,91	3,51	0,175	3,51	0,175	0,707
D	129,37	20,69	0,019	53,29	0,019	0,754
DCF	131,62	0	2,314	104,23	0,020	0,892

S, purín; SLF, fracción líquida del purín; D, digestato; DCF, fracción concentrada del digestato. Letras distintas en la misma columna indican diferencias significativas para $p \leq 0,001$.

Para comprender mejor los resultados se muestran los datos de C mineralizado neto en término porcentual respecto al C total aplicado (Figura 7.1). Así, de nuevo se observa el comportamiento singular del C proveniente de la SLF que se mineraliza rápidamente, consumiéndose en 30 días prácticamente todo el C mineralizable, el 73% del total, por lo que esta fracción apenas contribuiría a mantener los niveles de C y por tanto de materia orgánica del suelo. Esta mineralización rápida de la mayoría del C se justifica porque la fracción más recalcitrante de la materia orgánica es retirada en forma de partículas gruesas con la parte sólida, quedando en la líquida (SLF) la fracción más lábil, constituida por materia orgánica soluble y partículas finas en suspensión. Pero esta fracción orgánica lábil de la SLF, dominada por un elevado contenido de ácidos grasos volátiles, a posteriori, en la planta de biogás, sufriría una intensa degradación durante en la digestión anaerobia, siendo reducida en el D a solo el 14,3% de todo el C. Aunque el D tiene menos C mineralizable, este es muy lábil y contiene altos niveles de N que se absorbe fácilmente, favoreciendo el crecimiento microbiano (Iocoli et al., 2019; Recous et al., 1990). Se observaron comportamientos muy semejantes entre la DCF y S, aunque con asíntotas diferentes, es decir, con valores de porcentaje de C mineralizable distintos. En las fracciones no digeridas anaeróbicamente el porcentaje de C mineralizable es mayor que tras la digestión (16,8% para S y 73,1% para la SLF). Esto se debe a que durante la

digestión anaerobia parte del C mineralizable ha sido usado para el crecimiento bacteriano y la producción de biogás (Marcato et al., 2009), observándose porcentajes de mineralización de C menores en el D (14,3%) y a su vez menores en el DCF (8,3%), una vez que la microfiltración deriva el C más lábil a la fracción líquida.

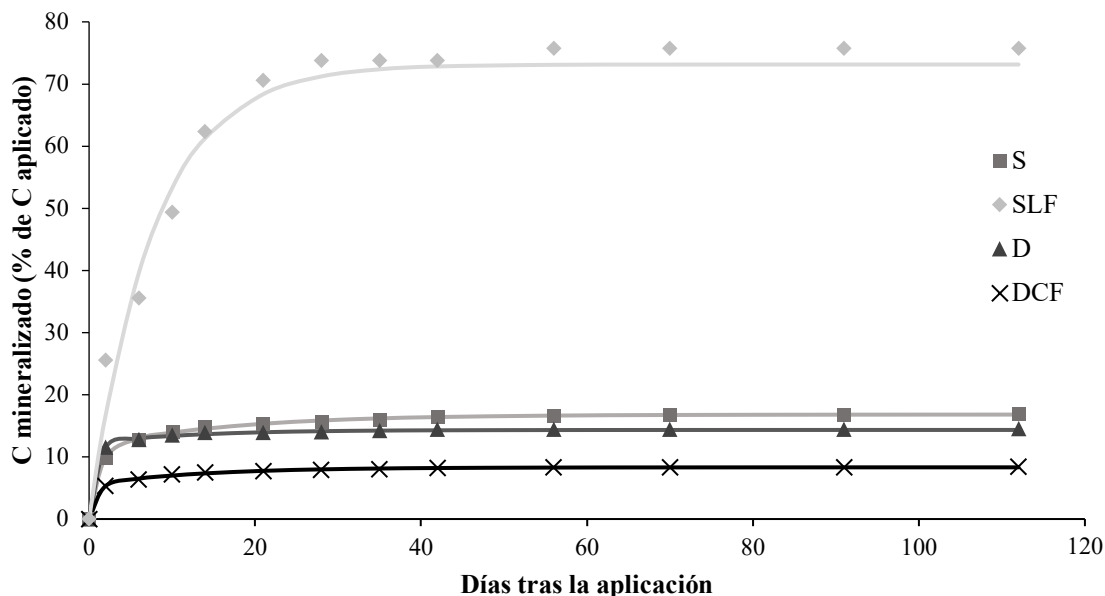


Figura 7.1. Porcentaje de C mineralizado ($C-CO_2$ liberado/ C total aplicado) en S (cuadrados), purín; SLF (rombos) fracción líquida del purín; D (triángulos), digestato y DCF (cruces) fracción concentrada del digestato. Puntos experimentales y curvas modelizadas.

Resultados previos comparando purines y sus digestatos reportan valores de porcentaje de carbono mineralizable muy variables, desde el 11% al 75% del C total, sin embargo, siempre se observan comportamientos similares, con porcentajes de mineralización de C mayores en los purines respecto de sus digestatos (De la Fuente et al., 2013; Iocoli et al., 2019; Marcato et al., 2009).

Es sabido que la digestión anaerobia incrementa la concentración relativa de sustancias refractarias de la degradación como lignina (especialmente en la fracción sólida del digestato), aumentando la proporción de C no mineralizable a corto-medio plazo (De la Fuente et al., 2013; Provenzano et al., 2014; Tambone et al., 2009). El carbono no mineralizable será C recalcitrante que permanecerá en el suelo por más tiempo, contribuyendo a mantener los niveles de materia orgánica. Los tratamientos que mayor fracción de carbono presentan en forma recalcitrante son el $DCF > D > S \gg SLF$.

Así, se puede concluir que la digestión anaerobia de purines no afectará negativamente al aporte de C recalcitrante en el suelo no perjudicando la capacidad de secuestro de C en el suelo. Esto se debe a que la mayor parte del C consumido en la digestión anaerobia sería igualmente mineralizado y liberado a la atmósfera una vez aplicado el purín (Johansen et al., 2013)

7.4.3. Mineralización de N

Al aplicar el S, D o DCF, se produjo un incremento inmediato del contenido de N mineral respecto del suelo control, no observándose un cambio al aplicar la SLF. Era de esperar que no se percibieran cambios al aplicar SLF ya que la cantidad de N aplicado fue mucho menor por su elevado contenido en agua. Tras la aplicación del D y S, se

observa un ligero descenso de N-NH₄⁺ y Nmin (Figura 7.3B, Figura 7.3D) en las primeras horas, que podría indicar una inmovilización de N debido al crecimiento microbiano ya que también se observó una concomitante y elevada liberación de C-CO₂ en las primeras horas. Esto seguramente se deba a la mayor proporción de C lábil en el S (11%) y D (12%) respecto del DCF (5% del C total). Es sabido que la inmovilización de N en presencia de C fácilmente degradable es debida al consumo por parte los microorganismos encargados de su oxidación (Jørgensen y Jensen, 2009; Marzi et al., 2020; Qiu et al., 2008). En base a la relación C/N de estos materiales, no se esperaba inmovilización de N, sin embargo, como algunas fracciones de los materiales aplicados se descomponen más rápido que otras, la relación C/N de la fracción que se mineraliza en un momento determinado puede ser diferente de la total (Bruun et al., 2006). De la Fuente (2013) observó un comportamiento similar, reportando inmovilización neta de N en la primera semana tras aplicar purín y su digestato.

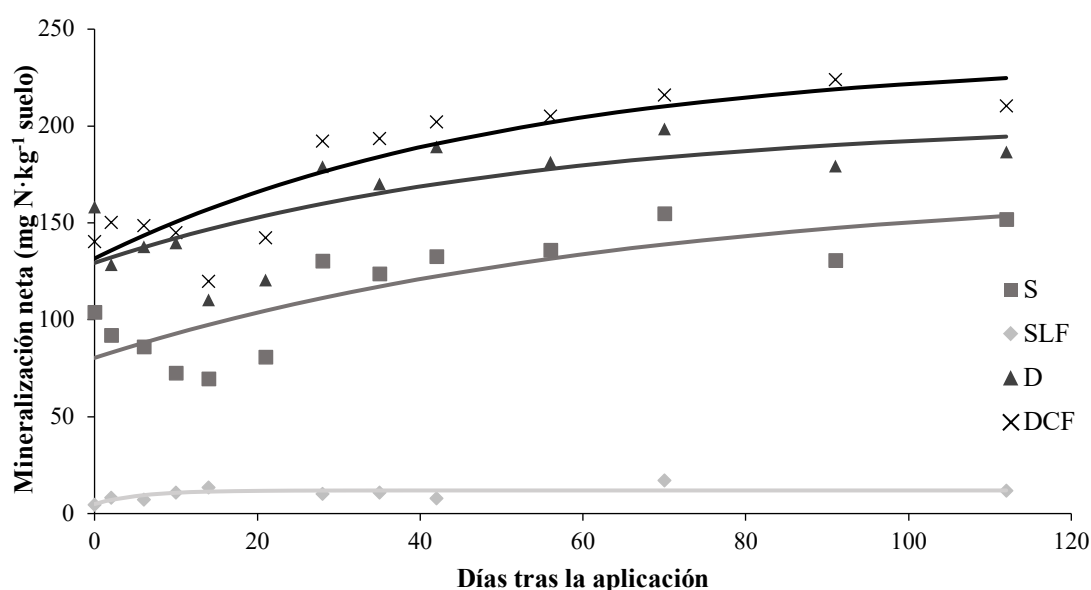


Figura 7.2. Mineralización neta de N (N-NO₃⁻ + N-NH₄⁺) en S (cuadrados), purín; SLF (rombos) fracción líquida del purín; D (triángulos), digestato y DCF (cruces) fracción concentrada del digestato. Puntos experimentales y curvas modelizadas.

Durante el resto del ensayo, S, D y DCF liberaron N mineral constantemente. Al final del ensayo, el contenido en N mineral fue mayor en los suelos fertilizados con DCF y D (273 y 249 mg de N·kg suelo⁻¹ respectivamente), que S (214 mg de N·kg suelo⁻¹) y mucho mayor a su vez que SLF y el control sin fertilizar (74 y 62 mg de N·kg suelo⁻¹).

Al aportar la SLF, inicialmente, se incrementó levemente el contenido en amonio (en 6,45 mg N-NH₄⁺·kg⁻¹), que fue convertido totalmente y en menos de 48h a N-NO₃⁻, siendo este el ion mayoritario durante el resto de la incubación (Figura 7.3C). No obstante, la contribución de la SLF al suelo fue muy baja, siendo la mayoría del N mineral medido el contenido por el propio suelo. Más del 95% del N aportado mediante la SLF se había mineralizado el día 30 de incubación. Las demás fracciones mostraron unas transformaciones indiferentes al tratamiento. En los tres casos el ion principal al inicio del ensayo era amonio, que se transformó en nitrato en los primeros diez días, siendo su concentración *a posteriori* residual (Figura 7.3). Los resultados son concordantes con

Alburquerque et al. (2012), quienes observaron nitrificación casi total del N-NH_4^+ proveniente de digestatos en los primeros 14 días de incubación.

La modelización de las curvas de N mineral neto resultaron en correlaciones altas ($0,7 < R < 0,9$). Todas las curvas se modelizaron de acuerdo con un modelo de una fracción ya que el modelo de dos fracciones no presentó ventaja alguna (Tabla 7.5). La SLF describe una curva diferente al resto debido a la mayor tasa de mineralización, que deriva en que la totalidad del N mineralizable se agote en un mes. Por el contrario, las demás fracciones presentan curvas similares, con tasas de mineralización más bajas, siendo la mineralización más lenta y prolongada en el tiempo. Según el modelo, la vida media del N mineralizable de la SLF sería de tan solo 4 días, mientras que la de D y DCF sería de 36 y 35 días respectivamente, con una vida media de 46 días en el caso del S. Tras lo expuesto, podemos decir que la capacidad de S, D y DCF como fertilizante nitrogenado a largo plazo es semejante, pues se mineralizan a tasas similares y de acuerdo con una curva de única fracción. De este modo la virtud de esta fracción (N mineralizable) radica en poder abastecer al cultivo durante un periodo largo de tiempo, al menos parcialmente, al ser sinérgicas la mineralización de N y su extracción por parte del cultivo (Eghball, 2000).

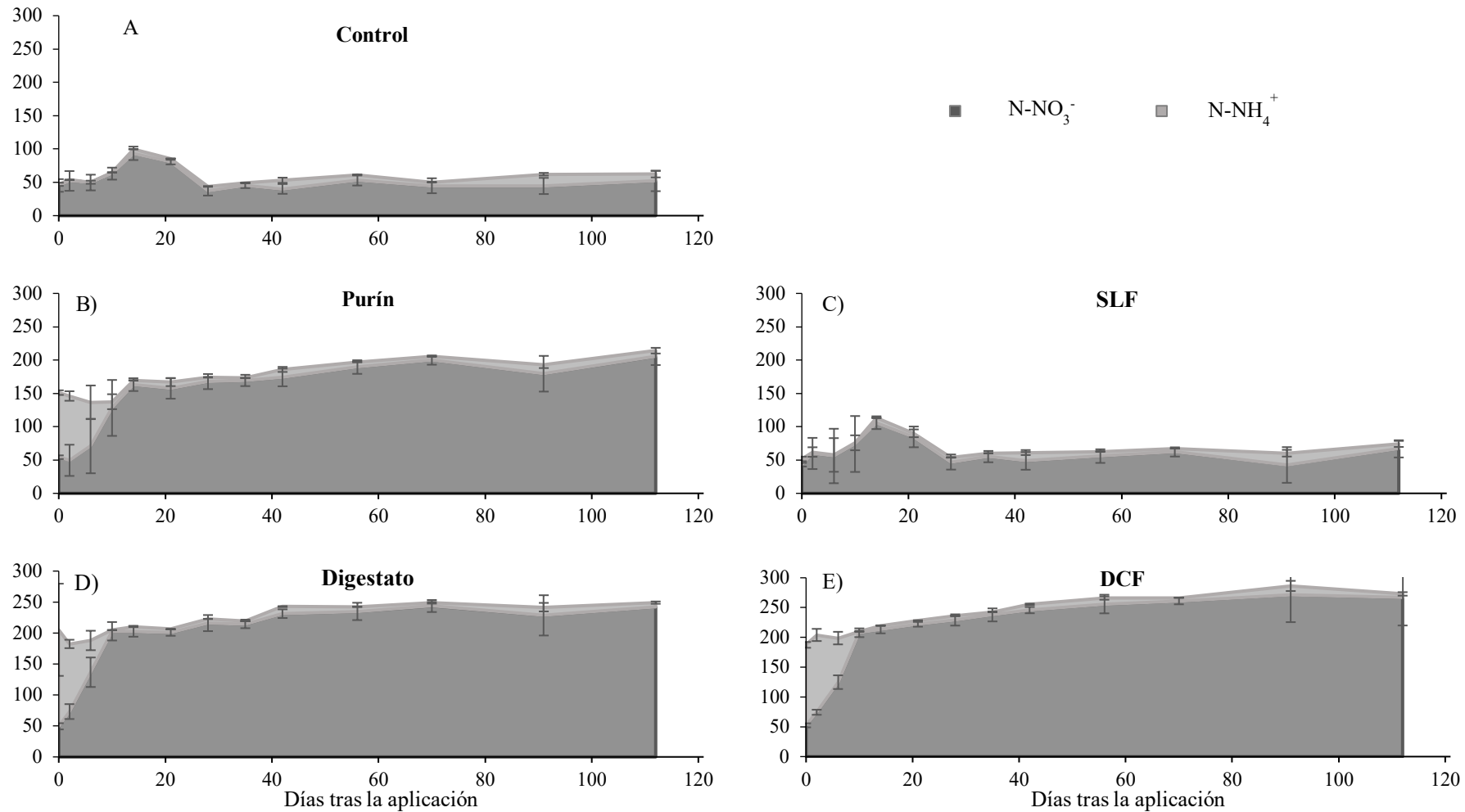


Figura 7.3. Variación del contenido en nitrato (mg N-NO₃⁻·kg⁻¹, gris oscuro) y amonio (mg N-NH₄⁺·kg⁻¹, gris claro) en el suelo durante la incubación. Las barras de error corresponden con la desviación estándar de las cuatro réplicas. A) Control; B) Purín; C) SLF, fracción líquida del purín; D) Digestato. E) DCF, fracción concentrada del digestato.

7.5. CONCLUSIONES

La separación sólido-líquido retira gran parte de la materia seca, N y P del purín. Después de la microfiltración, parte del digestato concentrado se recirculó al digestor. Esto permitió acumular más C en él, optimizando la digestión anaeróbica. Sin embargo, también provocó el lavado indeseado de N-NH_4^+ , K y Na a la fracción líquida de digestato.

La cantidad de sólidos en suspensión y elementos disueltos presentes en la fracción líquida del digestato limitó su uso como agua regenerada sin una dilución previa. Otros post-tratamiento podrían ser útiles para cumplir con las normativas nacionales o recomendaciones de organizaciones internacionales. Se deben llevar a cabo ensayos para comprobar su uso alternativo como solución de fertirrigación.

Las dinámicas de degradación de la materia orgánica de cada fracción se modificaron debido al tratamiento. A pesar de que en la fracción líquida del digestato, la mayoría del C era lábil (73% del total), tras la digestión-microfiltración este se consumió y el C recalcitrante fue concentrado (91,3 % del total)

Gracias a esto, el digestato concentrado podría aportar materia orgánica estable a los suelos en mayor cantidad incluso que el purín (82,3 % del C en forma recalcitrante). Por tanto, la digestión-microfiltración de la fracción líquida del purín no compromete la capacidad de secuestro de C en los suelos.

Las dinámicas de N de la fracción concentrada del digestato fueron similares a las del purín, por tanto, se podría seguir utilizando como fertilizante de fondo, aportando una cantidad notable de N directamente disponible y una fracción complementaria de N que se mineralizaría lentamente.

Durante el proceso de digestión-microfiltración, las cantidades de metales pesados se mantuvieron similares, a excepción del Cu, que se incrementó ligeramente pero no excedió los límites legales.

8. CAPÍTULO III: EFECTO DE ADITIVOS QUÍMICOS, BIOLÓGICOS O BIOCHAR EN LAS EMISIONES GASEOSAS (NH₃, N₂O, CH₄ Y CO₂) DEL PURÍN DURANTE EL ALMACENAMIENTO

8.1. RESUMEN

El purín producido en las granjas de cerdos es almacenado en fosas hasta su utilización como fertilizante de cultivos. Durante este periodo se producen emisiones a la atmósfera de gases de efecto invernadero y NH₃, provocando impacto en el medioambiente y pérdidas de nutrientes. En este trabajo se evaluó el efecto sobre las emisiones gaseosas durante tres meses de almacenamiento de cuatro tratamientos aplicados al purín: un bioactivador a base de microorganismos, biochar aplicado en superficie, H₂SO₄ y FeCl₃. También se estudiaron las modificaciones químicas provocadas al purín. Los tratamientos con FeCl₃, H₂SO₄ y biochar aumentaron el contenido de materia seca del purín y lo enriquecieron en Fe, S o C respectivamente. El tratamiento con FeCl₃ fue el más efectivo en la reducción de emisiones de NH₃, N₂O, CO₂ y CH₄, con descensos del 98, 88, 71 y 99%, respectivamente. La acidificación con H₂SO₄ también resultó un método efectivo, especialmente sobre NH₃ y CH₄, con reducciones del 80 y 97% respectivamente. Esto permitió reducir el potencial de calentamiento global (GWP) para los purines tratados con FeCl₃ y H₂SO₄ en un 98 y 95% respectivamente. En un ensayo aparte se midieron las emisiones debidas a la aplicación de los productos al purín, siendo siempre inferiores al 16% de las emisiones posteriores durante el almacenamiento, y seguras debidas a la agitación. El aporte de C con el biochar no implicó mayores emisiones de CO₂ ni CH₄ corroborando su estabilidad. Este tratamiento mostró una tendencia a reducir las emisiones de NH₃ pero aumentando las de N₂O, con mayor influencia sobre el GWP. No se observó ningún efecto debido a la aplicación del bioactivador. Los tratamientos químicos con H₂SO₄ y FeCl₃ resultaron los métodos más recomendables al reducir el impacto ambiental y enriquecer el purín con el N no perdido.

Keywords: emisiones GEI, acidificación, cloruro férrico, bioactivador, GWP.

8.2. INTRODUCCIÓN

La producción de carne de cerdo se ha incrementado un 71% en los últimos 30 años y se prevé un crecimiento del 9% para el periodo 2021-2031 (OECD-FAO, 2022). En los países de altos ingresos, los cerdos se crían de manera intensiva (Maes et al., 2020). El 27,4% de las emisiones de gases de efecto invernadero de la producción de cerdo en este sistema se deben a la gestión del purín (sin incluir la aplicación) (Gerber et al., 2013). Durante el almacenamiento del purín se emite CO₂ debido a la hidrólisis de la urea y a la descomposición de la materia orgánica (Blanes-Vidal et al., 2009; Moset et al., 2012; Overmeyer et al., 2020), CH₄ debido a la fermentación anaeróbica de la materia orgánica

y N_2O debido a la desnitrificación incompleta del NO_3^- (Samer et al., 2015). Además de los gases de efecto invernadero, la agricultura es responsable de más del 80% de las emisiones de NH_3 (EUROSTAT, 2020; Wyer et al., 2022), siendo la gestión del estiércol una de las principales fuentes de emisión (Amon et al., 2019; Behera et al., 2013). Además de la problemática ambiental, las emisiones de N suponen una disminución del valor fertilizante de los purines y un perjuicio para los agricultores.

La construcción de cubiertas herméticas y la acidificación del purín son dos de los métodos más eficaces para reducir las emisiones de metano (11-46% en el caso de cubiertas y 41-96% acidificando) y NH_3 (65-89% para cubiertas y 50-88% acidificando) durante el almacenamiento del purín (Amon et al., 2014; Fangueiro et al., 2015a; Kupper et al., 2020; Sajeev et al., 2018). Recientemente se han encontrado resultados prometedores al utilizar FeCl_3 , logrando reducir las emisiones de NH_3 y CH_4 respectivamente en un 10 y 2% adicional respecto a la acidificación con ácido sulfúrico (Kavanagh et al., 2019). En los últimos años, el biochar también ha despertado interés por su capacidad de adsorción, utilizado como cobertura o mezclado con el purín (Baral et al., 2023; Covali et al., 2021; Holly y Larson, 2017; Pereira et al., 2022). Además, resulta atractivo por sus efectos beneficiosos sobre el suelo al ser aplicado con el purín (Xu et al., 2021).

La adición de productos a base de microorganismos de cepas concretas para aumentar la biodegradación de los purines resulta interesante debido a que son seguros de utilizar, las dosis de aplicación son bajas y esto reduce el coste de inclusión (Kavanagh et al., 2021; McCrory y Hobbs, 2001; Provolto et al., 2016; Wheeler et al., 2011). Este tipo de formulaciones, suelen estar orientadas a la reducción de olores, evitar la formación de costras, incrementar la disponibilidad de nutrientes, etc. Sin embargo, su efecto sobre las emisiones gaseosas es variable (Choi et al., 2015; Wheeler et al., 2011). Bioprana es un bioactivador comercial cuyo uso está extendido en granjas de nuestra región y que mostró capacidad de reducir las emisiones de N_2O y CH_4 durante el almacenamiento del purín (San Martin Ruiz et al., 2022).

Los objetivos de este estudio fueron evaluar la efectividad del uso de ácido sulfúrico, cloruro de hierro, un activador biológico comercial y biochar aplicado superficialmente en la reducción de las emisiones de CO_2 , CH_4 , N_2O y NH_3 del purín porcino durante 3 meses de almacenamiento, así como estudiar las modificaciones provocadas en la composición fisicoquímica del purín.

8.3. METODOLOGÍA

8.3.1. Recogida del purín

El purín se obtuvo en el mes de julio en una granja de ciclo completo (madres, crías y cebo) de 2.500 madres, situada en la provincia de Lugo, NO de España. La fosa de purín tenía capacidad para 600 m^3 y estaba cubierta para evitar la entrada de agua de lluvia. Para la toma del purín se agitó continuamente con un batidor mecánico acoplado a un tractor. El purín fue extraído de la fosa mediante una cisterna y trasvasado a 20 bidones de polietileno opacos de 230 litros de capacidad. En cada bidón se añadieron 190 litros de purín mediante dos alícuotas para garantizar la homogeneidad entre bidones. Durante el proceso, se tomaron muestras del purín para el análisis inicial.

8.3.2. Diseño experimental

Se midió el efecto de la adición de cuatro productos (Bio-activador, Biochar, H_2SO_4 y FeCl_3) en la composición del purín y sus dinámicas de emisión de gases (NH_3 , N_2O , CO_2 y CH_4) durante 86 días de almacenamiento que se iniciaron el 1 de agosto. El

experimento se llevó a cabo en bidones de polietileno opacos ($\varnothing = 0,49$ m; altura = 1,14 m; volumen total 230 L; altura de purín = 1 m; volumen de purín = 190 L; volumen de aire = 40 L). Los bidones se mantuvieron en exterior, a la sombra, ventilados ($1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) y a una temperatura media diaria de 17°C ($8,6$ a $22,2^\circ\text{C}$). La temperatura exterior fue registrada continuamente mediante un registrador Escort iLog El-HS-D-32-L.

8.3.2.1. Tratamientos

Los tratamientos utilizados en el ensayo fueron:

Slurry: purín almacenado sin adición de ningún producto.

S+Act: se añadió al purín el bioactivador comercial BiopranaTM (Biopranaworld, Pontevedra, España) a base de microorganismos y ampliamente utilizado en explotaciones de la Galicia. Se pueden encontrar más características del producto en San Martín Ruiz et al. (2022). De acuerdo con el fabricante, una mezcla de agua sin cloro, Bioprana y leche en relación 1:0,1:0,01 fue incubado durante 12 horas a la sombra para activar el producto. Posteriormente se añadió esta mezcla en proporción de 1 L m^3 de purín.

S+Char: sobre la superficie del purín se depositó una capa homogénea de biochar de madera (Vermichar Lombricompost, La Rioja, España) a razón de $25 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, según las recomendaciones de Pereira et al. (2020), el cual alcanzó una altura aproximada de 5 cm. La distribución de tamaños de partícula del biochar fue: $>1\text{mm}$: 38,8%; $0,25\text{-}1\text{mm}$: 20,8%; $0,05\text{-}0,25$: 17,6%; $<0,05\text{mm}$: 22,7%. Y sus características generales fueron: pH ($1:5\text{H}_2\text{O}$), 9,00; humedad: 5,6%; densidad: $450 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; C_{total} : 61,76%; N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn y Na: 6,61, 1,36, 12,91, 32,11, 3,57, 1,99, 4,58, 0,79 y $0,48 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de materia seca respectivamente; Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn: 0,12, 5,29, 7,66, 0,14, 4,77, 2,20, $27,46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ de materia seca respectivamente.

La capa superficial de biochar de 5 cm se mantuvo seca durante 10 días, después de los que comenzó a hidratarse con el purín, formando una capa húmeda. El aumento de peso de las partículas hidratadas hizo que se fueran precipitando al fondo del bidón. El día 30 en superficie tan solo quedaban parte de las partículas más gruesas de biochar, mientras que la mayoría habían precipitado.

S+H₂SO₄: se añadió al purín ácido sulfúrico concentrado (95-97%) en pequeñas alícuotas hasta conseguir un pH inferior a 5,5. La dosis final fue de $3,1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ de purín fresco.

S+FeCl₃: se añadió al purín una dosis de $275 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ cloruro férrico en solución (40% p/p, densidad: $1,49 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) para lograr un pH inferior a 5,5, en base a las recomendaciones de Kavanagh et al. (2019). De este modo el pH tras la aplicación varió entre 4,98 y 5,32. Se decidió no medir el pH posteriormente para no interferir en la formación de costra debida al efecto floculante del cloruro férrico.

Cada tratamiento fue replicado cuatro veces, dando un total de 20 unidades experimentales. El purín fue agitado de forma manual vigorosamente y en círculos durante un minuto tras la aplicación de los tratamientos que implicaban mezcla (S y S+Char no fueron agitados).

8.3.2.2. Medida de gases durante el almacenamiento (NH_3 , N_2O , CO_2 y CH_4)

Las emisiones gaseosas se determinaron por el método de cámara dinámica. Mediante una bomba de aire (Yasunaga LP-120A), se hacía circular un flujo continuo y constante de aire en el interior de los bidones, que entraba de forma horizontal a 30 mm sobre la superficie del purín. A la entrada de cada bidón, un flujómetro regulaba el caudal de entrada de aire a $1,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Para reducir la condensación de agua debido al cambio de presión, el aire era previamente deshumidificado hasta el 70% de humedad relativa.

Para la salida del aire, en la tapa de cada bidón se conectó verticalmente un tubo de PVC ($\varnothing = 52$ mm; altura = 300 mm) a modo de chimenea.

Para conocer la cantidad de gases (NH_3 , N_2O , CO_2 y CH_4) emitidos por el purín se midieron sus concentraciones en el aire de entrada y de salida de forma continuada. El punto de muestreo del aire de entrada se instaló justo después de la bomba de aire. Para cada bidón el punto de muestreo del gas de salida se localizó en el interior de la chimenea media altura. Los puntos de muestreo consistían en una unidad de filtrado (UD 5023, LumaSense Technologies) que albergaba un filtro de PTFE ($5\text{ }\mu\text{m}$ de poro, $\varnothing = 49$ mm). Un muestreador multipunto (INNOVA 1409, LumaSense Technologies) tomaba aire desde cada punto de muestreo y lo enviaba a través de un tubo de PTFE ($\varnothing = 3$ mm) a un medidor fotoacústico multi-gas (INNOVA 1512, LumaSense Technologies). Ambos equipos estaban controlados remotamente mediante el programa INNOVA 7870 (LumaSense Technologies). Se tomaron medidas secuenciales continuadas durante todo el ensayo, para cada punto resultaron en una muestra cada 23 minutos aproximadamente.

El flujo medio diario de emisión de gases se calculó según la ecuación:

$$\text{Emisión} = \frac{(C_{\text{salida}} - C_{\text{entrada}})}{\text{Superficie}} \times \text{Flujo}$$

Donde Emisión, es la emisión de gas ($\text{mg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{day}^{-1}$), C_{salida} y C_{entrada} son las concentraciones medias de gas ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, a partir de 62 medidas·día⁻¹) en el aire de entrada y salida respectivamente, *Superficie* es la superficie de emisión del bidón (m^2), *Flujo* es el flujo de aire que atraviesa el bidón ($2,16\text{ m}^3\cdot\text{día}^{-1}$).

El Potencial de Calentamiento Global (*Global Warming Potential*, GWP) para un periodo de 100 años se calculó sumando las emisiones de CO_2 equivalente de los gases de efecto invernadero, tras utilizar los factores de conversión 1, para CO_2 , 273 para N_2O y 27 para CH_4 (IPCC, 2021). Además, se estimó un 1% de N- NH_3 re-depositado y emitido de nuevo como N- N_2O (IPCC, 2019).

8.3.2.3. Medida de gases durante la aplicación de los productos

Durante la aplicación de H_2SO_4 y FeCl_3 , se formó gran cantidad de espuma por lo que se sospechó que se podrían haber producido emisiones gaseosas intensas en el momento de la aplicación. Dado que el proceso de aplicación y mezcla de los tratamientos tuvo que realizarse con los bidones abiertos no se pudieron medir esas posibles emisiones. Por ello se diseñó un segundo ensayo para medir las emisiones durante la aplicación.

En cubos de plástico herméticos se colocó 1 L del mismo purín utilizado en el primer ensayo. Por la tapa, mediante un tapón septum se introdujo una aguja conectada a una jeringa con la que se aplicó la cantidad proporcional de H_2SO_4 o FeCl_3 y Bio-activador. Los gases se midieron empleando el sistema de cámara dinámica tal y como se explicó anteriormente, pero con un flujo de aire de $0,5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Dentro del cubo un imán magnético mantuvo en continua agitación el purín durante los 5 primeros minutos, no agitándose en los 15 siguientes. Se tomaron 15 medidas en esos 20 minutos tras la aplicación. Se trabajó con 4 réplicas por tratamiento, incluyendo un control de purín sin agitación ni adición de producto.

8.3.3. Determinaciones analíticas

El purín fue muestreado antes de la adición de los productos y después de 3 meses (86 días) de almacenamiento tras la aplicación de los tratamientos. Antes de cada muestreo, el purín fue agitado vigorosamente como se describió previamente. Cada

muestra se dividió en 2 alícuotas, una para análisis en fresco, que se conservó en nevera durante no más de una semana hasta su análisis; y otra que fue congelada a -24°C , liofilizada y molida a <1 mm.

Sobre la muestra fresca se midió: pH, directamente mediante potenciómetro; conductividad eléctrica (CE) tras centrifugación a 5000 rpm durante 15'; y materia seca (MS) secando a 105°C hasta peso constante.

Sobre la muestra liofilizada y molida se determinaron C y N totales mediante autoanalizador de combustión LECO 2000. P, K, Ca, Mg, Na, Fe, Mn, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn se cuantificaron mediante ICP-MS tras digestión ácida asistida por microondas (Labstation ETHOS 900) con H_2O_2 y HNO_3 . N-NO_3 y N-NH_4 se extrajeron con una solución de KCl 2M en relación 1:50 (peso purín seco:volumen de KCl) que se agitó durante 1 hora, se centrifugó a 5000 rpm durante 30' y se filtró por papel de filtro Whatman n° 40; la cuantificación posterior se hizo por colorimetría según Sawicki y Scaringelli (1971) y Keeney y Nelson (1982) respectivamente.

8.3.4. Tratamiento estadístico

Se usó el test de análisis de varianza de una vía (ANOVA) para la significación del efecto de los tratamientos. La prueba de Levene se utilizó para comprobar que las varianzas eran homogéneas. Si se encontraban diferencias estadísticas, se usó la prueba post-hoc de Tukey's HSD las comparaciones por pares y establecer diferencias entre tratamientos. Si no se cumplía homogeneidad de varianzas se usó la prueba T3 de Dunnett. Para el análisis estadístico se usó SPSS Statistics v. 25 de IBM Corp. (Armonk, NY, USA).

8.4. RESULTADOS

8.4.1. Composición del purín

El pH del purín fue menor inicialmente (7,38) que a los 3 meses (8,26) sin ninguna diferencia al añadir bioactivador (8,25) (Tabla 8.1). La adición de biochar tampoco implicó una diferencia significativa en el pH (7,85) respecto del purín no tratado. Los purines tratados con H_2SO_4 y FeCl_3 mostraron pH mucho más ácido (6,79 y 6,36) aunque este aumentó tras los 3 meses iniciales respecto al momento justo después de la adición de los tratamientos (5,52 y 5,07).

Tabla 8.1. Principales características y composición (sobre materia seca) del purín original y los purines tratados tras 3 meses de almacenamiento.

	Purín original	Después de 3 meses de almacenamiento									
		Slurry		S+Act		S+Char		S+H ₂ SO ₄		S+FeCl ₃	
		Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD	Media	SD
pH	7,38	8,26 a	0,09	8,25 a	0,14	7,85 a	0,11	6,79 b	0,50	6,36 b	0,16
CE (dS·m ⁻¹)	15,28	15,57 d	0,19	15,50 d	0,31	16,34 c	0,20	18,32 b	0,50	26,30 a	0,32
MS (%)	1,84	1,82 cd	0,26	1,77 d	0,17	2,95 ab	0,35	2,48 bc	0,48	3,52 a	0,15
N (% m.s.)	5,24	7,54 a	1,14	7,26 ab	1,86	4,52 b	0,70	7,44 ab	0,28	7,55 a	0,69
C (% m.s.)	49,04	43,58 b	2,50	41,46 b	2,59	50,42 a	2,12	34,20 c	0,67	32,05 c	1,60
C/N	9,36	5,85 b	0,64	5,98 b	1,38	11,34 a	1,61	4,60 b	0,27	4,29 b	0,62
N-NO ₃ (mg·kg ⁻¹ m.s.)	45,43	120,19 a	57,66	106,11 a	25,00	81,38 a	24,64	94,35 a	17,29	138,89 a	22,53
N-NH ₄ (% m.s.)	1,23	3,09 ab	1,30	3,21 ab	2,46	1,64 b	0,53	5,33 a	0,49	5,87 a	0,80
N-NH ₄ (% N _T)	23,58	39,84 ab	12,12	39,59 ab	24,22	35,60 b	6,52	71,59 a	4,13	77,59 a	5,41
P (% m.s.)	2,53	2,76 a	0,18	2,91 a	0,19	1,69 bc	0,17	1,88 b	0,13	1,43 c	0,06
K (% m.s.)	9,49	10,16 a	1,37	9,79 a	1,19	6,34 bc	0,53	7,14 b	0,54	4,82 c	0,55
Ca (% m.s.)	3,27	4,27 ab	1,11	4,62 a	1,48	3,35 abc	0,39	2,57 bc	0,09	1,92 c	0,11
Mg (% m.s.)	1,58	1,79 a	0,16	1,84 a	0,13	1,18 b	0,11	1,20 b	0,08	0,91 c	0,06
S (% m.s.)	1,56	1,62 b	0,13	1,58 b	0,14	0,96 c	0,07	10,28 a	0,99	1,39 bc	0,80
Na (% m.s.)	1,73	1,87 a	0,30	1,75 a	0,21	1,03 b	0,09	1,27 b	0,10	0,89 b	0,10
Fe (% m.s.)	0,25	0,31 c	0,02	0,32 bcd	0,06	0,38 b	0,02	0,21 d	0,01	10,00 a	0,72
Mn (mg·kg ⁻¹ m.s.)	691,9	788,3 ab	49,9	813,9 a	73,6	688,4 b	41,77	536,3 c	22,3	538,9 c	28,0
As (mg·kg ⁻¹ m.s.)	1,16	1,94 ab	0,85	1,29 a	0,17	2,15 ab	1,05	0,89 a	0,04	0,77 b	0,04
Cd (mg·kg ⁻¹ m.s.)	0,46	0,52 a	0,06	0,50 ab	0,09	0,37 ab	0,05	0,34 b	0,01	0,26 b	0,03
Cu (mg·kg ⁻¹ m.s.)	432,8	463,9 a	40,0	463,3 a	68,9	277,1 b	25,8	333,4 b	9,6	270,6 b	24,9
Cr (mg·kg ⁻¹ m.s.)	8,46	12,01 ab	5,08	9,56 b	1,50	8,27 b	0,91	6,34 b	0,14	18,52 a	1,81
Hg (mg·kg ⁻¹ m.s.)	0,07	0,11 a	0,05	0,23 a	0,20	0,07 a	0,07	0,20 a	0,02	0,14 a	0,03
Ni (mg·kg ⁻¹ m.s.)	9,05	12,85 b	2,89	11,12 bc	1,60	10,52 bc	2,80	7,60 c	0,38	31,31 a	2,37
Pb (mg·kg ⁻¹ m.s.)	1,34	2,08 a	1,25	1,70 ab	0,49	2,44 a	0,11	1,00 b	0,08	1,01 b	0,12
Zn (mg·kg ⁻¹ m.s.)	1184,0	1478,8 abc	270,4	1345,9 a	195,2	811,0 bc	73,7	947,4 ab	15,0	787,6 c	42,2

SD, Desviación estándar de 4 réplicas; CE, Conductividad Eléctrica; MS o m.s., Materia Seca. Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas entre tratamientos para $p \leq 0,05$.

Debido a la incorporación de aditivos, la Materia Seca (MS) aumentó a los 3 meses en todos los casos excepto cuando se añadió bioactivador (S+Act), compuesto principalmente por agua. En cuanto a la composición de esa MS, la adición del bioactivador no provocó un efecto diferenciador respecto del purín sin tratar en ninguno de los elementos estudiados. Como era de esperar, los niveles de C tras la adición de biochar, S tras la adición de H₂SO₄ y de Fe tras la adición de FeCl₃ fueron mucho mayores, debido a la propia composición de los aditivos. El enriquecimiento en estos elementos provocó un efecto dilución que dio lugar a concentraciones más bajas en los demás elementos (véase, por ejemplo, P, K o Mg). La adición de FeCl₃ fue el tratamiento que dio lugar a una concentración de la mayoría de los elementos más baja. La adición de estos productos provocó niveles de CE mayores a los 3 meses en los tratamientos S+FeCl₃ > S+H₂SO₄ > S+Char > Slurry, S+Act.

Este efecto dilución de la concentración a nivel de materia seca, no repercute en el valor fertilizante del purín (Tabla 8.2) ya que la concentración de nutrientes sobre peso

fresco no disminuye. De hecho, las concentraciones de N y NH_4 en los tratamientos $\text{S}+\text{H}_2\text{SO}_4$ y $\text{S}+\text{FeCl}_3$ son mayores a las de Slurry, probablemente por conseguir disminuir las pérdidas gaseosas, lo que modifica la relación de nutrientes N:P desde 2,77 en el purín sin tratar a 3,92 y 5,28 respectivamente. Algo similar ocurre con la relación N:K que varía desde 0,75 en el purín sin tratar (Slurry) a 1,03 y 1,53 en los tratamientos con H_2SO_4 y FeCl_3 . Además, la adición de biochar ($\text{S}+\text{Char}$) aumentó la relación C/N pudiendo modificar la disponibilidad de N en el suelo tras su aplicación.

Tabla 8.2. Valor fertilizante (sobre peso fresco) del purín original y de los purines tratados tras 3 meses de almacenamiento. Media y desviación estándar de 4 réplicas.

	N	N- NH_4	P_2O_5	K_2O	CaO	MgO	SO_3
Unidades	$\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	$\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	$\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	$\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	$\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	$\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$	$\text{kg}\cdot\text{t}^{-1}$
Purín original	0,97	0,23	1,07	2,11	0,84	0,48	0,72
Slurry	$1,39\text{c} \pm 0,34$	$0,58\text{c} \pm 0,26$	$1,15\text{a} \pm 0,1$	$2,21\text{a} \pm 0,24$	$1,08\text{a} \pm 0,26$	$0,54\text{a} \pm 0,10$	$0,73\text{a} \pm 0,24$
S+Act	$1,29\text{c} \pm 0,42$	$0,59\text{bc} \pm 0,48$	$1,17\text{a} \pm 0,07$	$2,07\text{a} \pm 0,15$	$1,15\text{a} \pm 0,44$	$0,54\text{a} \pm 0,07$	$0,69\text{a} \pm 0,15$
S+Char	$1,34\text{c} \pm 0,31$	$0,49\text{c} \pm 0,19$	$1,14\text{a} \pm 0,14$	$2,25\text{a} \pm 0,23$	$1,38\text{a} \pm 0,14$	$0,57\text{a} \pm 0,14$	$0,71\text{a} \pm 0,23$
$\text{S}+\text{H}_2\text{SO}_4$	$1,84\text{b} \pm 0,35$	$1,32\text{ab} \pm 0,28$	$1,07\text{a} \pm 0,24$	$2,14\text{a} \pm 0,51$	$0,90\text{a} \pm 0,20$	$0,50\text{a} \pm 0,24$	$6,43\text{b} \pm 0,51$
$\text{S}+\text{FeCl}_3$	$2,66\text{a} \pm 0,24$	$2,07\text{a} \pm 0,26$	$1,15\text{a} \pm 0,07$	$2,04\text{a} \pm 0,19$	$0,95\text{a} \pm 0,05$	$0,53\text{a} \pm 0,07$	$1,23\text{a} \pm 0,19$

Letras diferentes en la misma columna indican diferencias significativas entre tratamientos para $p \leq 0,05$.

8.4.2. Emisión de C- CO_2

La dinámica de emisión de C- CO_2 apenas difirió en los tratamientos Slurry, S+Act y S+Char (Figura 8.1). En estos casos, la emisión media varió de 5,24 a 31,42 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ durante todo el ensayo. La emisión fue más intensa durante el primer mes, cuando el purín era más fresco y coincidiendo con la mayor temperatura ambiente. Se observó una correlación positiva entre la tasa de emisión y la temperatura media diaria para estos tratamientos ($r = 0,788$; $p < 0,001$). La emisión acumulada a los 86 días fue muy similar: 1328; 1300 y 1214 g de C- $\text{CO}_2\cdot\text{m}^{-2}$ para los tratamientos Slurry, S+Act y S+Char respectivamente (Tabla 8.3). Esto representó en torno al 14,4% del C inicial, para Slurry y S+Act, pero solo el 4,9% del C inicial en S+Char debido al notable enriquecimiento en C proveniente del propio biochar (13,5% sobre el C inicial del purín únicamente) (Tabla 8.1).

El tratamiento con H_2SO_4 consiguió reducir un 42% la emisión de CO_2 durante los primeros 30 días respecto al purín no tratado. Sin embargo, durante el resto del ensayo las tasas de emisión fueron similares, no encontrándose diferencias significativas al final del periodo de almacenamiento.

$\text{S}+\text{FeCl}_3$ fue el único tratamiento que mostró una reducción eficaz en la emisión de CO_2 durante la totalidad del ensayo. La emisión acumulada representó solo el 29% del CO_2 emitido por el purín sin tratar.

Tabla 8.3. Emisiones de gases acumuladas y potencial de calentamiento global (GWP) de los purines tras 30, 60 y 86 días de almacenamiento. Medias y desviaciones estándar de 4 réplicas

0 a 30 días						
	N-NH ₃ (g·m ⁻²)	C-CO ₂ (g·m ⁻²)	N-N ₂ O (g·m ⁻²)	C-CH ₄ (g·m ⁻²)	GWP (kg CO ₂ eq.·m ⁻²)	
Slurry	6,09 ± 4,71 a	707,4 ± 73,15 ab	1,02 ± 0,21 b	1370 ± 179,48 ab	54,29 ± 6,75	ab
S+Act	6,76 ± 5,51 a	685,5 ± 11,64 a	0,75 ± 0,04 bc	1160 ± 21,50 b	46,22 ± 0,79	b
S+Char	5,97 ± 0,96 a	640,5 ± 15,86 b	2,20 ± 0,30 a	1300 ± 64,81 a	51,90 ± 2,47	a
S+H ₂ SO ₄	1,97 ± 0,68 a	406,9 ± 159,7 abc	0,44 ± 0,15 cd	19,99 ± 9,75 c	1,72 ± 0,89	c
S+FeCl ₃	0,09 ± 0,13 a	190,8 ± 47,96 c	0,21 ± 0,05 d	1,18 ± 1,61 c	0,82 ± 0,17	c
30 a 60 días						
	N-NH ₃ (g·m ⁻²)	C-CO ₂ (g·m ⁻²)	N-N ₂ O (g·m ⁻²)	C-CH ₄ (g·m ⁻²)	GWP (kg CO ₂ eq.·m ⁻²)	
Slurry	19,52 ± 2,62 a	412,81 ± 13,32 a	1,78 ± 0,45 ab	432,8 ± 61,7 a	54,29 ± 2,51	a
S+Act	18,75 ± 1,02 a	410,73 ± 29,48 a	1,33 ± 0,77 bc	397,8 ± 33,5 a	46,22 ± 1,55	a
S+Char	9,61 ± 5,71 b	363,00 ± 63,03 ab	2,94 ± 0,94 a	420,3 ± 21,2 a	51,90 ± 0,76	a
S+H ₂ SO ₄	3,53 ± 0,52 bc	292,32 ± 100,03 b	0,48 ± 0,08 bc	17,11 ± 10,33 b	1,72 ± 0,92	b
S+FeCl ₃	0,40 ± 0,17 c	124,65 ± 23,62 c	0,13 ± 0,02 c	0,22 ± 0,38 b	0,82 ± 0,09	b
60 a 86 días						
	N-NH ₃ (g·m ⁻²)	C-CO ₂ (g·m ⁻²)	N-N ₂ O (g·m ⁻²)	C-CH ₄ (g·m ⁻²)	GWP (kg CO ₂ eq.·m ⁻²)	
Slurry	19,78 ± 3,13 a	208,2 ± 21,6 a	0,80 ± 0,47 a	115,8 ± 20,9 a	5,51 ± 0,99	a
S+Act	19,46 ± 3,64 a	203,6 ± 18,6 a	0,76 ± 0,44 a	106,0 ± 7,5 a	5,11 ± 0,45	a
S+Char	11,26 ± 3,54 b	210,2 ± 49,0 a	0,87 ± 0,81 a	110,0 ± 7,6 a	5,29 ± 0,52	a
S+H ₂ SO ₄	3,24 ± 0,14 c	207,8 ± 18,9 a	0,52 ± 0,23 a	8,57 ± 4,76 b	1,07 ± 0,60	ab
S+FeCl ₃	0,39 ± 0,19 c	65,18 ± 8,24 b	0,08 ± 0,01 a	0,11 ± 0,18 b	0,28 ± 0,03	b
0 a 86 días						
	N-NH ₃ (g·m ⁻²)	C-CO ₂ (g·m ⁻²)	N-N ₂ O (g·m ⁻²)	C-CH ₄ (g·m ⁻²)	GWP (kg CO ₂ eq.·m ⁻²)	
Slurry	45,39 ± 4,86 a	1328 ± 101 a	3,61 ± 1,09 ab	1919 ± 250,84 a	78,33 ± 9,87	a
S+Act	44,97 ± 0,94 a	1300 ± 34 a	2,84 ± 1,24 bc	1663 ± 45,42 a	68,34 ± 2,13	a
S+Char	26,85 ± 9,55 abc	1214 ± 83 a	6,01 ± 1,78 a	1830 ± 73,26 a	75,51 ± 2,39	a
S+H ₂ SO ₄	8,74 ± 1,05 b	907,0 ± 256,4 ab	1,45 ± 0,15 bc	45,67 ± 24,79 b	4,24 ± 2,39	b
S+FeCl ₃	0,89 ± 0,37 c	380,7 ± 68,1 b	0,42 ± 0,06 c	1,51 ± 2,17 b	1,62 ± 0,24	b

Letras diferentes en la misma columna y para el mismo periodo indican diferencias significativas entre tratamientos para $p \leq 0,05$.

CAPÍTULO III: Efecto de aditivos químicos, biológicos o biochar en las emisiones gaseosas (NH_3 , N_2O , CH_4 y CO_2) del purín durante el almacenamiento

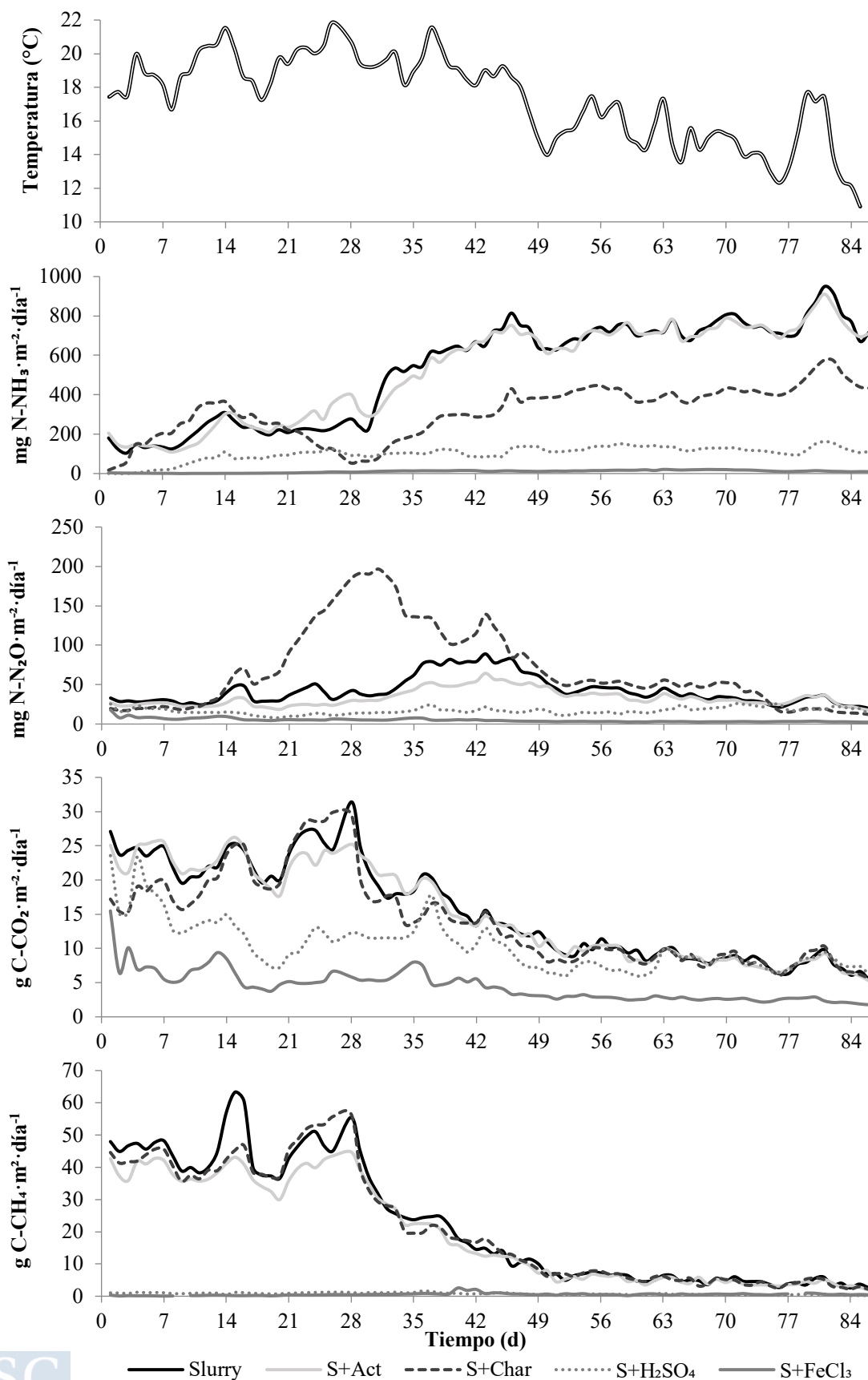


Figura 8.1. Emisión diaria de gases de los purines (media de 4 réplicas) y temperatura del aire de ventilación durante el periodo de almacenamiento (86 días).

8.4.3. Emisión de C-CH₄

Se observaron 2 tendencias muy diferenciadas en la emisión de CH₄. Por una parte, los tratamientos S+H₂SO₄ y S+FeCl₃ registraron una tasa de emisión muy baja a lo largo del ensayo que varió entre 0,05 y 2,57 g de C-CH₄·m⁻²·día⁻¹ (Figura 9.1). Esto generó como resultado una emisión acumulada a los 86 días de 45,67 g de C-CH₄·m⁻², para el tratamiento con H₂SO₄ y 1,51 g de C-CH₄·m⁻² en el caso del tratamiento con FeCl₃, consiguiendo reducir las emisiones de metano con relación al purín no tratado en un 97,6 y 99,9% respectivamente (Tabla 8.3).

Por otra parte, los tratamientos Slurry, S+Act y S+Char definieron una curva de emisión similar en los tres casos, con 3 fases bien diferenciadas (Figura 9.1). Durante los primeros 27 días, las tasas de emisión son fluctuantes pero altas (30,0 a 63,3 g de C-CH₄·m⁻²·día⁻¹). Tras este periodo, se observa una fuerte y constante reducción hasta el día 50. A partir de este día las tasas de emisión se sitúan entre 2,0 y 7,8 g de C-CH₄·m⁻²·día⁻¹ hasta el final del ensayo. Al final del periodo de estudio la emisión acumulada fue de 1919, 1663 y 1830 g de C-CH₄·m⁻² en el caso del Slurry, S+Act y S+Char respectivamente (Tabla 8.3). De nuevo, se observa una correlación positiva entre la emisión de metano de estos tratamientos y la temperatura media del aire ($r = 0,699$; $p \leq 0,001$).

8.4.4. Emisión de N-NH₃

Los tratamientos Slurry y S+Act emitieron la mayor cantidad de amoníaco, 45,39 y 44,97 g de N-NH₃·m⁻² (Tabla 8.3) y en su mayoría, en la segunda mitad del ensayo. En general, las emisiones de NH₃ fueron bajas, siempre inferiores a 1,16 g de N-NH₃·m⁻² mientras que Kupper et al. (2020), estima una emisión de referencia de 3,63 g de N-NH₃·m⁻². El uso de biochar en superficie consiguió reducir las pérdidas de amoníaco en un 40%. Sin embargo, la amplia variabilidad entre réplicas (26,85±9,55 g de N-NH₃·m⁻²), provoca que no se encuentren diferencias significativas respecto del purín sin tratar. La tasa de emisión de amoníaco del S+Char aumentó desde el día 0 a 14 (17 a 366 mg de N-NH₃·m⁻²·día⁻¹) (Figura 8.1), coincidiendo con la etapa en la que el biochar se mantuvo seco y flotando. Luego, la emisión disminuyó hasta el día 30 (63 mg de N-NH₃·m⁻²·día⁻¹), a medida que el biochar se hidrataba y precipitaba. Tras ello, la emisión aumenta de nuevo hasta el día 58 (432 mg de N-NH₃·m⁻²·día⁻¹) para mantenerse con ligeras fluctuaciones hasta el final del ensayo.

El tratamiento del purín con H₂SO₄ o FeCl₃ resultaron métodos útiles para reducir las emisiones de amoníaco durante todo el periodo de estudio. La acidificación con sulfúrico limitó las pérdidas en un 80%. Por su parte, la adición del coagulante a base de FeCl₃ mantuvo siempre las tasas de emisión diarias por debajo de 21 mg de N-NH₃·m⁻²·día⁻¹, siendo el tratamiento más eficaz al reducir las pérdidas en un 98%.

8.4.5. Emisión de N-N₂O

El tratamiento que más óxido nitroso emitió fue S+Char (6,0 g N-N₂O·m⁻²), especialmente entre los días 15 y 51 del ensayo, cuando las tasas de emisión siempre fueron superiores a 50 mg N-N₂O·m⁻²·día⁻¹ (Tabla 8.3). De nuevo, el comportamiento del biochar (formación de una capa seca, hidratación y precipitación) parece condicionar la dinámica de emisión de óxido nitroso. En este caso, durante el tiempo en que el biochar estuvo en superficie (hasta el día 10), las emisiones de N-N₂O fueron 1/3 menores a las del purín control ($p \leq 0,05$). En el momento en que el biochar se hidrató, la tasa de emisión aumentó drásticamente, siendo máxima el día 31 (196,6 mg N-N₂O·m⁻²·día⁻¹; 5,25 veces la del purín no tratado). Luego, se redujo paulatinamente y a partir del día 46 fue similar a las del purín no tratado. Las tasas de emisión tan elevadas durante la hidratación del

biochar provocan que la emisión acumulada al final del ensayo sea significativamente superior a las del purín sin tratar (Figura 8.1).

La adición de microorganismos (tratamiento S+Act) logró durante casi todo el ensayo, emisiones diarias menores en relación con el purín control, siendo significativas en días concretos. Sin embargo, esto no provocó diferencias significativas en la emisión acumulada.

Tan solo los tratamientos químicos lograron reducir significativamente las emisiones de $\text{N-N}_2\text{O}$. El más eficaz fue el FeCl_3 , con tasas de emisión siempre inferiores a $17,8 \text{ mg N-N}_2\text{O} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{día}^{-1}$, consiguiendo reducir las emisiones en un 88%. Por otra parte, la acidificación con H_2SO_4 también fue eficaz, aunque en menor medida. Hasta el día 60, consiguió reducir las emisiones en un 67% ($p \leq 0,022$). Sin embargo, en el periodo final, entre los días 60 y 86, las emisiones del purín no tratado se redujeron hasta niveles similares a los del tratamiento con H_2SO_4 , lo que impidió que se observe un efecto significativo de la acidificación en la emisión acumulada de óxido nitroso.

8.4.6. Potencial de Calentamiento Global (GWP)

El potencial de calentamiento fue similar para los tratamientos Slurry, S+Act y S+Char (78,14; 68,15 y 75,39 $\text{kg CO}_2\text{-eq} \cdot \text{m}^{-2}$ respectivamente) (Tabla 8.3) y en un 94% debido a la emisión de metano. En consecuencia, los tratamientos que consiguieron reducir las emisiones de metano, S+ H_2SO_4 y S+ FeCl_3 , también consiguieron reducir eficazmente el GWP en un 94,6 y 97,9% respectivamente. En estos casos, la importancia proporcional de cada gas varía, siendo el que más contribuye el CO_2 (52 y 87% del GWP).

En todos los casos, la importancia proporcional del N_2O es relativamente baja a pesar de que GWP equivalente es de 265 veces la del CO_2 . Esto se debe a que las cantidades emitidas también son limitadas, inferiores a $601 \text{ g N-N}_2\text{O} \cdot \text{m}^2$ ($2,5 \text{ kg CO}_2\text{-eq} \cdot \text{m}^2$). Por tanto, las estrategias para reducir las emisiones de gases de GWP durante el almacenamiento del purín deben centrarse principalmente en las emisiones de C, concretamente de metano.

8.4.7. Emisión durante la aplicación de los tratamientos

La alteración producida por la adición de tratamientos y agitación provocó un aumento brusco y significativo de las emisiones a excepción del amoníaco, que tan solo aumentó un 19% de media respecto del purín control sin agitar, no encontrándose diferencias significativas (Tabla 8.4). Fue en la emisión de CO_2 y N_2O donde se observó un pico mayor, especialmente tras la adición de H_2SO_4 . La emisión de CO_2 durante la aplicación de los productos fue 53 (S+Act y S+ FeCl_3) y 72 (S+ H_2SO_4) veces mayor respecto del control. En el caso de N_2O , el incremento de las emisiones es mucho mayor, 2750 y 3675 veces más añadiendo bioactivador o FeCl_3 y H_2SO_4 respecto del purín sin alterar. En cuanto a la emisión de CH_4 , el incremento respecto del control fue menor, aunque igualmente significativo. De nuevo, la adición de H_2SO_4 provoca las mayores emisiones (43 veces más) mientras que al añadir el bioactivador o el FeCl_3 incrementaron 30 veces la emisión de CH_4 . En cualquier caso, las diferencias entre tratamientos para las tasas de emisión instantáneas no se alargaron más de 20 minutos, por lo que las emisiones durante la aplicación tendrán poca influencia sobre el total.

Tabla 8.4. Emisiones de gases acumuladas y potencial de calentamiento global (GWP) de los purines durante la aplicación de los productos (20 minutos). Medias y desviaciones estándar de 4 réplicas.

	N-NH ₃ (mg·m ⁻³)	C-CO ₂ (g·m ⁻³)	N-N ₂ O (mg·m ⁻³)	C-CH ₄ (g·m ⁻³)	GWP (g CO ₂ -eq·m ⁻³)
S ¹	4,92± 0,71 a	0,24± 0,01 a	0,01± 0,00 a	0,009± 0,001 a	1,23± 0,06 a
S+Act	5,95± 1,09 a	12,80± 1,58 b	20,18± 2,10 b	0,269± 0,038 b	65,40± 7,87 b
S+H ₂ SO ₄	5,65± 1,00 a	17,51± 2,93 c	26,87± 3,93 c	0,368± 0,052 c	89,10± 14,19 c
S+FeCl ₃	5,93± 1,22 a	13,13± 2,43 b	19,97± 2,79 b	0,241± 0,061 b	65,48± 12,31 b

Letras diferentes en la misma indican diferencias significativas entre tratamientos para $p \leq 0,05$. ¹: Purín control no agitado.

Comparando las emisiones en la aplicación con las emisiones posteriores, durante el almacenamiento, vemos como las emisiones debidas adición de bioactivador supusieron una parte pequeña (0,01% para NH₃, 0,98% para CO₂, 0,71% para N₂O y 0,02 para CH₄) ya que el pico inicial se sostuvo durante muy poco tiempo, el mínimo de la agitación. Sin embargo, en el caso S+H₂SO₄ y especialmente S+FeCl₃, la emisión durante la adición de los productos tuvo una contribución importante, debido a las bajas emisiones de estos tratamientos durante el almacenamiento, especialmente en el caso del metano. Así, las emisiones debidas a la aplicación de H₂SO₄ o FeCl₃ fueron de 0,06% y 0,67% para NH₃, 1,93 y 3,45% para CO₂, 1,85 y 4,78% para N₂O y 0,80 y 15,96% para CH₄ respectivamente.

8.5. DISCUSIÓN

8.5.1. Composición del purín

Las características generales del purín utilizado en este ensayo están en línea con las encontradas en la bibliografía excepto el porcentaje de N (5,24 %), cuyos valores fueron menores de lo esperado (de 8,3 a 12,8 %). (Antezana et al., 2016; Beccaccia et al., 2015; Martínez-Suller et al., 2008; Moral et al., 2005; Yagüe et al., 2012).

Los purines acidificados con H₂SO₄ o FeCl₃ incrementaron el pH a los 3 meses respecto del momento tras la adición debido al efecto tampón del propio purín. En los purines, el sistema tampón es complejo y está controlado principalmente por ácido carbónico – bicarbonato (H₂CO₃/HCO₃⁻ y HCO₃⁻/CO₃²⁻), NH₄⁺/NH₃ y los ácidos grasos volátiles (VFA) (principalmente CH₃COOH/CH₃COO⁻) (Overmeyer et al., 2020; Sommer y Husted, 1995). Estudios previos también hacen referencia a un efecto tampón que provoca un incremento del pH tras la acidificación de más de 1 unidad, similar a lo encontrado en este caso (Kavanagh et al., 2021, 2019; Miranda et al., 2021). En los demás tratamientos a los 3 meses también se observa un incremento del pH, probablemente debido al consumo de ácidos grasos volátiles (Zhang et al., 2011) y la volatilización de NH₃.

Se observaron diferencias estadísticas en la conductividad eléctrica debidas al tratamiento, con efecto creciente de S+Char, S+ H₂SO₄ y S+ FeCl₃ respecto a S+Act y Slurry, que se puede relacionar directamente con la adición de electrolitos en los propios tratamientos. Además puede haber un efecto debido al pH, ya que el pH más ácido favorece la disolución de algunas formas minerales (Hjorth et al., 2010)

Es sabido que la materia seca se incrementa debido al aporte aditivos sólidos o con bajo contenido en agua como H₂SO₄ o FeCl₃ (Pereira et al., 2022; Regueiro et al., 2016a). Aportes elevados pueden provocar un efecto de dilución de la concentración de los

elementos no aportados en la materia seca (Regueiro et al., 2016b). Sin embargo, este efecto no se observa en el valor fertilizante referido a los purines frescos (Fangueiro et al., 2009; Pereira et al., 2022; Regueiro et al., 2016a). Tras el periodo de almacenamiento, varios estudios informan de una disminución menor del contenido de N en los purines tratados respecto del purín sin tratar debido a la reducción de las emisiones (Covali et al., 2021; Regueiro et al., 2016b, 2016a). Los cambios en el equilibrio de nutrientes derivados del mayor contenido en N permiten que los purines tratados con H₂SO₄ y FeCl₃, con una relación N:P y N:K mayor, no solo sean más eficientes y menos contaminantes al reducir emisiones de gases de N y el potencial de eutrofización (ten Hoeve et al., 2016), sino también que las relaciones de nutrientes sean más adecuadas para cultivos exigentes en nitrógeno, por ejemplo, gramíneas como el raigrás, maíz o trigo, con relaciones N:P en torno a 5,5 y N:K de 0,8 a 1,2 (Ciampitti y Vyn, 2014; Sadras, 2006; Santos et al., 2018; Wichmann, 1992).

La utilización del biochar modifica la relación C/N por su riqueza en C y las elevadas dosis que se recomienda utilizar para el tratamiento (Pereira et al., 2022, 2020). Esta modificación podría condicionar la disponibilidad de N en suelo (Taghizadeh-Toosi et al., 2012a). A pesar de que se ha comprobado que parte del N adsorbido en el biochar es biodisponible para las plantas y/o liberado al suelo, también se sabe que la relación C/N del biochar, junto con su pH, son los parámetros que más condicionan la productividad del cultivo cuando éste se utiliza como enmienda (Xu et al., 2021).

8.5.2. Emisiones de gases

El perfil de emisión de gases del purín sin tratar (Slurry) y tratado con bioactivador (S+Act) fue muy similar: La emisión de C-CO₂ y C-CH₄ fue más intensa durante los primeros 30 días, representando aproximadamente el 53% y 70% de las emisiones totales de cada gas. Esto probablemente responda a la descomposición de materia orgánica en moléculas más simples, ácidos grasos volátiles (VFA), CO₂ y CH₄ (Hilgert et al., 2022; Murphy y Thamsiriroj, 2013). La reducción de las emisiones de C-CO₂ a partir del día 30 puede deberse al agotamiento de la materia orgánica más fácilmente degradable y a la reducción de la metanogénesis, de la que el CO₂ es subproducto. Durante este periodo, la acumulación de VFA y el efecto tampón del CO₂ ($CO_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$; $HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$) tienden a acidificar el purín. Aunque la monitorización continua del pH no se llevó a cabo para no interferir con los procesos normales de emisión, formación de costras, estratificación, etc., varios estudios constatan una acidificación inicial del purín al mismo tiempo que se incrementa la concentración de VFA (Aguerre et al., 2012; Miller y Varel, 2003; Overmeyer et al., 2020).

Probablemente, esta acidificación inicial del purín también provocó que la emisión de N-NH₃ durante el primer mes fuese relativamente baja. Tras consumirse los VFA y reducirse la emisión de C-CO₂ y C-CH₄, el pH tiende a aumentar (Popovic y Jensen, 2012). Esto modifica el equilibrio NH₃/NH₄⁺, favoreciendo la emisión de NH₃ (Arogo et al., 2003; Conn et al., 2007; Sommer et al., 2017) lo que pudo provocar que la emisión de amoníaco aumentase notablemente en torno al día 30. En consonancia con esto, los datos de pH muestran una basificación de los purines sin tratar (Slurry) y tratado con bioactivador (S+Act) (+0,88, +0,87 respectivamente) en el periodo de 3 meses.

La emisión de C-CH₄ mostró una dinámica similar a la del C-CO₂, con tasas de emisión elevadas hasta el día 30, seguidas de una fuerte reducción hasta el día 50 para situarse en tasas de emisión bajas hasta el final del ensayo. Durante los primeros 30 días, la proporción de carbono perdido en forma de metano en los tratamientos Slurry y S+Act fue del 64% C-CH₄/(C-CO₂+C-CH₄), similar a la registrada por Misselbrook et al. (2016) o Sommer et al. (2007) para temperaturas cálidas (17 y 20°C respectivamente). La

degradación de la materia orgánica vía metanogénica fue la principal en esta fase inicial, favorecida por la consecución de condiciones favorables: I) La temperatura media durante los primeros 30 días fue de aproximadamente 20°C, óptima para la metanogénesis (Qu y Zhang, 2021). La temperatura es el principal factor que controla la emisión de CH₄ durante el almacenamiento, siendo su efecto sobre las emisiones, de tipo exponencial (Petersen et al., 2013; Qu y Zhang, 2021). II) El purín utilizado presentó un bajo contenido en MS, y se ha comprobado que los menores niveles de materia seca (MS) favorecen una mayor emisión de CH₄ al garantizar condiciones anaerobias y evitar la formación de una costra superficial donde se podría producir la oxidación de CH₄ (Alan Rotz, 2018; Petersen et al., 2005; Qu y Zhang, 2021). III) El purín utilizado era fresco, por lo que no había sufrido aún el proceso de descomposición, contabilizando todas las emisiones de gases durante el almacenamiento (Bonmatí et al., 2001; Møller et al., 2004); y además, el haberlo recogido en la fosa favorece el pronto inicio del proceso de metanogénesis, porque la población de microorganismos que existe en ella actúa como inóculo (Sommer et al., 2007).

La importancia proporcional del metano sobre las emisiones totales de C disminuye hasta el 50% en el periodo 30-60 días y al 35% en el periodo 60-86 días, probablemente debido a la disminución de la temperatura (Misselbrook et al., 2016), especialmente a partir del día 50, y al progresivo agotamiento del substrato metanogénico. La importancia de la vía metanogénica durante la primera mitad del ensayo en los tratamientos Slurry y S+Act, explicaría que la cantidad de C-CH₄ emitida sea superior al promedio anual de aproximadamente 25 g·C-CH₄·m⁻²·día⁻¹ calculado por Kupper et al. (2020) a partir de 28 observaciones en 11 ensayos diferentes. Además, también se ha demostrado que la mayoría de las emisiones de CH₄ se producen en verano y otoño, la época en que se realizó este ensayo, debido a la mayor temperatura del purín (Kariyapperuma et al., 2018; Maldaner et al., 2018).

La adición de microorganismos mediante el tratamiento S+Act no supuso ninguna modificación sustancial ni en la composición ni en el perfil de emisión de gases durante el almacenamiento. Tan solo se pudo observar una reducción de la tasa de emisión de N₂O en días concretos que no implicó reducciones en la cantidad total emitida. (San Martín Ruiz et al. (2022) usando el mismo producto en purín de vacuno observaron reducciones en las emisiones de CH₄ y especialmente de N₂O, aunque en ningún caso encontraron diferencias significativas entre los tratamientos.

El uso de aditivos biológicos respecto de químicos como H₂SO₄ o FeCl₃, tiene como atractivo un coste de tratamiento menor (Kavanagh et al., 2021), mayor seguridad en la aplicación o la no acumulación de elementos concretos como azufre o hierro en el purín. Esto ha despertado el interés de los investigadores por los aditivos biológicos aunque, en muchos casos, tampoco se ha encontrado ningún efecto sobre las emisiones durante el almacenamiento (Choi et al., 2015; McCrory y Hobbs, 2001; Nykänen et al., 2010; Owusu-Twum et al., 2017b; Provolto et al., 2016; Van der Stelt et al., 2007). Además, la efectividad está condicionada por la formulación del producto (Wheeler et al., 2011), la temperatura de incubación (Bastami et al., 2016) y el tiempo tras la aplicación del producto (Kim et al., 2008).

La acidificación con sulfúrico consiguió reducir las emisiones de amoníaco al modificar el equilibrio NH₃/NH₄⁺. Son muchos los artículos y revisiones que se han centrado en la acidificación del purín como un método eficaz para reducir las emisiones, especialmente de NH₃, obteniéndose eficacias de un 50 a 86% (similares a las de nuestro estudio) que dependen del pH final (Dai y Blanes-Vidal, 2013; Fanguiero et al., 2015a). Además, la acidificación también limitó las pérdidas de C, especialmente como CH₄, debido a la reducción todas las vías de descomposición microbiana (acidogénesis,

acetogénesis e metanogénesis) a excepción de la hidrólisis (Hjorth et al., 2013; Ottosen et al., 2009; Petersen et al., 2012). Estudios anteriores registraron reducciones de la emisión de CH_4 de entre un 56% y un 81% por la acidificación con sulfúrico (Fangueiro et al., 2015a; Kavanagh et al., 2019; Regueiro et al., 2016b; Sajeev et al., 2018). La mayor eficacia en este estudio probablemente esté relacionada con elevadas emisiones en el purín sin tratar, debido a la importancia de la vía de descomposición metanogénica por las condiciones favorables, como ya se ha explicado. En cuanto a la eficacia en las reducciones de emisión de CO_2 , son pocos los estudios que se centran en este gas ya que su importancia en el GWP durante el almacenamiento es mucho menor que la del CH_4 y el N_2O (Regueiro et al., 2016b) y además las emisiones principales de CO_2 de la ganadería se deben a la cría de los animales (Steinfeld et al., 2006; Zhou et al., 2018). Sin embargo, la emisión de CO_2 puede tener un papel importante sobre el sistema tampón de pH y las emisiones de NH_3 (Dai y Blanes-Vidal, 2013) tal y como se ha hipotetizado anteriormente. Regueiro et al. 2016b) consiguieron reducir un 48% la emisión de CO_2 tras la acidificación con sulfúrico, mientras que Dai y Blanes-Vidal, (2013) o Fangueiro et al. (2013) no encontraron un efecto significativo y demostraron que parte de las emisiones de CO_2 se producían durante el propio proceso de acidificación, debido principalmente a la agitación.

La acidificación también consiguió importantes reducciones en la emisión de N_2O , probablemente por lograr inhibir el proceso de nitrificación/desnitrificación (Owusu-Twum et al., 2017; Regueiro et al., 2016b). Estudios previos, encontraron que la acidificación (excepto al usar HNO_3) puede reducir las pérdidas de N_2O durante el almacenamiento del purín en hasta un 90% (Berg et al., 2006; Regueiro et al., 2016b).

El tratamiento con FeCl_3 mostró las mayores reducciones de emisión de todos los gases. Hasta donde nosotros conocemos, tan solo Kavanagh et al. (2019, 2021) han ensayado este aditivo durante el almacenamiento del purín. En una primera prueba obtuvieron una eficacia en la reducción de emisiones de metano y amoníaco de un 98 y 97%, similares a las de este estudio. En un ensayo posterior confirmaron estos resultados al comprobar reducciones significativas de NH_3 , CH_4 y CO_2 que desaparecían o se reducían al bajar la dosis del 1,1%.

La mayor reducción de las emisiones al utilizar FeCl_3 con respecto a la H_2SO_4 en este estudio puede deberse a la consecución de un pH en torno a 0,45 unidades más ácido, lo que condiciona las emisiones (Dai y Blanes-Vidal, 2013). No obstante, Kavanagh et al. (2019) comprobaron que el efecto del FeCl_3 se mantiene incluso con un pH por encima de 6 y sugieren que su capacidad para reducir las emisiones se basa en la creación de un medio desfavorable para los microorganismos, que podría derivar, en parte, del bloqueo de iones de H disponibles.

El biochar no afectó a las emisiones de C, a pesar de que se incrementó su concentración en el purín, probablemente por la gran estabilidad del C del biochar (Kuziyakov et al., 2014; Major et al., 2010). Las investigaciones previas informan de un efecto no homogéneo de la adición de biochar sobre las emisiones. Se observan resultados que van desde reducciones eficaces del 67% o 25 % para CH_4 y CO_2 a incrementos de la emisión del 221% y 57 % respectivamente (Maurer et al., 2017; Meiirkhanuly et al., 2020; Pereira et al., 2022, 2020). La diferencia en el efecto puede deberse a la capacidad de adsorción de CH_4 y CO_2 del biochar, que a su vez depende del tamaño de poro (Meiirkhanuly et al., 2020; Zhang et al., 2013); y a la estabilidad del biochar, que dependerá principalmente del material utilizado y la temperatura y proceso de pirolisis (Bruun et al., 2011; Lyu et al., 2022).

El biochar limitó las pérdidas de NH_3 gracias a su capacidad de adsorción de NH_3 y NH_4^+ (Nelissen et al., 2012; Taghizadeh-Toosi et al., 2012a). El propósito del biochar era,

además de actuar como adsorbente de NH_3 y NH_4^+ , crear una capa que limitase el intercambio gaseoso entre el purín y la atmósfera; sin embargo, al hidratarse y precipitar, este efecto se limitó al primer mes. Holly y Larson (2017) comprobaron que no existen diferencias significativas entre aplicar el biochar en la superficie o mezclarlo con el purín, especialmente a partir del primer mes, por lo que la adsorción parece la principal vía para evitar las pérdidas de NH_3 . La eficacia de reducción fue del 40,8%, similar a la obtenida por Pereira et al., (2022). Aunque los valores más habituales rondan eficacias del 12 a 25% (Maurer et al., 2017; Meirkhanuly et al., 2020; Pereira et al., 2020) también se han encontrado eficacias mayores al 70% e incluso 95% (Dougherty et al., 2017; Holly y Larson, 2017). A partir del día 30, la emisión de NH_3 vuelve a aumentar quizás debido a la saturación de las posiciones de adsorción y la no existencia de la capa superficial.

El biochar tuvo un efecto negativo sobre las emisiones de N_2O . Durante los primeros 10 días en los que el biochar se mantuvo seco las emisiones se redujeron; sin embargo, al hidratarse y hundirse en el purín (desde el día 10 al 30), se creó un mosaico de micrositios aeróbicos y anaeróbicos que favorecieron el proceso de nitrificación-desnitrificación y por tanto la producción de N_2O (Dinuccio et al., 2008). Cuando el biochar precipitó, las tasas de emisión volvieron a ser similares a las del purín sin tratar (días 46 a 86). El comportamiento del biochar quizás responda a ciertas propiedades que pueden variar ampliamente entre un biochar y otro, como la hidrofobicidad (Meirkhanuly et al., 2020) o la granulometría, por lo que escoger adecuadamente el biochar a utilizar pudo condicionar el resultado. Pereira et al. (2022) encontraron reducciones de un 24% en la pérdida de N_2O con la mezcla de un 5% de biochar. Sin embargo, otros estudios informan de efectos no significativos o incrementos de hasta 3 veces las emisiones de N_2O respecto del purín sin tratar (Liu et al., 2021; Meirkhanuly et al., 2020).

Las emisiones de GWP fueron coincidentes con los datos de emisión basal que reporta la revisión de Kupper et al. (2020) de $69,73 \text{ kg} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$, $11,82 \text{ kg} \cdot \text{CH}_4 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$ y $14,81 \text{ g} \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{año}^{-1}$, lo que equivaldría a $95,33 \text{ kg}$ de $\text{CO}_2\text{-eq.} \cdot \text{m}^{-2}$ para un periodo de 86 días como el de este ensayo. Sin embargo, la horquilla de datos encontrados en la bibliografía van desde 0,34 a $23,87 \text{ kg}$ de $\text{CO}_2\text{-eq.} \cdot \text{m}^{-2}$ (Fangueiro et al., 2008; Pereira et al., 2022, 2020; Rodhe et al., 2012), probablemente debido a variaciones en la temperatura y periodo de almacenamiento, el área de emisión o la composición del purín (Rodhe et al., 2012; Samer et al., 2015). El metano fue el principal gas responsable de las emisiones de GWP (94% del total) en los tratamientos Slurry, S+Act y S+Char. Otros autores también informan de que más del 80% del GWP del almacenamiento del purín se debe la liberación de CH_4 a la atmósfera (Berg et al., 2006; MacLeod et al., 2013; Samer et al., 2015). Por tanto, tratamientos eficaces en la reducción de emisiones de metano también lo serán en la reducción del GWP. En este caso los tratamientos con H_2SO_4 y FeCl_3 consiguieron reducciones superiores al 90%. Los resultados son similares a los encontrados por Petersen et al. (2014) que informa de reducciones del 94 a 98% utilizando acidificación con sulfúrico. Reducciones eficaces, aunque en menor medida (69% y 59% de reducción respectivamente), se obtuvieron en los estudios de Prado et al. (2020) o Regueiro et al. (2016b).

Se comprobó que una cantidad significativa de gases de efecto invernadero son emitidos durante la aplicación de los productos, probablemente debido a la alteración que provoca la agitación. De hecho Dai y Blanes-Vidal, (2013) comprobaron que las emisiones de CO_2 fueron iguales o menores al acidificar y agitar que solo agitando. Si bien en la práctica, la agitación probablemente podría evitarse dosificando los productos en función del caudal de llenado de las fosas, lo que seguramente reduciría la emisión debida a la aplicación de los productos.

Excepcionalmente, la emisión de NH_3 apenas se incrementó debido a la aplicación de los productos, probablemente debido a la rotura del sistema tampón y reducción del pH en la superficie del purín, tal y como hipotetizan Blanes-Vidal et al., (2009) y Dai y Blanes-Vidal (2013).

8.6. CONCLUSIONES

La adición de FeCl_3 resultó el método más eficaz para reducir las emisiones de NH_3 (98%), CO_2 (71%), N_2O (88%) y CH_4 (99%) lo que permitió reducir en más de un 98% el GWP del purín tratado durante el almacenamiento. Aunque en menor medida, la acidificación con H_2SO_4 también redujo la emisión de gases, especialmente NH_3 (80%) y CH_4 (97%), reduciendo el GPW en un 95%. El biochar aplicado en superficie, a pesar de mostrar una tendencia a reducir las emisiones de NH_3 , también indicó un posible incremento de las emisiones de N_2O que en ningún caso resultaron en diferencias significativas. Las propiedades fisicoquímicas del biochar podrían condicionar mucho su comportamiento físico al ser aplicado al purín, por lo que en los estudios se debería atender a sus características, muy dependientes de la forma de obtención.

En cuanto al aditivo biológico, no se observó la influencia de la adición del bioactivador utilizado en ninguno de los parámetros estudiados.

Durante la aplicación de bioactivador y del FeCl_3 la emisión de CO_2 , CH_4 y especialmente N_2O fue muy superior a la del purín sin alterar, seguramente debido a la propia agitación. Durante la aplicación de H_2SO_4 , la emisión de estos gases fue mayor, probablemente por la oxidación de materia orgánica. La cantidad emitida durante la aplicación respecto de la emitida durante todo el almacenamiento representa una parte muy pequeña en el caso del bioactivador (<1%) pero cobra importancia en los tratamientos con H_2SO_4 (0,06 a 1,93 %) y FeCl_3 (0,67 a 15,96%) ya que la emisión total fue menor, no siendo por tanto, un motivo para rechazar su utilización.

La adición de FeCl_3 , H_2SO_4 y de biochar provocó un incremento de materia seca y un enriquecimiento en Fe, S o C respectivamente, como es lógico. Además, los purines tratados con H_2SO_4 y especialmente con FeCl_3 mostraron un mayor contenido en N (sobre peso fresco), así como mayor proporción de N- NH_4 , seguramente por haber reducido sus emisiones gaseosas.

9. CAPÍTULO IV: EFECTO DE ADITIVOS QUÍMICOS, BIOLÓGICOS O BIOCHAR EN LAS EMISIONES GASEOSAS (NH₃, N₂O, CH₄ Y CO₂) Y LA DISPONIBILIDAD DE N DEL PURÍN APLICADO AL SUELO

9.1. RESUMEN

La aplicación de purines al suelo puede generar importantes emisiones de NH₃ y gases de efecto invernadero a la atmósfera, que además suponen una pérdida económica para el agricultor. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto de un bioactivador a base de microorganismos, biochar, H₂SO₄ y FeCl₃ aportados al purín durante su almacenamiento, sobre las emisiones gaseosas y la disponibilidad de N en el suelo tras la aplicación. Los tratamientos más eficaces en la mitigación de emisiones fueron el H₂SO₄ y el FeCl₃, que redujeron en más de un 90% las pérdidas de NH₃, N₂O y CH₄ durante 30 días tras la aplicación, mitigando el potencial de calentamiento global (GWP) de los purines. Para estos tratamientos se observó un retraso en la nitrificación y mayores niveles de nitrógeno mineral en el suelo 111 días después de la aplicación, probablemente por los mayores aportes de N, menores pérdidas y menor relación C mineralizable/N. El biochar también resultó eficaz al reducir las emisiones de NH₃, en un 68%. El C aportado con el biochar mostró buena estabilidad, no mostrando diferencias con el purín en la cantidad de C mineralizado, ni reducción en la disponibilidad de N. El bioactivador dio lugar a una reducción no significativa del 33% de las emisiones de NH₃; así como a la reducción significativa de la tasa de emisión de N₂O, pero solo en días concretos y no en la cantidad total. Por tanto, los tratamientos con FeCl₃ y H₂SO₄ serían los más recomendables por su elevada efectividad en la mitigación de las emisiones y su efecto como inhibidor de la nitrificación; la adición de biochar, además de reducir las emisiones de NH₃ (las más cuantiosas) también aporta C estable al suelo.

Keywords, emisiones GEI, acidificación, cloruro férrico, bioactivador, GWP.

9.2. INTRODUCCIÓN

La producción ganadera es responsable del 60% del total de las emisiones de NH₃, debiéndose en su mayoría a la gestión y aplicación del estiércol/purín/desechos ganaderos (Uwizeye et al., 2020). También, el 25% de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en la producción ganadera están relacionadas con la gestión y aplicación del purín (Gerber et al., 2013). Por tanto, una reducción en las emisiones de NH₃ y GEI en la gestión del purín puede implicar una reducción significativa a nivel global.

Por otro lado, reducir las emisiones gaseosas permite conservar los nutrientes del purín e incrementar su valor fertilizante (Kai et al., 2008; Sajeev et al., 2018). Son varias las técnicas disponibles para lograr esto (Sajeev et al., 2018; Webb et al., 2010). Por ejemplo, la inyección del purín al suelo es una medida eficaz para reducir las emisiones

de NH_3 (Sommer y Hutchings, 2001; Webb et al., 2010). Sin embargo, puede provocar un incremento de las emisiones de N_2O , CH_4 y mayor consumo de combustible, incrementando el potencial de calentamiento global (GWP) de la gestión de los purines (Herr et al., 2019; Severin et al., 2015; Velthof y Mosquera, 2011). Además, este consumo extra de combustible implica un sobrecosto para el agricultor estimado en $2 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ de purín (Huijsmans et al., 2016). La baja concentración de nutrientes en el purín hace que la implementación de algunas técnicas por parte de los agricultores pueda ser más costosa que comprar fertilizantes minerales (Sommer y Knudsen, 2021).

Una opción eficaz y económica para reducir las emisiones y conservar los nutrientes en el purín puede ser la adición de productos directamente al mismo, ya que no requieren de inversión inicial ni coste operacional más allá del coste del producto (Bittman et al., 2014; Hjorth et al., 2010; Kavanagh et al., 2021). La acidificación con H_2SO_4 ha sido ampliamente probada como una de las mejores técnicas disponibles para mitigar las emisiones de NH_3 a bajo costo ($0,4$ a $0,6 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$) (Fangueiro et al., 2015a; Sajeev et al., 2018; ten Huf et al., 2023). El uso de FeCl_3 ha mostrado resultados prometedores al mitigar las emisiones durante el almacenamiento del purín (Kavanagh et al., 2021, 2019). Sin embargo, hasta donde nosotros conocemos, solo Brennan et al. (2015) han medido la influencia de FeCl_2 en la emisión de gases tras la aplicación del purín a campo. Durante años, también el uso de microorganismos ha despertado un fuerte interés debido a que las dosis de inclusión son bajas y son seguros de utilizar (McCrory y Hobbs, 2001; Provolto et al., 2016; Wheeler et al., 2011). En los últimos años el biochar se ha probado como enmienda del purín, ya sea mezclado o creando una capa en la superficie, por su capacidad para reducir las emisiones de amoníaco al adsorber NH_3 y NH_4^+ (Baral et al., 2023; Holly y Larson, 2017). Además, tras la aplicación, el biochar resulta atractivo por su mejora de la fertilidad y la salud del suelo, el rendimiento de los cultivos o el secuestro de carbono (Murtaza et al., 2023; Xu et al., 2021).

9.3. METODOLOGÍA

9.3.1. Toma de muestras de suelo

El suelo fue recogido en los primeros 15 centímetros de una parcela agrícola dedicada a cultivo de forrajes situada en el municipio de Pol, Lugo, NW de España ($43^\circ 6,82' \text{ N}$, $7^\circ 22,11' \text{ W}$). El suelo se secó y tamizó por 5 mm, se rehidrató (al 60% de capacidad de campo) y se preincubó durante 2 semanas antes del inicio del ensayo. El suelo empleado es de textura franca, $\text{pH}_{(1:2,5 \text{ H}_2\text{O})}$ de 5,56, 9,34% de materia orgánica (calcinación 540°C), $76,46 \text{ mg P Olsen} \cdot \text{kg}^{-1}$ y contenido en cationes extraídos con NH_4Cl 1N de 5,00, 0,86, 0,16, 0,67, y $0,78 \text{ cmol}_{(+) } \cdot \text{kg}^{-1}$ para Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , y Al^{3+} respectivamente.

9.3.2. Preparación del purín porcino

El purín procedió de una granja de ciclo completo (madres, crías y cebo) de 2.500 madres, situada en la provincia de Lugo, NO de España. En bidones de 230 L se dispusieron 190 L de purín previamente homogeneizado. En cada bidón se aplicó uno de los siguientes tratamientos a estudiar:

Slurry: purín almacenado sin tratar

S+Act: se utilizó el producto bioactivador (BiopranaTM, Pontevedra, España), compuesto por bacterias y levaduras. De acuerdo con la ficha técnica, se preparó una mezcla de agua sin cloro, Bioprana y leche en una relación 1:0,1:0,01 que tras 12h de reposo fue añadida al purín a una dosis de $1 \text{ L} \cdot \text{m}^{-3}$.

S+Char: sobre la superficie del purín se depositaron 25 g·kg⁻¹ de biochar de madera creando una capa superficial de aproximadamente 5 cm. Las características del biochar se ha descrito previamente, véase 7.3.2

S+H₂SO₄: se añadió ácido sulfúrico concentrado (95-97%) hasta pH 5,5, lo que resultó en una dosis de 3,1 g·kg⁻¹ de purín fresco.

S+FeCl₃: Con el objetivo de lograr un pH inferior a 5,5, se añadieron 27,5 g·kg⁻¹ de cloruro férrico en solución (40% p/p, densidad: 1,49 g·cm⁻³). El pH final obtenido fue de 4,93.

Los bidones se almacenaron en el exterior, a la sombra, cerrados y ventilados (1,5 L·min⁻¹) durante 6 meses. Tras este periodo, el purín fue agitado para tomar 3 alícuotas, 2 para análisis (en fresco y tras liofilización) y una tercera para la aplicación del purín al suelo.

La composición de los purines tras los 6 meses de almacenamiento se muestra en la Tabla 9.1. Para más detalles sobre la preparación del purín o los métodos analíticos, véase 7.3.

9.3.3. Diseño experimental

Mediante tres ensayos paralelos llevados a cabo en laboratorio, se estudió la influencia de los aditivos Bioprana, Biochar, H₂SO₄ y FeCl₃ en la emisión de gases (CO₂, CH₄, N₂O y NH₃) y la mineralización de N, respecto al purín sin tratar, tras la aplicación de los purines al suelo. Además, se incluyó en el diseño un control (suelo sin purín). En los tres ensayos, todos los tratamientos tenían cuatro réplicas a excepción del suelo sin purín que tenía tres.

En todos los casos, la dosis de purín aplicado fue de 100 t·ha⁻¹, equivalente a 98,75 g·kg⁻¹ de suelo. Dado que las características del purín variaban entre tratamientos (Tabla 9.1), las cantidades de materia seca y nutrientes aportadas también resultaron diferentes. El purín se aplicó vertiéndolo sobre la superficie del suelo, simulando una aplicación con tubos colgantes. Durante y tras la aplicación, los suelos se mantuvieron constantemente en cámara climática a 25±2 °C y en oscuridad.

Tabla 9.1. Principales características de los purines porcinos utilizados en el experimento tras 6 meses de almacenamiento, justo antes de su aplicación.

	Slurry	S+Act	S+Char	S+H ₂ SO ₄	S+FeCl ₃
pH	7,82	8,02	7,53	7,51	6,23
CE (dS·m ⁻¹)	16,04	16,13	16,55	17,92	26,5
MS (%)	1,39	1,35	3,06	2,54	2,83
N (% m.s.)	3,61	3,54	2,53	7,85	7,54
C (% m.s.)	35,33	34,82	51,13	32,90	28,78
C/N	9,78	9,82	20,21	4,19	3,82

CE, Conductividad Eléctrica; MS o m.s., materia seca.

9.3.3.1. Ensayo 1. Emisión de CO₂, CH₄ y N₂O

Para determinar la emisión de gases de efecto invernadero se utilizó el método de cámara dinámica. En cubos de polipropileno herméticos de diámetro 157 mm y 170 mm de altura, se coloraron 2,2 kilogramos de suelo húmedo (1,79 kg de suelo seco), generando unos 140 mm de altura de suelo. Por el lateral del cubo y a 20 mm sobre la superficie del suelo, se introducía aire saturado en humedad mediante una bomba a un

caudal de $0,5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. El aire salía libremente por un tubo conectado a la misma altura, pero desfasado 90° . El aire de salida era muestreado mediante un muestreador multipunto (INNOVA 1409, LumaSense Technologies), que tomaba una alícuota de aire y lo enviaba a un analizador multigas fotoacústico (INNOVA 1512, LumaSense Technologies) para medir la concentración de CO_2 , CH_4 y N_2O . Además, el aire de entrada en los cubos (a la salida de la bomba) también era analizado. Previo a la entrada en el analizador, el aire se hacía circular por sílica gel para eliminar la humedad que podría dañar el equipo e interferir en las medidas. Ambos equipos eran controlados remotamente mediante el software INNOVA 7870 (LumaSense Technologies). Durante la mayoría del ensayo se mantuvo una cadencia de medición constante, de modo que en cada punto se tomaba una muestra cada 27 minutos aproximadamente. Para intensificar las medidas justo en el momento de aplicación del purín, cada tratamiento se retrasó 12 horas respecto del anterior. De este modo, en las primeras horas se logró una muestra cada 5 minutos.

Mediante diferencia de concentraciones en el aire de entrada y salida, el flujo de emisión se calculó como:

$$\text{Emisión} = \frac{(C_{\text{salida}} - C_{\text{entrada}})}{\text{Superficie}} \times \text{Flujo}$$

Donde Emisión, es la emisión de gas ($\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$), C_{salida} y C_{entrada} son las concentraciones medias de gas ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, generalmente, a partir de 53 medidas $\cdot \text{día}^{-1}$) en el aire de entrada y de salida respectivamente, Surface es la superficie del cubo ($1,936 \cdot 10^{-6} \text{ ha}$), Flujo es el flujo de aire que atraviesa el bidón ($0,72 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$).

9.3.3.2. Ensayo 2. Emisión de NH_3

El NH_3 emitido se determinó mediante el método de trampa ácida. Se utilizó el mismo diseño y montaje experimental que en el ensayo 1. En este caso, el aire humedecido se introducía en los cubos a un caudal de $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ y salía libremente a través de un tubo sumergido en una solución de ácido bórico de $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La solución de ácido bórico se renovaba en cada muestreo, esto fue, a las 4, 12 y 24 horas y los días 2, 3, 5, 7, 9, 15 y 30 tras la aplicación del purín. El borato que había reaccionado con el amoníaco desprendido se titulaba posteriormente con H_2SO_4 0,01 N.

El potencial de calentamiento global (GWP por sus siglas en inglés, *Global Warming Potential*) se calculó sumando las emisiones de CO_2 equivalente por hectárea, tras utilizar los factores de conversión 1, para CO_2 , 273 para N_2O y 27 para CH_4 (IPCC, 2021). Además, se estimó un 1% de N-NH_3 re-depositado y emitido de nuevo como $\text{N-N}_2\text{O}$ (IPCC, 2019).

Según el diseño experimental elegido se compararon dosis de aplicación de purín iguales, pero la cantidad de N aportado y las pérdidas de N fueron diferentes. Para conocer el GWP por cada unidad de N puesta a disposición del cultivo se escaló el GWP como: $\text{GWP}_{\text{N-escalado}}$ ($\text{kg CO}_2\text{-eq} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ N efectivo}$); siendo el N efectivo = N aplicado – N- N_2O perdido – N- NH_3 perdido.

9.3.3.3. Ensayo 3. Mineralización de N

Para medir la evolución en el suelo de las formas de N mineral se diseñó un tercer experimento. Utilizando el mismo suelo que en los ensayos anteriores, 160 g de suelo húmedo (130g de suelo seco) se colocaron en alveolos de diámetro 40 mm hasta una altura de 140 mm. Se prepararon 23 alveolos, uno para cada unidad experimental (5 tratamientos con 4 réplicas y 3 réplicas control), para cada una de las 8 fechas de muestreo

(7, 13, 20, 17, 41, 55, 84 y 111 días tras la aplicación). Una cantidad equivalente de purín por unidad de superficie se aplicó de la misma forma que en los ensayos previos, sin incorporación. En cada fecha, se tomaba todo el suelo de un alveolo, se mezclaba y una alícuota de 5 gramos se extraía con KCl 2M para a continuación determinar la concentración de nitrato y amonio por métodos colorimétricos (Keeney y Nelson, 1982; Sawicki y Scaringelli, 1971).

La mineralización y nitrificación neta (mg N·kg⁻¹ suelo) entre dos fechas (t-1 y t) se calcularon como:

$$\text{Mineralización neta} = [Nmin_t - Nmin_{\text{suelo}(t)}] - [Nmin_{t-1} - Nmin_{\text{suelo}(t-1)}]$$

$$\text{Nitrificación neta} = [(N-NO_3^-)_t - (N-NO_3^-)_{\text{suelo}(t)}] - [(N-NO_3^-)_{t-1} - (N-NO_3^-)_{\text{suelo}(t-1)}]$$

Siendo el Nmin y Nmin_{suelo} el contenido en N mineral (N-NO₃⁻ + N-NH₄⁺) del suelo fertilizado con purín y el suelo control respectivamente y N-NO₃⁻ y N-NO₃⁻_{suelo} el contenido en N-NO₃⁻ del suelo fertilizado con purín y suelo control respectivamente.

Las tasas de nitrificación o mineralización neta (mg N·kg⁻¹ suelo·día⁻¹) se calcularon dividiendo la nitrificación o mineralización neta entre el número de días entre las fechas de muestreo (t-1 y t).

9.3.4. Tratamiento estadístico

Para el análisis estadístico se usó el programa SPSS Statistics v. 25 de IBM Corp. (Armonk, NY, USA). Se buscaron diferencias significativas entre los tratamientos mediante un test de análisis de varianza de una vía (ANOVA). La prueba de Levene se utilizó para comprobar que las varianzas eran homogéneas. Si se encontraban diferencias estadísticas, la prueba post-hoc de Tukey's HSD se usó para buscar diferencias entre pares de tratamientos. Cuando el test de Levene rechazó la hipótesis nula (homogeneidad de varianzas) se utilizó la prueba T3 de Dunnett.

9.4. RESULTADOS

9.4.1. Emisión de N-NH₃

El tratamiento con purín (Slurry) emitió 12,94 kg de N-NH₃·ha⁻¹ tras 30 días de ensayo (Tabla 9.2). Esto supuso el 25,5% del N total aplicado (Figura 9.1). La aplicación con purín acidificado y purín con cloruro férrico (S+H₂SO₄ y S+FeCl₃) fueron los tratamientos más eficaces en la mitigación de las pérdidas de amoníaco, consiguiendo reducir en más del 93% ($p=0,023$) las pérdidas de N-NH₃ hasta menos del 2% del N_T. De hecho, la emisión tras la aplicación S+FeCl₃ fue muy similar a la del suelo control. La adición de purín con biochar (S+Char) también resultó un método eficaz, aunque en menor medida, al reducir las pérdidas en un 68% ($p=0,031$). La adición del bioactivador al purín (S+Act), si bien mostró una reducción promedio del 33% de las emisiones de N-NH₃ tras la aplicación, no dio lugar a diferencias significativas respecto al purín sin tratar (Slurry). Independientemente del tratamiento, la mayoría de las emisiones ocurrieron en las primeras 4 horas, y el 89% en menos de 24 horas.

Tabla 9.2. Medias y desviaciones estándar de las emisiones de gases acumuladas ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) para diferentes periodos tras la aplicación de los purines.

0 a 12 horas				
	N-NH₃	C-CO₂	N-N₂O	C-CH₄
Suelo	0,07 ± 0,05 b	1,8 ± 0,36 d	0,01 ± 0,02 b	0,00 ± 0,00 e
Slurry	10,36 ± 3,09 a	141,1 ± 23,76 a	0,11 ± 0,02 a	0,30 ± 0,05 b
S+Act	6,54 ± 5,11 ab	142,4 ± 16,21 a	0,13 ± 0,01 a	0,37 ± 0,07 b
S+Char	5,49 ± 2,21 ab	144,0 ± 17,51 a	0,15 ± 0,01 a	0,99 ± 0,18 a
S+H ₂ SO ₄	2,73 ± 2,11 ab	48,7 ± 4,05 b	0,04 ± 0,00 b	0,04 ± 0,01 c
S+FeCl ₃	0,05 ± 0,05 b	16,7 ± 2,44 c	0,02 ± 0,00 b	0,01 ± 0,00 d
12 horas a 9 días				
	N-NH₃	C-CO₂	N-N₂O	C-CH₄
Suelo	0,04 ± 0,02 c	32,24 ± 4,48 c	0,10 ± 0,35 c	0,11 ± 0,03 b
Slurry	2,53 ± 0,53 a	145,62 ± 37,57 ab	0,68 ± 0,30 b	0,58 ± 0,27 ab
S+Act	1,80 ± 1,25 ab	137,26 ± 21,18 b	0,54 ± 0,07 bc	0,62 ± 0,21 ab
S+Char	0,92 ± 0,11 bc	143,17 ± 24,43 b	1,26 ± 0,20 a	1,47 ± 0,38 a
S+H ₂ SO ₄	0,62 ± 0,39 bc	218,89 ± 44,57 a	0,22 ± 0,05 bc	0,15 ± 0,05 b
S+FeCl ₃	0,05 ± 0,01 c	196,11 ± 38,15 ab	0,21 ± 0,00 bc	0,11 ± 0,02 b
9 a 30 días				
	N-NH₃	C-CO₂	N-N₂O	C-CH₄
Suelo	0,00 ± 0,00 b	86,23 ± 32,49 a	0,49 ± 0,45 a	0,20 ± 0,08 a
Slurry	0,05 ± 0,03 a	106,25 ± 20,75 a	0,54 ± 0,16 a	0,38 ± 0,16 a
S+Act	0,02 ± 0,02 ab	124,19 ± 47,06 a	0,47 ± 0,14 a	0,37 ± 0,04 a
S+Char	0,01 ± 0,01 ab	134,87 ± 34,50 a	0,47 ± 0,12 a	0,32 ± 0,05 a
S+H ₂ SO ₄	0,02 ± 0,02 ab	140,46 ± 30,37 a	0,36 ± 0,23 a	0,26 ± 0,07 a
S+FeCl ₃	0,00 ± 0,00 ab	150,90 ± 26,66 a	0,47 ± 0,00 a	0,23 ± 0,05 a
0 a 30 días				
	N-NH₃	C-CO₂	N-N₂O	C-CH₄
Suelo	0,11 ± 0,05 c	120,23 ± 28,16 b	0,60 ± 0,14 b	0,32 ± 0,09 c
Slurry	12,94 ± 3,61 a	392,98 ± 76,15 a	1,33 ± 0,38 ab	1,44 ± 0,48 bc
S+Act	8,36 ± 6,33 ab	403,88 ± 42,48 a	1,14 ± 0,45 ab	1,53 ± 0,28 ab
S+Char	6,43 ± 2,31 abc	422,02 ± 66,71 a	1,87 ± 0,18 a	3,00 ± 0,62 a
S+H ₂ SO ₄	3,37 ± 2,51 bc	408,09 ± 21,70 a	0,62 ± 0,16 b	0,48 ± 0,11 c
S+FeCl ₃	0,10 ± 0,06 c	363,68 ± 54,76 a	0,70 ± 0,00 b	0,37 ± 0,06 c

Letras diferentes en la misma columna y para el mismo periodo indican diferencias significativas entre tratamientos para $p \leq 0,05$.

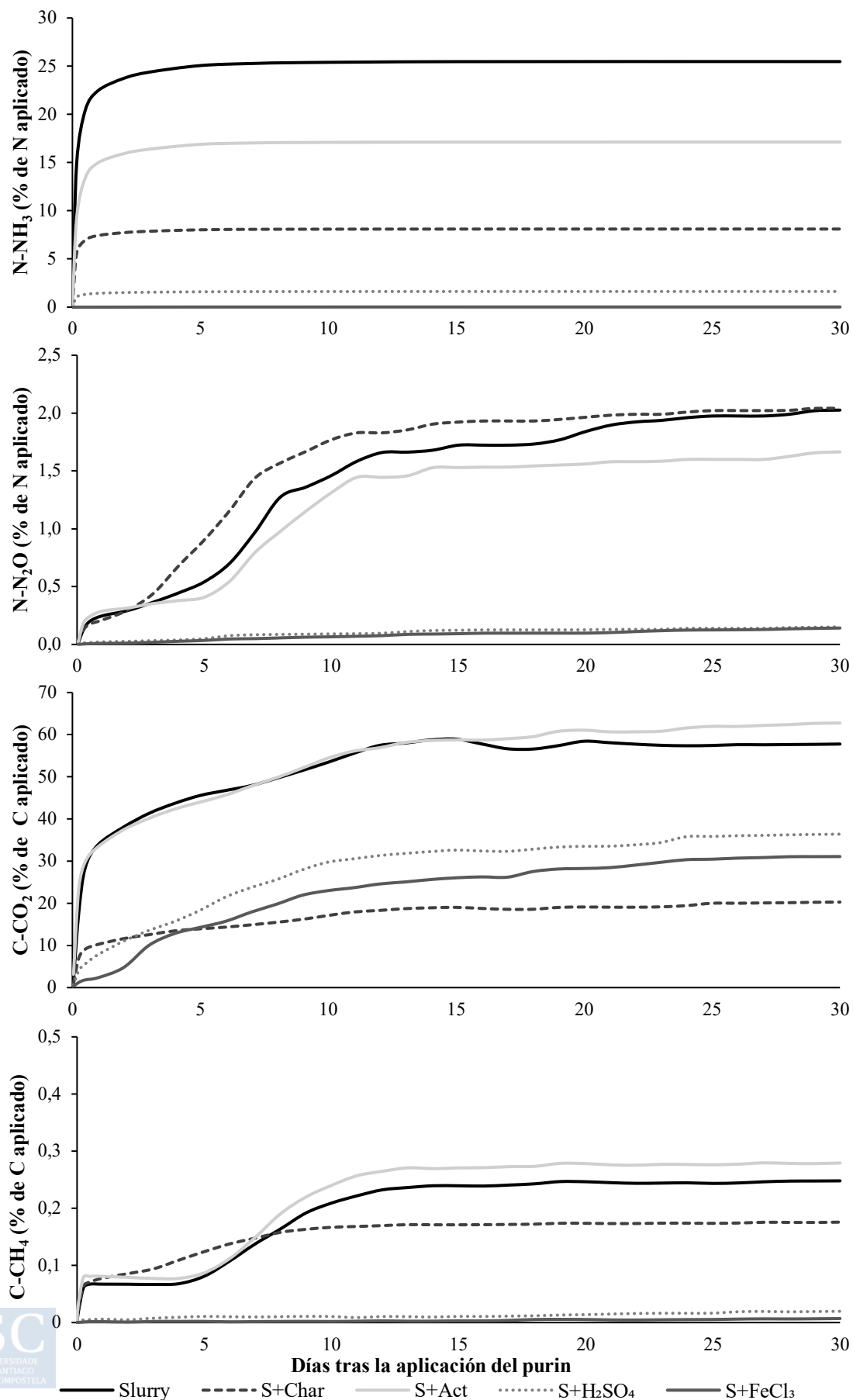


Figura 9.1. Emisiones netas de gases tras la aplicación de los purines a campo.

9.4.2. Emisión de C-CO₂

La aplicación de cualquiera de los purines provocó una mayor emisión de C-CO₂ respecto al suelo control durante todo el ensayo (Figura 9.1). Sin embargo, las dinámicas de emisión difirieron entre tratamientos. La aplicación del Slurry, S+Char o S+Act provocó una fuerte liberación inicial de C-CO₂ (Tabla 9.2), dando lugar en las primeras 12h al 35% del C-CO₂ total emitido. Por el contrario, la aplicación de purines tratados con H₂SO₄ o FeCl₃ mostraron una liberación menor y más constante a lo largo del ensayo, representando, las primeras 12h el 12% y 5% del C-CO₂ total emitido respectivamente. Tras 30 días de ensayo, Slurry había emitido el 56% del C aplicado, mientras que H₂SO₄ o FeCl₃ tan solo el 39 y 34% respectivamente (aunque sin diferencias estadísticamente significativas, $p=0,297$; $p=0,135$).

El uso del bioactivador (S+Act) no provocó ninguna diferencia en la emisión de C-CO₂ respecto de Slurry. S+Char también dio lugar a una cantidad similar de C-CO₂ liberado. No obstante, la mayor concentración de C en este purín por el aporte del biochar hizo que el porcentaje de C emitido respecto del C aplicado fuera mucho menor, siendo el único tratamiento que redujo significativamente la emisión de C-CO₂ (en relación al C total aplicado).

9.4.3. Emisión de C-CH₄

La aplicación de cualquiera de los purines generó un pico inicial de emisión de C-CH₄ (Figura 9.1). La intensidad del pico varió en función de los tratamientos de acuerdo con el siguiente gradiente: S+Char (7,70 kg C-CH₄·ha⁻¹·día⁻¹) > S+Act y Slurry (3,38 y 1,89 kg C-CH₄·ha⁻¹·día⁻¹ respectivamente) > S+H₂SO₄ (0,27 kg C-CH₄·ha⁻¹·día⁻¹) > S+FeCl₃ (0,04 kg C-CH₄·ha⁻¹·día⁻¹). La aplicación de S+FeCl₃ no mostró diferencias con el suelo control después de 1h tras la aplicación. De manera similar, la aplicación de S+H₂SO₄ dejó de diferenciarse del suelo control después de 4h de la aplicación. Los tratamientos Slurry y S+Act también mostraron una tasa de emisión diaria similar a la del control 12h tras la aplicación, pero entre los días 6 y 9 desarrollaron un nuevo pico de emisión, de menor intensidad (emisión diaria promedio: 0,15 kg C-CH₄·ha⁻¹·día⁻¹), pero que dio lugar al 41 y 44% de las emisiones totales de CH₄ de cada tratamiento. S+Char, fue el tratamiento que más metano emitió; no obstante, la mayor concentración de C en este purín provocó que el porcentaje de C emitido respecto del total aplicado sea similar al Slurry y S+Act. Tan solo los tratamientos S+H₂SO₄ y S+FeCl₃ lograron una reducción eficaz tanto de la cantidad total de metano emitida (Tabla 9.2), como del porcentaje de C perdido como C-CH₄. A partir del día 15 tras la aplicación todos los tratamientos mostraron tasas de emisión próximas a cero (<0,03 kg C-CH₄·ha⁻¹·día⁻¹), similares a las que presentó el suelo control durante todo el ensayo (0,007 kg C-CH₄·ha⁻¹·día⁻¹).

9.4.4. Emisión de N-N₂O

De nuevo, las tasas de emisión máximas se observan en las primeras cuatro horas (0,30, 0,42, 0,40, 0,12 y 0,07 kg N-N₂O·ha⁻¹·día⁻¹ para Slurry, S+Char, S+Act, S+H₂SO₄ y S+FeCl₃ respectivamente) seguido de un rápido descenso hasta las 24 h. Además, en los tratamientos Slurry, S+Char y S+Act se observa un segundo pico de menor intensidad entre los días 2 y 12 que generó el 59, 69 y 53% de las emisiones totales de N₂O (37% y 35% para S+H₂SO₄ y S+FeCl₃). A partir del día 12, la tasa de emisión diaria fue similar entre todos los tratamientos y el suelo control (0,02 kg N-N₂O·ha⁻¹·día⁻¹). La aplicación de S, S+Act y S+Char dieron lugar a pérdidas totales como N₂O del 2,03, 1,66 y 2,04% del N aplicado (Figura 9.1). Tan solo S+H₂SO₄ y S+FeCl₃ consiguieron una reducción significativa de la proporción de N perdido como de N₂O en un 93%.

9.4.5. Potencial de Calentamiento Global (GWP)

Para conocer el efecto de cada tratamiento sobre el Potencial de Calentamiento Global (GWP) se han calculado los equivalentes de CO_2 de los otros gases de efecto invernadero (GEI): CH_4 , N_2O directo y N_2O indirecto (Figura 9.3). El CO_2 fue el gas que más contribuyó al GWP, suponiendo el 71,0, 62,3, 77,1, 97,5 y 95,2% para Slurry, S+Char, S+Act, S+ H_2SO_4 y S+ FeCl_3 respectivamente. Además, el N_2O contribuyó con el 22,2, 30,7 y 17,0% del GWP para Slurry, S+Char y S+Act, pero tan solo el 0,7 y 4,6% para S+ H_2SO_4 y S+ FeCl_3 . Finalmente, la importancia relativa de las emisiones de CH_4 o NH_3 redepositado como N_2O indirecto fue menor del 4% en todos los casos, excepto para la contribución del CH_4 a las emisiones de GEI de S+Char, donde representó el 5,5%.

Ninguno de los tratamientos mostró diferencias con Slurry ($1407 \text{ kg CO}_2\text{-eq.}\cdot\text{ha}^{-1}$) y tan solo S+Char, que generó el máximo GWP ($1774 \text{ kg CO}_2\text{-eq.}\cdot\text{ha}^{-1}$) se diferenció del S+ FeCl_3 que dio lugar al mínimo ($937 \text{ kg CO}_2\text{-eq.}\cdot\text{ha}^{-1}$). S+Act y S+ H_2SO_4 (1347 y $1082 \text{ kg CO}_2\text{-eq.}\cdot\text{ha}^{-1}$ respectivamente) generaron niveles de emisión de GEI similares a Slurry.

Al analizar el GWP escalado por kg de N aportado (Figura 9.3), se observa como S+ FeCl_3 y S+ H_2SO_4 son los que generan menor GWP, $5,53$ y $4,40 \text{ kg CO}_2\text{-eq.}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ N}$ respectivamente. Slurry, S+Act y S+Char dieron lugar a GWP estadísticamente iguales de $40,70$, $35,42$ y $25,5 \text{ kg CO}_2\text{-eq.}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ N}$.

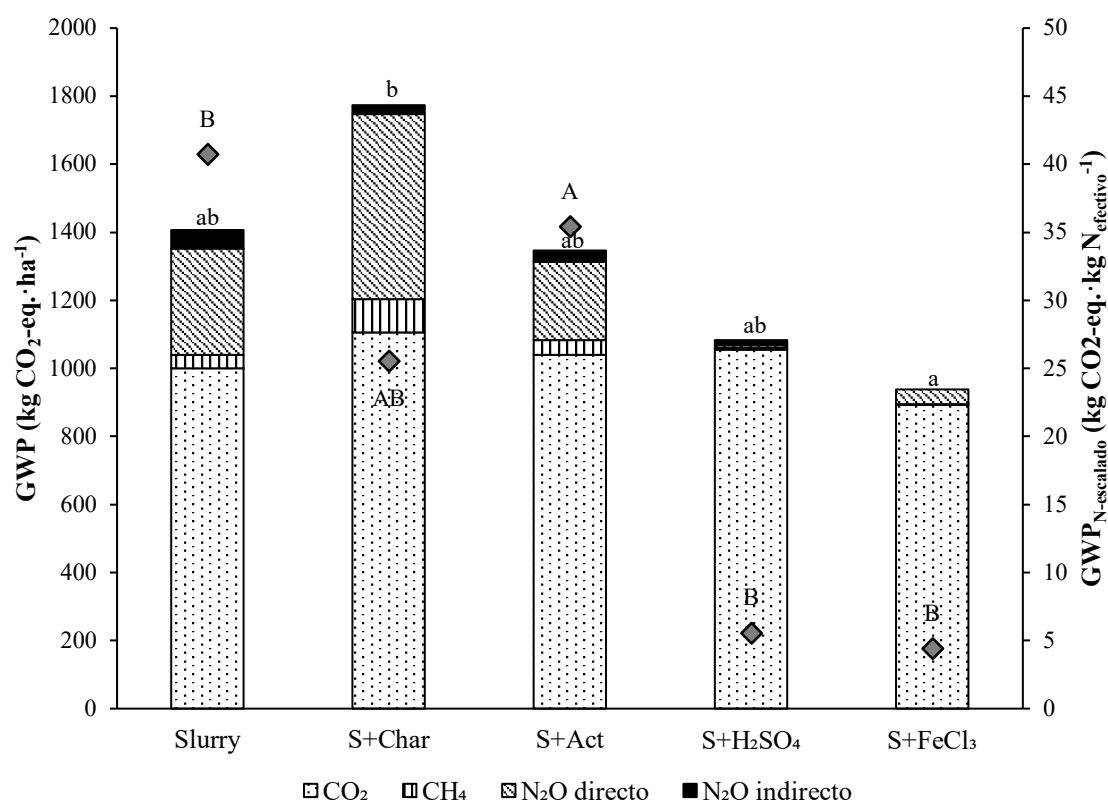


Figura 9.2. Potencial de calentamiento global (GWP) en barras y potencial de calentamiento global escalado por N efectivo (N efectivo, N aplicado - $\text{N-N}_2\text{O}$ - N-NH_3) ($\text{GWP}_{\text{N-escalado}}$) en rombos de los purines tras 30 días desde su aplicación. Letras minúsculas diferentes en cada columna indican diferencias significativas entre tratamientos en GWP para $p \leq 0,05$. Letras mayúsculas diferentes en cada columna indican diferencias significativas entre tratamientos en $\text{GWP}_{\text{N-escalado}}$ para $p \leq 0,05$.

9.4.6. Mineralización de N

La aplicación de cualquiera de los purines incrementó la concentración de N-NH_4^+ inicial en suelo (Figura 9.4). Niveles más altos de amonio se mantuvieron en todos los

suelos fertilizados hasta el día 55 de muestreo ($p \leq 0,032$). Además, en todas las fechas de muestreo (a excepción del día 13), la concentración de N-NH_4^+ en los tratamientos $\text{S+H}_2\text{SO}_4$ y S+FeCl_3 , fue mayor que en Slurry, S+Act o S+Char . Esto probablemente se deba en parte a una mayor concentración de N en estos purines (Tabla 9.1). Contrariamente, la aplicación de los purines no influyó en la concentración de N-NO_3^- en el suelo hasta el día 27 de muestreo. En esa fecha, S+Act y S+Char mostraron una concentración superior de nitrato en el suelo. Slurry comenzó a diferenciarse del suelo control el día 41, $\text{S+H}_2\text{SO}_4$ lo hizo el día 86 mientras que el S+FeCl_3 no mostró diferencias hasta el final del ensayo, 111 tras de la aplicación, lo que sugiere un retraso en la nitrificación en estos dos últimos tratamientos. Entre los días 0 y 55, los tratamientos Slurry, S+Act y S+Char muestran una tasa de nitrificación de 2,16, 1,66 y 1,94 $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ suelo} \cdot \text{día}^{-1}$. A partir de ese día la nitrificación neta para estos tratamientos es negativa. Por el contrario, los tratamientos $\text{S+H}_2\text{SO}_4$ y S+FeCl_3 apenas muestran nitrificación neta hasta el día 41, mientras que en el periodo 41 a 111 días tras la aplicación, la tasa de nitrificación neta es de 0,99 y 1,69 $\text{mg N} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ suelo} \cdot \text{día}^{-1}$ para $\text{S+H}_2\text{SO}_4$ y S+FeCl_3 respectivamente, similar a la señalada para los demás tratamientos.

El día 111, a la finalización del ensayo, todos los tratamientos mostraron una concentración similar de N-NO_3^- en el suelo. Por el contrario, la concentración de N-NH_4^+ y N mineral en el suelo fue mayor en los tratamientos S+FeCl_3 , y $\text{S+H}_2\text{SO}_4$ que en Slurry, S+Char y S+Act . Además, son los dos únicos tratamientos que muestran mineralización neta positiva entre los días 7 y 111 tras la aplicación, 10,27 y 24,03 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ suelo}$ respectivamente. Contrariamente, Slurry, S+Char y S+Act reflejan mineralización neta de -51,05, -55,45 y -64,95 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ suelo}$, es decir, inmovilización. Se observó una fuerte correlación entre la mineralización neta y la relación N total:C mineralizado ($R^2 = 0,906$; $p=0,013$), siendo el C mineralizado la suma de las fracciones C- CO_2 y C- CH_4 .

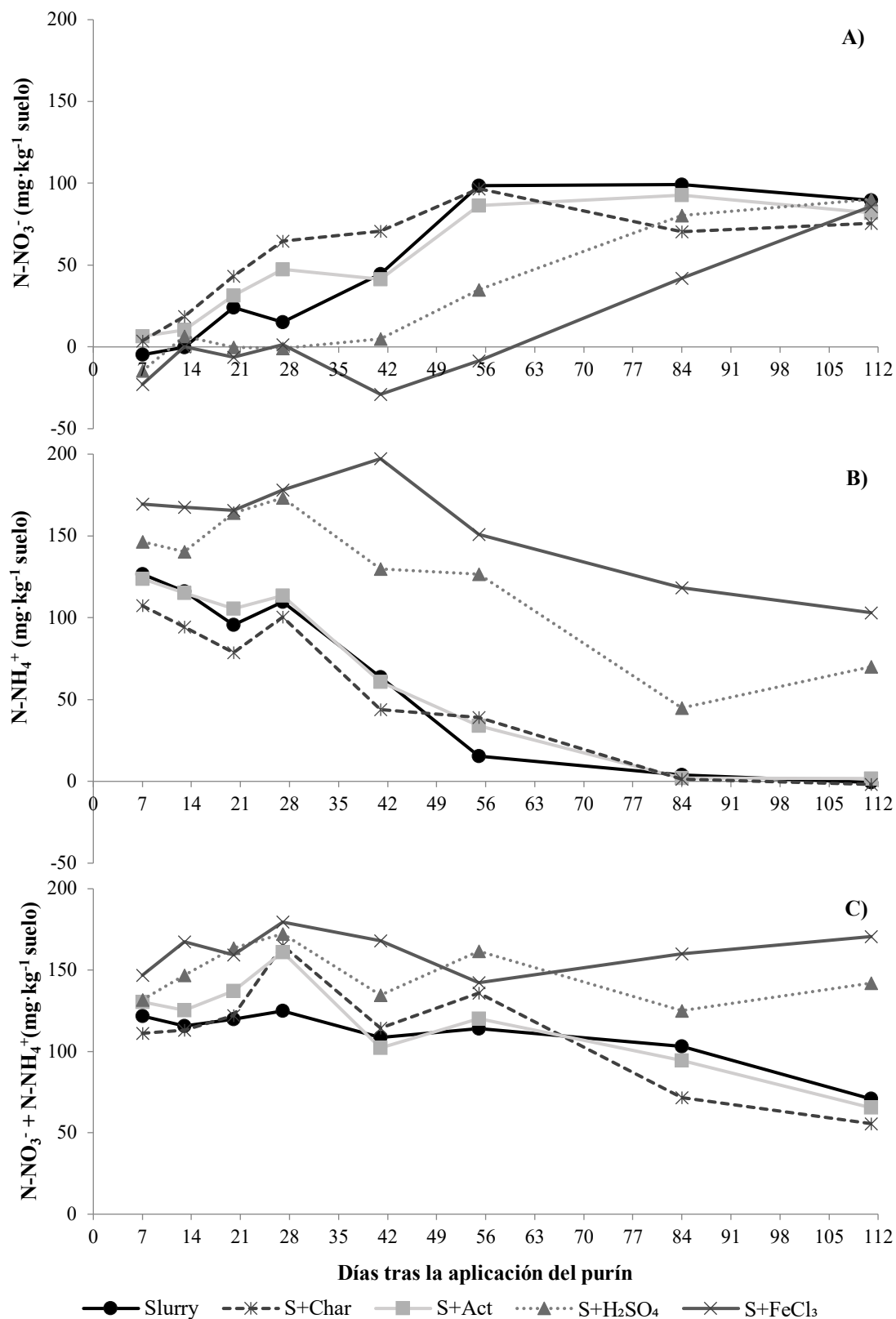


Figura 9.3. Contenido neto de N-NO_3^- (A), N-NH_4^+ (B) y la suma de ambos (C) durante 111 días tras la aplicación de los purines.

9.5. DISCUSIÓN

Una cuarta parte del N aplicado con el Slurry se perdió en forma de N-NH_3 . El resultado se encuentra en el rango de 20 a 25% de N_T perdido como NH_3 que se espera para condiciones de temperatura alta, aplicación superficial y 70% de $\text{N-NH}_4^+/\text{N}_T$ (Hafner et al., 2019; Søgaaard et al., 2002) y que a su vez es similar al 22,3% de pérdidas indicadas por Chantigny et al. (2009) o el 18,7% que informa Monaco et al. (2011) en ensayos previos con condiciones similares. La acidificación se considera uno de los métodos más eficaces al reducir entre 40 y 80% las pérdidas de N como NH_3 (Fangueiro et al., 2015a; Sajeev et al., 2018). En este estudio se añadió ácido hasta aproximadamente pH 5,5; tras 6 meses de almacenamiento, los procesos tampón del purín elevaron el pH hasta 7,51. A pesar de esto, se consiguió una reducción de las emisiones de NH_3 del 93,6% respecto a Slurry. Esto probablemente se deba a: I) un pH más ácido (-0,3 unidades, Tabla 9.1) que modifica el equilibrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ en favor del amonio; II) menor viscosidad y por tanto mayor velocidad de infiltración en el suelo de los purines acidificados (Hjorth et al., 2015); III) supresión del efecto basificador que se produce por la emisión, en las primeras horas, de CO_2 proveniente del carbono inorgánico disuelto en el purín ($\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$). Se ha comprobado que parte del carbono disuelto en los purines se libera durante el propio proceso de acidificación (Dai y Blanes-Vidal, 2013; Fangueiro et al., 2010a), emitiéndose la mayoría de la fracción inorgánica (Fangueiro et al., 2015b, 2013). Así, cuando Slurry fue aplicado al suelo, probablemente el pH superficial aumentase por la emisión de CO_2 (Figura 9.1), modificando el equilibrio $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ en favor del amoniaco; pero esto no ocurrió al aplicar el $\text{S}+\text{H}_2\text{SO}_4$. Puede verse que el CO_2 emitido en las primeras 12h tras la aplicación de $\text{S}+\text{H}_2\text{SO}_4$ es significativamente menor que con el tratamiento Slurry (Tabla 9.2). Pedersen et al. (2022) comprobaron que las emisiones de NH_3 fueron mayores tras la aplicación del purín acidificado en la propia cisterna que tras la aplicación del purín acidificado 4 semanas antes en la fosa. Comprobaron que esto se debió a que el pH superficial tras la aplicación al suelo aumentó entre 0,5 y 1,6 unidades más con el purín acidificado en campo (llegando incluso a $\text{pH} > 8$) que con el acidificado en fosa. Esto probablemente se debiese a que, desde la acidificación en la cisterna hasta que el purín fue aplicado en campo, no se habían producido todas las reacciones tampón, por lo que el purín conservaba parte del C inorgánico disuelto. En la misma línea, Nyord et al. (2013) observaron menores emisiones de NH_3 tras aplicar purín acidificado en el establo a pH 6,8, que tras aplicar purín acidificado en la propia cisterna a pH más ácido, de 6,2, aunque las diferencias no fueron estadísticamente significativas.

Al igual que el H_2SO_4 , probablemente, la eficacia del FeCl_3 para reducir las pérdidas de NH_3 también resida en gran medida en su capacidad para acidificar el purín y crear un ambiente desfavorable para la descomposición de la materia orgánica (Kavanagh et al., 2019). FeCl_3 se ha probado eficazmente para reducir las emisiones de NH_3 y CH_4 durante el almacenamiento del purín (Kavanagh et al., 2021, 2019). Sin embargo, hasta donde nosotros conocemos, solo Brennan et al. (2015) midió las emisiones de amoniaco tras la aplicación al suelo de purín tratado con FeCl_2 , consiguiendo reducirlas en un 54%. En el mismo estudio, al utilizar biochar, la emisión de NH_3 se redujo un 77%, muy similar al 68% conseguido en este ensayo. La eficacia del biochar probablemente se deba a su capacidad para adsorber NH_3 y NH_4^+ (Nelissen et al., 2012; Taghizadeh-Toosi et al., 2012a) que tras la aplicación al suelo sigue siendo biodisponible (Taghizadeh-Toosi et al., 2012b).

Las pérdidas del 2% de N como N_2O observadas tras la aplicación de Slurry y $\text{S}+\text{Act}$ se encuentran en el rango de 0,5 a 4% encontrado en estudios previos (Buchen-Tschiskale et al., 2023; Fangueiro et al., 2010b). Ambos tratamientos, así como $\text{S}+\text{Char}$ mostraron una dinámica en dos picos. El primer pico de emisión de N_2O (primeras 12h),

probablemente se deba a la desnitrificación del nitrato del propio suelo (131 mg N-NO₃⁻·kg⁻¹) estimulado por la adición de una fuente de C rápidamente mineralizable que estimula la actividad microbiana y consume el oxígeno disponible, tal y como señalan Velthof et al. (2003), o Nguyen et al. (2017). Se observó una fuerte correlación entre la emisión de CO₂ y N₂O durante las primeras 12 horas ($R^2 = 0,719$; $p \leq 0,001$). La emisión de CO₂ o N₂O en las primeras 12 horas tras la aplicación fue similar entre los tratamientos Slurry, S+Char y S+Act (Tabla 9.2). Por el contrario, al aplicar S+H₂SO₄ y S+FeCl₃ la emisión de CO₂ inicial fue entre 3 y 9 veces menor y también el pico inicial de emisión de N₂O fue entre 2,5 y 6 veces inferior.

El segundo pico de emisión, entre los días 2 y 12, probablemente se deba a procesos sinérgicos de nitrificación-desnitrificación del amonio aportado con el purín (Cao et al., 2022). La tasa de nitrificación observada en el periodo 7 a 13 días fue de 2,51 mg de N-NO₃⁻·kg⁻¹ suelo·día⁻¹ para S+Char, 0,76 para Slurry y 0,63 para S+Act (Figura 9.4). Probablemente esta mayor nitrificación inicial favorecida por el biochar (T. T. N. Nguyen et al., 2017) fuese lo que provocó un segundo pico de N₂O que se inició antes y fue de mayor intensidad en S+Char que en S o S+Act. Está generalmente aceptado que el biochar tiene capacidad para disminuir la emisión de N₂O (Borchard et al., 2019; Cayuela et al., 2014; Liu et al., 2018); sin embargo, también se ha comprobado que en condiciones de altos contenidos en N inorgánico y relativamente baja humedad (<80% de poros llenos de agua) donde la nitrificación es la principal vía de producción de N₂O, el biochar puede incrementar las emisiones al incrementar también la nitrificación (Liu et al., 2018). Trabajos anteriores obtuvieron resultados similares a los encontrados aquí, con pérdidas de N₂O similares entre el purín y el purín tratado con biochar (Pereira et al., 2022). También son varios los trabajos que estudiando las dinámicas de emisión de N₂O tras la adición de purín al suelo muestran un comportamiento similar en 2 picos (Fangueiro et al., 2017; Köster et al., 2011; Senbayram et al., 2009; Thomsen et al., 2010).

Los estudios llevados a cabo hasta ahora para comprobar el efecto de la acidificación sobre las emisiones de N₂O aportan resultados muy variables. Por ejemplo, Gómez-Muñoz et al. (2016) midieron emisiones acumuladas entre 2 y 5 veces mayores tras la acidificación; Fangueiro et al. (2017), observaron un aumento del 23% en las emisiones de N₂O al acidificar el purín y sin embargo una reducción del 23% al acidificar la fracción líquida. En la misma línea, Fangueiro et al. (2010b) encontraron reducciones del 68% al acidificar la fracción líquida del purín. Buchen-Tschiskale et al. (2023) midieron una tasa de emisión media de N₂O a lo largo del ensayo un 96% inferior al usar un purín acidificado, aunque las diferencias no resultaron estadísticamente significativas. Habitualmente, el incremento de las emisiones de N₂O debido a la acidificación se justifica por el mayor contenido de N inorgánico aportado al conseguir reducir las emisiones de NH₃ (Gómez-Muñoz et al., 2016). Sin embargo, (Park et al., 2018) consiguieron reducir en un 78,9% las emisiones de N₂O tras reducir un 78,1% las emisiones de NH₃. La gran eficacia encontrada en este estudio probablemente se deba a la reducción del aporte de C rápidamente mineralizable (Tabla 9.2) y al retraso en la nitrificación provocada por la acidificación (Figura 9.4) (Owusu-Twum et al., 2017a; Regueiro et al., 2016b). Ensayos previos informan de un retraso similar en la nitrificación, de en torno a 20 días, por efecto de la acidificación (Fangueiro et al., 2013, 2010b). Medidas aisladas se llevaron a cabo entre los días 30 y 86 tras la aplicación de los purines (datos no mostrados) al sospechar que, tras incrementarse la nitrificación en estos tratamientos, se observaría un nuevo pico de emisión de N₂O, pero no fue así. Por tanto, la acidificación o la adición de FeCl₃ en la fosa no solo permite reducir las pérdidas gaseosas de N durante el almacenamiento y tras la aplicación, sino que debido al retraso en la nitrificación, puede reducir o al menos retrasar la lixiviación de nitratos (Fangueiro

et al., 2014), permitiendo un mayor aprovechamiento del N por los cultivos (Keskinen et al., 2022).

Además, S+H₂SO₄ o S+FeCl₃ son los únicos tratamientos que generaron mineralización neta positiva en el periodo 7 a 111 días, es decir, liberaron N que podría ser absorbido por los cultivos (Figura 9.4). Además, en el día 111, una parte significativa del N aportado todavía estaba en forma de NH₄⁺, por lo que la liberación de N todavía se prolongaría en el tiempo. Por el contrario, los demás tratamientos inmovilizaron nitrógeno en el periodo 7 a 111 días, que probablemente quedó fijado en la materia orgánica del suelo o la biomasa microbiana y que se liberará al mineralizarse estas fracciones (Sørensen, 2004). Estas diferencias entre tratamientos podrían deberse, en parte, a la relación C mineralizable/N total.

La emisión de CH₄ generalmente se limita a las primeras horas tras la aplicación del purín y se debe a la liberación del CH₄ disuelto en el mismo (Chadwick et al., 2011). En este estudio, la emisión a las 12 horas tras la aplicación de S+FeCl₃ fue la menor, seguido de S+H₂SO₄. Esto probablemente se deba a las condiciones desfavorables para la descomposición microbiana durante el almacenamiento, generadas tanto por la acidificación (Hjorth et al., 2010; Ottosen et al., 2009; Petersen et al., 2012) como por la adición de FeCl₃ (Kavanagh et al., 2019) lo que provocó una menor producción de CH₄ y CO₂ durante el almacenamiento (Tabla 8.3) y por tanto menos CH₄ disuelto en el purín. También por esta razón, aunque S+FeCl₃ y S+H₂SO₄ emitieron una cantidad de C-CO₂ similar al Slurry, la proporción de C perdido como CO₂ tendió a ser menor, ya que S+FeCl₃ y S+H₂SO₄ conservaron carbono que Slurry perdió como CO₂ y CH₄ durante el almacenamiento.

La aplicación de S+Char generó 3 veces más emisiones de CH₄ que Slurry en las primeras 12 horas. Esto probablemente se debe a una mayor cantidad de C aplicado debido al aporte de biochar (Tabla 9.1) ya que el porcentaje de C emitido como C-CH₄ fue similar a Slurry, así como a una mayor cantidad de metano retenido en los poros de este. Sin embargo, fue el tratamiento que menos C mineralizó a los 30 días, lo que informa de la gran estabilidad de C aportado con el biochar (Ma et al., 2023) y del previsible beneficio para el suelo (Xu et al., 2021).

Sorprendentemente S y S+Act mostraron una emisión significativa de metano entre los días 6 y 9, y S+Char entre los días 1 y 9. Si bien es poco frecuente, ya que en el suelo habitualmente no se dan las condiciones necesarias para la producción de metano e incluso puede actuar como sumidero (Dutaur y Verchot, 2007; O' Flynn et al., 2013; Pareja-Sánchez et al., 2019), en este caso, probablemente se deba a la descomposición anaerobia de la materia orgánica fresca en micropuntos de anoxia (Korkiakoski et al., 2022). Estos micropuntos de anoxia se podrían deber por una parte al desplazamiento de parte del aire de los poros debido a la elevada dosis de purín (100 t·ha⁻¹). Por otra parte, el oxígeno del aire que quedase habría sido en gran parte consumido para la descomposición de C rápidamente mineralizable y la nitrificación del amonio (Severin et al., 2015). Estudios anteriores también informan de fuertes tasas de emisión, de hasta 4,5 kg C-CH₄·ha⁻¹·día⁻¹, días después de la aplicación del purín (Brennan et al., 2015; Figueiro et al., 2008; Sanz-Cobena et al., 2019).

Dado que las emisiones de CH₄ fueron muy bajas (menores al 0,25% del C aplicado), aquellos tratamientos que menos C-CO₂ emitieron son los que mayor proporción de C recalcitrante aportan al suelo, es decir, S+Char (80%) > S+FeCl₃ (69%) > S+H₂SO₄ (64%) > Slurry (42%) > S+Act (37%), aunque sin diferencias estadísticamente significativas en ningún caso.

Al igual que en este ensayo, varios estudios donde se midió la emisión de gases tras la aplicación de purines informan del CO₂ y N₂O como los principales GEI tras la

aplicación del purín, suponiendo el 60-90 % y el 10-20 % respectivamente del GWP (Fangueiro et al., 2018, 2012a; Sanz-Cobena et al., 2019). Así, los tratamientos más eficaces para reducir el GWP del purín podrían ser la adición de H_2SO_4 o FeCl_3 al lograr las mayores reducciones en la emisión de N_2O y una tendencia a reducir la emisión de CO_2 , lo que también podría implicar un mayor aporte de C estable al suelo. Además, dado que los purines tratados con estos aditivos lograron concentraciones de N mayores por haberse reducido las pérdidas durante el almacenamiento, y también sufren menores pérdidas de N una vez aplicados al suelo, las dosis necesarias serían menores y por tanto también sus emisiones

9.6. CONCLUSIONES

La pérdida de N por emisiones gaseosas se produjo mayoritariamente en forma de NH_3 en las primeras horas. Los purines tratados con H_2SO_4 y FeCl_3 redujeron en más del 90% las emisiones de NH_3 y N_2O de modo que limitan las pérdidas a menos del 2 % del N aplicado. El uso de bioactivador tendió a reducir las emisiones de NH_3 hasta un 33%, mientras que el biochar consiguió una mitigación significativa del 66% respecto al purín sin tratar, que perdió el 25,5% del N aplicado. En estos tres la emisión de N_2O fue similar y supuso entre el 1,65 y el 2 % del N aplicado.

Los tratamientos con bioactivador y con biochar consiguieron reducir en un 33 y un 68 % las emisiones de NH_3 respecto al purín sin tratar, que perdió el 25,5% del N aplicado. En estos tres la emisión de N_2O fue similar y supuso entre el 1,65 y el 2 % del N aplicado.

Las emisiones totales de C como CO_2 fueron similares para todos los tratamientos. Con relación al C aplicado supusieron entorno al 60 % para el purín sin tratar y para el tratado con bioactivador; mientras que el que incluía biochar fue sólo del 20 % dado su elevado contenido en C y la estabilidad del mismo. Por su parte las pérdidas de C por emisión de metano fueron muy bajas y siempre inferiores al 0,3 % del C aportado, resultando insignificantes para los purines tratados con H_2SO_4 y FeCl_3 .

El CO_2 fue el gas que más contribuyó al Potencial de Calentamiento Global (GWP) en todos los tratamientos, seguido del N_2O . Las reducidas emisiones de este último en los tratamientos con H_2SO_4 y FeCl_3 hizo que sus valores de GWP fueran también menores. Cuando el GWP se escaló al N efectivo la ventaja de estos tratamientos se hizo mucho más importante.

Los tratamientos con H_2SO_4 y FeCl_3 dieron lugar a un retraso en la nitrificación respecto a los demás tratamientos y al purín sin tratar, resultando en mayores contenidos de amonio en el suelo y similares de nitrato al final del ensayo, después de 111 días de la aplicación. Esto podría dar lugar a mayores eficiencias de N para estos tratamientos al reducir la lixiviación de nitratos y mejorar la absorción de nitrógeno por el cultivo.

10. CONCLUSIONES GENERALES

CAPÍTULO I.

El amplio rango de valores encontrados para MS provoca que la concentración de nutrientes por metro cúbico de purín sea muy variable. Los mejores modelos de estimación se consiguieron utilizando este parámetro. Se lograron modelos con bondad de ajuste elevada, especialmente para N, CaO y MgO. Tan solo CE fue mejor estimador de la concentración de K₂O. La estimación de la concentración de P₂O₅ fue menos precisa, sin embargo, implementar un modelo de estimación siempre redujo en gran medida el error respecto de un valor medio. Usar una termobalanza aplicando los modelos propuestos, puede resultar un método rápido y fiable para estimar la riqueza de un purín y adaptar la dosis de aplicación.

La composición del purín varía en función del grupo de cría (Madres, Lechones o Engorde) en parámetros como pH, CE, K, Ca o Mg. Utilizar ecuaciones adaptadas a cada grupo puede absorber parte de las diferencias observadas entre estos grupos, mejorando la estimación del valor fertilizante sin implicar un mayor esfuerzo. Ocurre lo mismo al emplear ecuaciones no lineales, frente a ecuaciones lineales. Por el contrario, la pequeña mejora en el ajuste debida al uso de un segundo predictor no justifica el perjuicio económico y temporal de adquirir un segundo equipo y realizar una segunda medida.

Los principales riesgos observados en la aplicación de purines son, además del posible desconocimiento de los nutrientes aplicados, una elevada concentración de Cu y Zn, así como la alta probabilidad de que contengan *Salmonella* spp.

CAPÍTULO II.

La separación sólido-líquido retira gran parte de la materia seca, N y P del purín. Después de la microfiltración, parte del digestato concentrado se recirculó al digestor. Esto permitió acumular más C en él, optimizando la digestión anaeróbica. Sin embargo, también provocó el lavado indeseado de N-NH₄⁺, K y Na a la fracción líquida de digestato.

La cantidad de sólidos en suspensión y elementos disueltos presentes en la fracción líquida del digestato limitó su uso como agua regenerada sin una dilución previa. Otros post-tratamiento podrían ser útiles para cumplir con las normativas nacionales o recomendaciones de organizaciones internacionales. Se deben llevar a cabo ensayos para comprobar su uso alternativo como solución de fertirrigación.

Las dinámicas de degradación de la materia orgánica de cada fracción se modificaron debido al tratamiento. A pesar de que en la fracción líquida del digestato, la mayoría del C era lábil (73% del total), tras la digestión-microfiltración este se consumió y el C recalcitrante fue concentrado (91,3 % del total). Gracias a esto, el digestato concentrado podría aportar materia orgánica estable a los suelos en mayor cantidad incluso que el purín (82,3 % del C en forma recalcitrante). Por tanto, la digestión-microfiltración de la fracción líquida del purín no compromete la capacidad de secuestro de C en los suelos.

Las dinámicas de N de la fracción concentrada del digestato fueron similares a las del purín, por tanto, se podría seguir utilizando como fertilizante de fondo, aportando una

cantidad notable de N directamente disponible y una fracción complementaria de N que se mineralizaría lentamente.

Así, el proceso, además de generar un fertilizante sólido (fracción sólida del purín) ampliamente estudiado y obtener biogás de manera eficiente, proporcionó un digestato concentrado con un alto valor fertilizante y agua regenerada para su uso en dilución o como solución de fertirrigación.

CAPÍTULO III.

La adición de FeCl_3 resultó el método más eficaz para reducir las emisiones de NH_3 (98%), CO_2 (71%), N_2O (88%) y CH_4 (99%) lo que permitió reducir en más de un 98% el GWP del purín durante el almacenamiento. Aunque en menor medida, la acidificación con H_2SO_4 también redujo la emisión de gases, especialmente NH_3 (80%) y CH_4 (97%), reduciendo el GPW en un 95%.

El biochar aplicado en superficie, a pesar de mostrar una tendencia a reducir las emisiones de NH_3 , también indicó un posible incremento de las emisiones de N_2O que en ningún caso resultaron en diferencias significativas. Las propiedades fisicoquímicas del biochar podrían condicionar mucho su comportamiento al ser aplicado al purín, por lo que en los estudios se debería atender a sus características, muy dependientes de la forma de obtención.

En cuanto al aditivo biológico, no se observó la influencia de la adición del bioactivador utilizado en ninguno de los parámetros estudiados.

Durante la aplicación de bioactivador, FeCl_3 o H_2SO_4 se produce una fuerte emisión de CO_2 , CH_4 y especialmente N_2O , seguramente debido a la propia agitación. Sin embargo, su corta duración hace que su importancia sobre las emisiones a posteriori sea limitada, no siendo un motivo para descartar su uso.

La adición de FeCl_3 , H_2SO_4 y de biochar provocó un incremento de materia seca y un enriquecimiento en Fe, S o C respectivamente, como es lógico. Además, los purines tratados con H_2SO_4 y especialmente con FeCl_3 mostraron un mayor contenido en N (sobre peso fresco), así como mayor proporción de N- NH_4 , que se puede relacionar con la reducción de emisiones gaseosas.

CAPÍTULO IV.

La pérdida de N por emisiones gaseosas se produjo mayoritariamente en forma de NH_3 en las primeras horas. Los purines tratados con H_2SO_4 y FeCl_3 redujeron en más del 90% las emisiones de NH_3 y N_2O de modo que limitan las pérdidas a menos del 2 % del N aplicado. El uso de bioactivador tendió a reducir las emisiones de NH_3 hasta un 33%, mientras que el biochar consiguió una mitigación significativa del 66% respecto al purín sin tratar, que perdió el 25,5% del N aplicado. En estos tres la emisión de N_2O fue similar y supuso entre el 1,65 y el 2 % del N aplicado. Las emisiones totales de C como CO_2 fueron similares para todos los tratamientos. Con relación al C aplicado supusieron entorno al 60 % para el purín sin tratar y para el tratado con bioactivador; mientras que el que incluía biochar fue sólo del 20 % dado su elevado contenido en C y la estabilidad de este. Por su parte las pérdidas de C por emisión de metano fueron muy bajas y siempre inferiores al 0,3 % del C aportado, resultando insignificantes para los purines tratados con H_2SO_4 y FeCl_3 .

El CO_2 fue el gas que más contribuyó al Potencial de Calentamiento Global (GWP) en todos los tratamientos, seguido del N_2O . Las reducidas emisiones de este último en los tratamientos con H_2SO_4 y FeCl_3 hizo que sus valores de GWP fueran también menores. Cuando el GWP se escaló al N efectivo la ventaja de estos tratamientos se hizo mucho más importante.

Los tratamientos con H_2SO_4 y FeCl_3 dieron lugar a un retraso en la nitrificación respecto a los demás tratamientos y al purín sin tratar, resultando en mayores contenidos de amonio en el suelo y similares de nitrato al final del ensayo, después de 111 días de la aplicación. Esto podría dar lugar a mayores eficiencias de N para estos tratamientos al reducir la lixiviación de nitratos y mejorar la absorción de nitrógeno por el cultivo

11. GENERAL CONCLUSIONS

CHAPTER I.

The wide range of dry matter (DM) content spanned by the studied slurries resulted in widely variable nutrient levels. The best predictive models were those based on this parameter, which exhibited high goodness-of-fit, especially for N, CaO and MgO. By exception, electrical conductivity (EC) was a better predictor for K₂O. P₂O₅ estimates were less accurate but using a predictive model invariably reduced errors from the mean value. Therefore, a thermobalance in combination with the proposed models can provide a rapid, accurate method for estimating the fertilizer value of slurries with a view to adjusting their application rate.

Slurry composition (K, Ca, Mg), pH and EC differed among farm types (lactating sows, nursery piglets and growing pigs). Using specific equations for each group can absorb some of the variability observed between groups providing more accurate estimates of fertilizer value without more effort. So can using non-linear equations instead of linear equations. On the other hand, the slightly greater accuracy obtained with an additional predictor does not warrant the added expenses and delay of using additional equipment for a second set of measurements.

The main risks in using swine slurries arise from not accurately knowing which specific nutrients, and in what amounts, are added to the soil, the typically high contents in Cu and Zn, and a high likelihood of their containing *Salmonella* spp.

CHAPTER II.

Solid-liquid separation removes much of the dry matter, N and P from the slurry. After microfiltration, part of the concentrated digestate was recycled to the digester. This allowed to accumulate more C in it, optimizing anaerobic digestion. However, unwanted wash off of N-NH₄⁺, K and Na into the liquid digestate fraction also occurred.

The amount of suspended solids and dissolved elements present in the liquid fraction of the digestate limited its use as reclaimed water for irrigation without prior dilution. Other post-treatments could be useful to comply with national regulations or recommendations of international organizations. Tests must be carried out to verify an alternative use as a fertigation solution.

The dynamics of the organic matter of each fraction was modified due to the process. Although in the liquid fraction of the slurry most of the C was labile (73% of the total C), after the digestion-microfiltration process it was consumed, and the recalcitrant C was concentrated (91.3% of the total C).

Thanks to this, the digestate concentrated fraction could provide stable organic matter to the soil in an amount even higher than the slurry where the recalcitrant C accounted for 82.3% of the total C. Also, anaerobic digestion of the liquid fraction did not impair the C sequestration capacity of the soils.

The N dynamics of digestate concentrated fraction was similar to that of slurry, so it could continue to be used as a basal fertilizer, providing a substantial amount of immediately available N and a complementary amount of slower mineralization.

Thus, the process, in addition to generating a widely studied solid fertilizer (solid fraction of slurry) and obtaining biogas efficiently, provided a concentrated digestate with a high fertilizer value, and regenerated water for use in dilution or as a fertigation solution.

CHAPTER III.

The addition of FeCl_3 proved to be the most effective method of reducing emissions of NH_3 (98%), N_2O (71%), CO_2 (88%) and CH_4 (99%) which allowed reducing by more than 98% the GWP of slurry during storage. Although to a lesser extent, acidification with H_2SO_4 also reduced the emission of gases, especially NH_3 (80%) and CH_4 (97%), reducing GPW by 95%.

The surface applied biochar, although showing a tendency to reduce NH_3 emissions, also pointed to a possible increase in N_2O emissions that in no case resulted in significant differences. The physico-chemical properties of the biochar could greatly condition its behavior when applied to slurry, so studies should pay much attention to its characteristics, very dependent on the way it's obtained.

Regarding the biological additive, no influence of its addition was observed on any of the parameters studied.

During the application of bioactivator, FeCl_3 or H_2SO_4 , a strong emission of CO_2 , CH_4 and especially N_2O is produced, probably due to the agitation. However, its short duration means that its importance on subsequent emissions is limited and is not a reason to discard its use.

The addition of FeCl_3 , H_2SO_4 and biochar caused an increase in dry matter and enrichment in Fe, S or C respectively, as it's logical. In addition, slurry treated with H_2SO_4 and especially FeCl_3 showed a higher N content (on fresh weight), as well as a higher proportion of N-NH_4^+ , probably related to reduced gaseous emissions.

CHAPTER IV.

The loss of N by gaseous emissions occurred mostly as of NH_3 in the first hours. Slurry treated with H_2SO_4 and FeCl_3 reduced NH_3 and N_2O emissions by more than 90%, limiting losses to less than 2 % of the N applied. The use of bioactivator tended to reduce NH_3 emissions by up to 33%, while biochar achieved a significant mitigation of 66% compared to untreated slurry, which lost 25.5% of the N applied. In these three the N_2O emission was similar, accounting for between 1,65 and 2 % of the applied N

Total emissions of C as CO_2 were similar for all treatments. Related to the C applied, they accounted for around 60 % for untreated slurry and for that treated with bioactivator, whereas it was only 20 % for that treated with biochar, given its high C content and its stability. On the other hand, losses of C by methane emission were very low and always less than 0,3 % of the C applied, being negligible for slurry treated with H_2SO_4 and FeCl_3 .

CO_2 was the gas that contributed the most to the Global Warming Potential (GWP) in all treatments, followed by N_2O . The reduced emissions of the latter in treatments with

H₂SO₄ and FeCl₃ made their GWP values also lower. When GWP was scaled to effective N the advantage of these treatments became much more important.

Treatments with H₂SO₄ and FeCl₃ resulted in a delay in nitrification compared to other treatments and untreated slurry, resulting in higher ammonium content in the soil and similar nitrate levels at the end of the trial, after 111 days of application. This could lead to higher N efficiencies for these treatments by reducing nitrate leaching and improving nitrogen uptake by crops.

12. BIBLIOGRAFÍA

- Abubaker, J., Risberg, K., Jönsson, E., Dahlin, A.S., Cederlund, H., Pell, M., 2015. Short-term effects of biogas digestates and pig slurry application on soil microbial activity. *Applied and Environmental Soil Science* 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/658542>
- AFNOR, 2009. NF V08-060 (04/2009): Microbiology of food and animal feeding stuffs - Enumeration of thermotolerant coliforms by colony-count technique at 44 °C - Microbiologie des aliments.
- Aguerre, M.J., Wattiaux, M.A., Hunt, T., Lobos, N.E., 2012. Effect of nitrogen content and additional straw on changes in chemical composition, volatile losses, and ammonia emissions from dairy manure during long-term storage. *Journal of Dairy Science* 95, 3454-3466. <https://doi.org/10.3168/JDS.2011-4839>
- Alan Rotz, C., 2018. Modeling greenhouse gas emissions from dairy farms. *Journal of Dairy Science* 101, 6675-6690. <https://doi.org/10.3168/jds.2017-13272>
- Alburquerque, J.A., de la Fuente, C., Bernal, M.P., 2012. Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics in amended soils. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.03.007>
- Amon, B., Hutchings, N., Dämmgen, U., Sommer, S.G., Webb, J., 2019. 3.B Manure management, en: EMEP/EEA air pollutant emission inventory Guidebook 2019. European Environment Agency, Luxembourg. <https://doi.org/10.2800/29365>
- Amon, B., Smith, K., Valli, L., Döher, H., Hansen, M.N., Menzi, H., Wulf, S., Webb, J., Klimont, Z., Fiani, E., 2014. Manure storage techniques, en: Options for Ammonia Mitigation Guidance from the UNECE Task Force on Reactive Nitrogen. Centre for Ecology and Hydrology, Edinburgh.
- Anderson, K.L., Whitlock, J.E., Harwood, V.J., 2005. Persistence and differential survival of fecal indicator bacteria in Boukourdane waters. *Environmental Science and Engineering* 71, 567-571. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51210-1_89
- Antezana, W., De Blas, C., García-Rebollar, P., Rodríguez, C., Beccaccia, A., Ferrer, P., Cerisuelo, A., Moset, V., Estellés, F., Cambra-López, M., Calvet, S., 2016. Composition, potential emissions and agricultural value of pig slurry from Spanish commercial farms. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 104, 159-173. <https://doi.org/10.1007/s10705-016-9764-3>
- APHA, 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C.
- Arogo, J., Westerman, P.W., Heber, A.J., 2003. A review of ammonia emissions from confined swine feeding operations. *Transactions of the ASAE* 46, 805-. <https://doi.org/10.13031/2013.13597>
- Bachmaier, J., Effenberger, M., Gronauer, A., 2010. Greenhouse gas balance and resource demand of biogas plants in agriculture. *Engineering in Life Sciences* 10, 560-569. <https://doi.org/10.1002/elsc.201000073>
- Baral, K.R., McIlroy, J., Lyons, G., Johnston, C., 2023. The effect of biochar and acid activated biochar on ammonia emissions during manure storage. *Environmental Pollution* 317. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.120815>
- Bastami, M.S.B., Jones, D.L., Chadwick, D.R., 2016. Reduction of Methane Emission during Slurry Storage by the Addition of Effective Microorganisms and Excessive

- Carbon Source from Brewing Sugar. *Journal of Environmental Quality* 45, 2016-2022. <https://doi.org/10.2134/JEQ2015.11.0568>
- Beccaccia, A., Ferrer, P., Ibáñez, M.A., Estellés, F., Rodríguez, C., Moset, V., de Blas, C., Calvet, S., García-Rebollar, P., 2015. Relationships among slurry characteristics and gaseous emissions at different types of commercial Spanish pig farms. *Spanish Journal of Agricultural Research* 13, 1-15. <https://doi.org/10.5424/sjar/2015131-6575>
- Behera, S.N., Sharma, M., Aneja, V.P., Balasubramanian, R., 2013. Ammonia in the atmosphere: A review on emission sources, atmospheric chemistry and deposition on terrestrial bodies. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 8092-8131. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-2051-9>
- Berg, W., Türk, M., Hellebrand, H.J., 2006. Effects of Acidifying Liquid Cattle Manure with Nitric or Lactic Acid on Gaseous Emissions, en: *Workshop on Agricultural Air Quality Effects of Acidifying Liquid Cattle Manure with Nitric or Lactic Acid on Gaseous Emissions*.
- BIO by Deloitte, 2015. Optimising water reuse in the EU – Public consultation analysis report prepared for the European Commission (DG ENV). <https://doi.org/10.2779/393475>
- Bittman, S., Dedina, M., Howard, C.M., Oenema, O., Sutton, M.A. (Eds.), 2014. Options for Ammonia Mitigation: Guidance from the UNECE Task Force on Reactive Nitrogen. Centre for Ecology and Hydrology, Edinburgh.
- Blanes-Vidal, V., Sommer, S.G., Nadimi, E.S., 2009. Modelling surface pH and emissions of hydrogen sulphide, ammonia, acetic acid and carbon dioxide from a pig waste lagoon. *Biosystems Engineering* 104, 510-521. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2009.09.008>
- Bonesmo, H., Gjerlaug Enger, E., 2021. The effects of progress in genetics and management on intensities of greenhouse gas emissions from Norwegian pork production. *Livestock Science* 254, 1871-1413. <https://doi.org/10.1016/j.livsci.2021.104746>
- Bonetti, A., Tugnoli, B., Piva, A., Grilli, E., 2021. Towards zero zinc oxide: Feeding strategies to manage post-weaning diarrhea in piglets. *Animals* 11. <https://doi.org/10.3390/ANI11030642>
- Bonmatí, A., Flotats, X., Mateu, L., Campos, E., 2001. Study of thermal hydrolysis as a pretreatment to mesophilic anaerobic digestion of pig slurry, en: *Water Science and Technology*. IWA Publishing, pp. 109-116. <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0193>
- Borchard, N., Schirrmann, M., Cayuela, M.L., Kammann, C., Wrage-Mönnig, N., Estavillo, J.M., Fuertes-Mendizábal, T., Sigua, G., Spokas, K., Ippolito, J.A., Novak, J., 2019. Biochar, soil and land-use interactions that reduce nitrate leaching and N₂O emissions: A meta-analysis. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.060>
- Bordalo, A.A., Onrassami, R., Dechsakulwatana, C., 2002. Survival of faecal indicator bacteria in tropical estuarine waters (Bangpakong River, Thailand). *Journal of Applied Microbiology* 93, 864-871. <https://doi.org/10.1046/J.1365-2672.2002.01760.X>
- Brandão, A.A., Couto, E.G., de Aragão Ribeiro Rodrigues, R., Weber, O.L.S., Pinto Júnior, O.B., 2020. Greenhouse gas emission from the soils fertilized with liquid pig slurry (LPS) in Tifton 85 bermudagrass pasture in tropical savanna. *Australian Journal of Crop Science* 14, 1024-1031. <https://doi.org/10.21475/ajcs.20.14.06.p2582>
- Brennan, R.B., Healy, M.G., Fenton, O., Lanigan, G.J., 2015. The effect of chemical

- amendments used for phosphorus abatement on greenhouse gas and ammonia emissions from dairy cattle slurry: Synergies and pollution swapping. *PLoS ONE* 10. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111965>
- Bruun, E.W., Hauggaard-Nielsen, H., Ibrahim, N., Egsgaard, H., Ambus, P., Jensen, P.A., Dam-Johansen, K., 2011. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil. *Biomass and Bioenergy* 35, 1182-1189. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2010.12.008>
- Bruun, S., Luxhøi, J., Magid, J., De Neergaard, A., Jensen, L.S., 2006. A nitrogen mineralization model based on relationships for gross mineralization and immobilization. *Soil Biology and Biochemistry* 38, 2712-2721. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.04.023>
- Buchen-Tschiskale, C., Well, R., Flessa, H., 2023. Tracing nitrogen transformations during spring development of winter wheat induced by ¹⁵N labeled cattle slurry applied with different techniques. *Science of The Total Environment* 871, 162061. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2023.162061>
- Caballero-Lajarín, A., Zornoza, R., Faz, A., Lobera, J.B., Muñoz, M.A., Domínguez-Oliver, S.G., 2015. Combination of low-cost technologies for pig slurry purification under semiarid Mediterranean conditions. *Water Air Soil Pollution* 226. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2606-0>
- Cao, X., Reichel, R., Wissel, H., Kummer, S., Brüggemann, N., 2022. High Carbon Amendments Increase Nitrogen Retention in Soil After Slurry Application—an Incubation Study with Silty Loam Soil. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 22, 1277-1289. <https://doi.org/10.1007/s42729-021-00730-7>
- Carozzi, M., Ferrara, R.M., Rana, G., Acutis, M., 2013. Evaluation of mitigation strategies to reduce ammonia losses from slurry fertilisation on arable lands. *Science of the Total Environment* 449, 126-133. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2012.12.082>
- Cavalli, D., Corti, M., Baronchelli, D., Bechini, L., Marino Gallina, P., 2017. CO₂ emissions and mineral nitrogen dynamics following application to soil of undigested liquid cattle manure and digestates. *Geoderma* 308, 26-35. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.027>
- Cayuela, M.L., van Zwieten, L., Singh, B.P., Jeffery, S., Roig, A., Sánchez-Monedero, M.A., 2014. Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 191, 5-16. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2013.10.009>
- Chadwick, D., Sommer, S.G., Thorman, R., Fanguero, D., Cardenas, L., Amon, B., Misselbrook, T., 2011. Manure management: Implications for greenhouse gas emissions. *Animal Feed Science and Technology* 166-167, 514-531. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2011.04.036>
- Chantigny, M.H., MacDonald, J.D., Beaupré, C., Rochette, P., Angers, D.A., Massé, D., Parent, L.É., 2009. Ammonia volatilization following surface application of raw and treated liquid swine manure. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 85, 275-286. <https://doi.org/10.1007/s10705-009-9266-7>
- Chescheir, G.M., Westerman, P.W., Safley, L.M.J., 1985. Rapid methods for determining nutrients in livestock manures. *Transactions of the ASAE* 28, 1817-1824. <https://doi.org/10.13031/2013.32525>
- Chiumenti, A., Da Borso, F., Teri, F., Chiumenti, R., Piaia, B., 2013. Full-scale membrane filtration system for the treatment of digestate from a co-digestion plant. *Applied Engineering in Agriculture*. <https://doi.org/10.13031/aea.29.10117>
- Choi, E., Kim, J., Choi, I., Ahn, H., Dong, J.I., Kim, H., 2015. Microbial additives in

- controlling odors from stored swine slurry. *Water, Air, and Soil Pollution* 226, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2357-y>
- Ciampitti, I.A., Vyn, T.J., 2014. Understanding global and historical nutrient use efficiencies for closing maize yield gaps. *Agronomy Journal* 106, 2107-2117. <https://doi.org/10.2134/AGRONJ14.0025>
- Comisión Europea, 2020. COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSEJO, AL COMITÉ ECONÓMICO Y SOCIAL EUROPEO Y AL COMITÉ DE LAS REGIONES. Estrategia «de la granja a la mesa» para un sistema alimentario justo, saludable y respetuoso con el medio ambiente.
- Conn, K.L., Topp, E., Lazarovits, G., 2007. Factors Influencing the Concentration of Volatile Fatty Acids, Ammonia, and Other Nutrients in Stored Liquid Pig Manure; Factors Influencing the Concentration of Volatile Fatty Acids, Ammonia, and Other Nutrients in Stored Liquid Pig Manure. *Journal of Environmental Quality* 36, 440-447. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0222>
- Consellería de Medio Ambiente Territorio e Vivenda. Xunta de Galicia, 2020. Instrucións técnicas para a realización do plan de xestión de dexeccións gandeiras e fertilización.
- Consellería do Medio Rural. Xunta de Galicia, 2020. Distribución de plazas en explotacións industriais por municipios, 2020. [WWW Document]. Estadísticas 2020. URL <https://mediorural.xunta.gal/es/recursos/estadisticas/estadistica-agraria/2020> (accedido 6.15.23).
- Covali, P., Raave, H., Escuer-Gatius, J., Kaasik, A., Tõnutare, T., Astover, A., 2021. The Effect of Untreated and Acidified Biochar on NH₃-N Emissions from Slurry Digestate. *Sustainability* 2021, Vol. 13, Page 837 13, 837. <https://doi.org/10.3390/SU13020837>
- Creech, B.L., Spears, J.W., Flowers, W.L., Hill, G.M., Lloyd, K.E., Armstrong, T.A., Engle, T.E., 2004. Effect of dietary trace mineral concentration and source (inorganic vs. chelated) on performance, mineral status, and fecal mineral excretion in pigs from weaning through finishing. *Journal of Animal Science* 82, 2140-2147. <https://doi.org/10.2527/2004.8272140X>
- Czekala, W., Jasiński, T., Grzelak, M., Witaszek, K., Dach, J., 2022. Biogas Plant Operation: Digestate as the Valuable Product. *Energies* 15. <https://doi.org/10.3390/en15218275>
- da Rosa Couto, R., Ribeiro Lazzari, C.J., Trapp, T., De Conti, L., Comin, J.J., Martins, S.R., Belli Filho, P., Brunetto, G., 2016. Accumulation and distribution of copper and zinc in soils following the application of pig slurry for three to thirty years in a microwatershed of southern Brazil. *Archives of Agronomy and Soil Science* 62, 593-616. <https://doi.org/10.1080/03650340.2015.1074183>
- Dai, X.R., Blanes-Vidal, V., 2013. Emissions of ammonia, carbon dioxide, and hydrogen sulfide from swine wastewater during and after acidification treatment: Effect of pH, mixing and aeration. *Journal of Environmental Management* 115, 147-154. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.019>
- Daudén, A., Provolo, G., Guidetti, A., Gea, R., Quílez, D., Herrero, E., 2022. Análisis económico del uso del fertirriego en diferentes escenarios, en: CITA, Cic. de I. y T.A. de A.- (Ed.), Reducción de emisiones de amoníaco en la agricultura mediterránea mediante técnicas innovadoras de fertirrigación con purines. p. 131.
- de la Fuente, C., Albuquerque, J.A., Clemente, R., Bernal, M.P., 2013. Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. *Biology and Fertility of Soils*. <https://doi.org/10.1007/s00374-012-0719-9>
- De Moraes, M.T., Arnuti, F., Da Silva, V.R., Da Silva, R.F., Basso, C.J., Da Ros, C.O., 2014. Pig slurry as an alternative to mineral fertilizer in maize crop. *Semina: Ciências*

- Agrarias 35, 2945-2954. <https://doi.org/10.5433/1679-0359.2014v35n6p2945>
- Decreto-Lei n.º 119/2019 da Presidência do Conselho de Ministros pelo qual se estabelece o regime jurídico de produção de água para reutilização, obtida a partir do tratamento de águas residuais, bem como da sua utilização, 2019. . Diário da República, nº 159, de 21 de agosto de 2019.
- Decreto-Lei n.º 236/1998 do Ministério do Ambiente pelo qual se estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos, 1998. . Diário da República n.º 176 de sábado, 1 de Agosto de 1998.
- Decreto Ministeriale, n. 185. Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell'articolo 26, comma 2, del D.Lgs. 11 maggio 1999, n. 152, 2003. . Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana, n. 169, 23 luglio 2003.
- Delin, S., Stenberg, B., Nyberg, A., Brohede, L., 2012. Potential methods for estimating nitrogen fertilizer value of organic residues. *Soil Use and Management*. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2012.00417.x>
- Deng, L., Li, Y., Chen, Z., Liu, G., Yang, H., 2014. Separation of swine slurry into different concentration fractions and its influence on biogas fermentation. *Applied Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.018>
- Departamento de Agricultura Ganadería y Medio Ambiente de Aragón, 2022a. Distribución municipal de explotaciones ganaderas 2022 [WWW Document]. URL <https://www.aragon.es/-/estadisticas-agrarias> (accedido 6.17.23).
- Departamento de Agricultura Ganadería y Medio Ambiente de Aragón, 2022b. Superficie declarada en la PAC para los municipios de Aragón [WWW Document]. URL <https://www.aragon.es/-/estadisticas-agrarias> (accedido 6.17.23).
- Department for Environment Food & Rural Affairs, 2021. Greenhouse gas mitigation practices-Farm Practices Survey England 2021.
- Díez, J.A., Hernaiz, P., Muñoz, M.J., Torre, A., Vallejo, A., 2006. Impact of pig slurry on soil properties, water salinization, nitrate leaching and crop yield in a four-year experiment in Central Spain. *Soil Use and Management* 20, 444-450. <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2004.tb00395.x>
- Dinuccio, E., Berg, W., Balsari, P., 2008. Gaseous emissions from the storage of untreated slurries and the fractions obtained after mechanical separation. *Atmospheric Environment* 42, 2448-2459. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2007.12.022>
- Directiva 91/676/EEC del Consejo, de 12 de diciembre de 1991 relativa a la protección de las aguas contra la contaminación producida por nitratos utilizados en la agricultura, 1991. . Diario Oficial de las Comunidades Europeas, L 375 de 31 de diciembre de 1991.
- Dougherty, B., Gray, M., Johnson, M.G., Kleber, M., 2017. Can Biochar Covers Reduce Emissions from Manure Lagoons While Capturing Nutrients? *Journal of Environmental Quality* 46, 659-666. <https://doi.org/10.2134/JEQ2016.12.0478>
- Drescher, G.L., Moura-Bueno, J.M., Dantas, M.K.L., Ceretta, C.A., De Conti, L., Marchezan, C., Ferreira, P.A.A., Brunetto, G., 2021. Copper and zinc fractions and adsorption in sandy soil with long-term pig manure application. *Archives of Agronomy and Soil Science* 68, 1930-1946. <https://doi.org/10.1080/03650340.2021.1941904>
- Dutaur, L., Verchot, L. V., 2007. A global inventory of the soil CH₄ sink. *Global Biogeochemical Cycles* 21. <https://doi.org/10.1029/2006GB002734>
- EBA. European Biogas Association, 2022. EUROPEAN BIOGAS ASSOCIATION STATISTICAL REPORT 2022.
- EBA. European Biogas Association, 2020. The contribution of the biogas and biomethane

- industries to medium-term greenhouse gas reduction targets and climate-neutrality by 2050.
- Eghball, B., 2000. Nitrogen Mineralization from Field-Applied Beef Cattle Feedlot Manure or Compost. *Soil Science Society of America Journal*. <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6462024x>
- EUROSTAT, 2022. Pig population - annual data [WWW Document]. URL https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/APRO_MT_LSPIG/default/table?lang=en (accedido 6.22.23).
- EUROSTAT, 2020. Ammonia emissions from agriculture - % of total emissions (source: EEA) [WWW Document]. URL https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/TAI07/default/table?lang=en&category=env.env_air.env_air_ai (accedido 3.16.23).
- Fangueiro, D., Coutinho, J., Cabral, F., Fidalgo, P., Bol, R., Trindade, H., 2012a. Nitric oxide and greenhouse gases emissions following the application of different cattle slurry particle size fractions to soil. *Atmospheric Environment* 47, 373-380. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2011.10.052>
- Fangueiro, D., Coutinho, J., Chadwick, D., Moreira, N., Trindade, H., 2008. Effect of Cattle Slurry Separation on Greenhouse Gas and Ammonia Emissions during Storage. *Journal of Environmental Quality* 37, 2322-2331. <https://doi.org/10.2134/jeq2007.0330>
- Fangueiro, D., Gusmão, M., Grilo, J., Porfírio, G., Vasconcelos, E., Cabral, F., 2010a. Proportion, composition and potential N mineralisation of particle size fractions obtained by mechanical separation of animal slurry. *Biosystems Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2010.02.010>
- Fangueiro, D., Hjorth, M., Gioelli, F., 2015a. Acidification of animal slurry: a review. *Journal of Environmental Management* 149, 46-56. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.10.001>
- Fangueiro, D., Lopes, C., Surgu, S., Vasconcelos, E., 2012b. Effect of the pig slurry separation techniques on the characteristics and potential availability of N to plants in the resulting liquid and solid fractions. *Biosystems Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2012.07.006>
- Fangueiro, D., Pereira, J.L.S., Fraga, I., Surgu, S., Vasconcelos, E., Coutinho, J., 2018. Band application of acidified slurry as an alternative to slurry injection in a Mediterranean double cropping system: Agronomic effect and gaseous emissions. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 267, 87-99. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2018.08.011>
- Fangueiro, D., Pereira, J.L.S., Macedo, S., Trindade, H., Vasconcelos, E., Coutinho, J., 2017. Surface application of acidified cattle slurry compared to slurry injection: Impact on NH₃, N₂O, CO₂ and CH₄ emissions and crop uptake. *Geoderma* 306, 160-166. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2017.07.023>
- Fangueiro, D., Ribeiro, H., Coutinho, J., Cardenas, L., Trindade, H., Cunha-Queda, C., Vasconcelos, E., Cabral, F., 2010b. Nitrogen mineralization and CO₂ and N₂O emissions in a sandy soil amended with original or acidified pig slurries or with the relative fractions. *Biology and Fertility of Soils* 46, 383-391. <https://doi.org/10.1007/S00374-010-0444-1/FIGURES/4>
- Fangueiro, D., Ribeiro, H., Vasconcelos, E., Coutinho, J., Cabral, F., 2009. Treatment by acidification followed by solid-liquid separation affects slurry and slurry fractions composition and their potential of N mineralization. *Bioresource Technology* 100, 4914-4917. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2009.04.032>
- Fangueiro, D., Surgu, S., Coutinho, J., Vasconcelos, E., 2013. Impact of cattle slurry

- acidification on carbon and nitrogen dynamics during storage and after soil incorporation. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 176, 540-550. <https://doi.org/10.1002/JPLN.201200117>
- Fangueiro, D., Surgu, S., Fraga, I., Cabral, F., Coutinho, J., 2015b. Band application of treated cattle slurry as an alternative to slurry injection: Implications for gaseous emissions, soil quality, and plant growth. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 211, 102-111. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2015.06.003>
- Fangueiro, D., Surgu, S., Napier, V., Menaia, J., Vasconcelos, E., Coutinho, J., 2014. Impact of slurry management strategies on potential leaching of nutrients and pathogens in a sandy soil amended with cattle slurry. *Journal of Environmental Management* 146, 198-205. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2014.07.027>
- FAOSTAT, 2021. Meat of pig with the bone, fresh or chilled (production) [WWW Document]. URL <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL> (accedido 6.22.23).
- Fernandes, F., Silkina, A., Fuentes-Grünwald, C., Wood, E.E., Ndovela, V.L.S., Oatley-Radcliffe, D.L., Lovitt, R.W., Llewellyn, C.A., 2020. Valorising nutrient-rich digestate: Dilution, settlement and membrane filtration processing for optimisation as a waste-based media for microalgal cultivation. *Waste Management* 118, 197-208. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.037>
- Ferreira, G.W., Benedet, L., Trapp, T., Paula Lima, A., Muller Junior, V., Loss, A., Rogério Lourenzi, C., José Comin, J., 2021. Soil aggregation indexes and chemical and physical attributes of aggregates in a Typic Hapludult fertilized with swine manure and mineral fertilizer. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 10, 1-17. <https://doi.org/10.30486/IJROWA.2021.1896960.1051>
- Fix, J.S., Cassady, J.P., van Heugten, E., Hanson, D.J., See, M.T., 2010. Differences in lean growth performance of pigs sampled from 1980 and 2005 commercial swine fed 1980 and 2005 representative feeding programs. *Livestock Science* 128, 108-114. <https://doi.org/10.1016/J.LIVSCI.2009.11.006>
- Gerber, P., Steinfeld, H., Henderson, B., Mottet, A., Opio, C., Dijkman, J., Falcucci, A., Tempio, G., 2013. Tackling climate change through livestock – A global assessment of emissions and mitigation opportunities. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome.
- Gienau, T., Brütz, U., Kraume, M., Rosenberger, S., 2018. Nutrient Recovery from Biogas Digestate by Optimised Membrane Treatment. *Waste and Biomass Valorization* 9, 2337-2347. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0231-z>
- Gómez-Muñoz, B., Case, S.D.C., Jensen, L.S., 2016. Pig slurry acidification and separation techniques affect soil N and C turnover and N₂O emissions from solid, liquid and biochar fractions. *Journal of Environmental Management* 168, 236-244. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.018>
- Goss, M.J., Tubeileh, A., Goorahoo, D., 2013. A review of the use of organic amendments and the risk to human health. *Advances in Agronomy* 120, 275-379. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407686-0.00005-1>
- Groen, E.A., Van Zanten, H.H.E., Heijungs, R., Bokkers, E.A.M., De Boer, I.J.M., 2016. Sensitivity analysis of greenhouse gas emissions from a pork production chain. *Journal of Cleaner Production* 129, 202-211. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.081>
- Hafner, S.D., Pacholski, A., Bittman, S., Carozzi, M., Chantigny, M., Géniermont, S., Häni, C., Hansen, M.N., Huijsmans, J., Kupper, T., Misselbrook, T., Neftel, A., Nyord, T., Sommer, S.G., 2019. A flexible semi-empirical model for estimating ammonia volatilization from field-applied slurry. *Atmospheric Environment* 199, 474-484. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2018.11.034>

- Hernández, D., Polo, A., Plaza, C., 2013. Long-term effects of pig slurry on barley yield and N use efficiency under semiarid Mediterranean conditions. *European Journal of Agronomy* 44, 78-86. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2012.09.001>
- Herr, C., Mannheim, T., Müller, T., Ruser, R., 2019. Effect of cattle slurry application techniques on N₂O and NH₃ emissions from a loamy soil. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 182, 964-979. <https://doi.org/10.1002/jpln.201800376>
- Hilgert, J.E., Amon, B., Amon, T., Belik, V., Dragoni, F., Ammon, C., Cárdenas, A., Petersen, S.O., Herrmann, C., 2022. Methane Emissions from Livestock Slurry: Effects of Storage Temperature and Changes in Chemical Composition. *Sustainability (Switzerland)* 14. <https://doi.org/10.3390/su14169934>
- Hill, G.M., Mahan, D.C., Carter, S.D., Cromwell, G.L., Ewan, R.C., Harrold, R.L., Lewis, A.J., Miller, P.S., GC, S., TL, V., 2001. Effect of pharmacological concentrations of zinc oxide with or without the inclusion of an antibacterial agent on nursery pig performance. *Journal of animal science* 79, 934-941. <https://doi.org/10.2527/2001.794934X>
- Hill, G.M., Spears, J.W., 2000. Trace and ultratrace elements in swine nutrition, en: Lewis, A.J., Southern, L.L. (Eds.), *Swine Nutrition*. CRC Press, Boca Ratón, pp. 249-282. <https://doi.org/10.1201/9781420041842-18>
- Hjorth, M., Christensen, K. V., Christensen, M.L., Sommer, S.G., 2010. Solid—liquid separation of animal slurry in theory and practice. A review. *Agronomy for Sustainable Development* 30, 153-180. <https://doi.org/10.1051/agro/2009010>
- Hjorth, M., Cocolo, G., Jonassen, K., Abildgaard, L., Sommer, S.G., 2015. Continuous in-house acidification affecting animal slurry composition. *Biosystems Engineering* 132, 56-60. <https://doi.org/10.1016/J.BIOSYSTEMSENG.2015.02.009>
- Hjorth, M., Cocolo, G., Jonassen, K., Sommer, S.G., 2013. Acidifications effect on transformations in and composition of animal slurry, en: 15th RAMIRAN International Conference. pp. 10-13.
- Hlisnikovský, L., Menšík, L., Čermák, P., Křížová, K., Kunzová, E., 2022. Long-Term Effect of Pig Slurry and Mineral Fertilizer Additions on Soil Nutrient Content, Field Pea Grain and Straw Yield under Winter Wheat–Spring Barley–Field Pea Crop Rotation on Cambisol and Luvisol. *Land* 11. <https://doi.org/10.3390/land11020187>
- Holly, M.A., Larson, R.A., 2017. Thermochemical Conversion of Biomass Storage Covers to Reduce Ammonia Emissions from Dairy Manure. *Water, Air, and Soil Pollution* 228. <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3588-x>
- Horf, M., Vogel, S., Drücker, H., Gebbers, R., Ols, H.W., 2022. Optical spectrometry to determine nutrient concentrations and other physicochemical parameters in liquid organic manures: A review. *Agronomy* 12. <https://doi.org/10.3390/agronomy12020514>
- Hou, Y., Velthof, G.L., Lesschen, J.P., Staritsky, I.G., Oenema, O., 2017. Nutrient Recovery and Emissions of Ammonia, Nitrous Oxide, and Methane from Animal Manure in Europe: Effects of Manure Treatment Technologies. *Environmental Science and Technology* 51, 375-383. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04524>
- Huijsmans, J.F.M., Schröder, J.J., Mosquera, J., Vermeulen, G.D., Ten Berge, H.F.M., Neeteson, J.J., 2016. Ammonia emissions from cattle slurries applied to grassland: Should application techniques be reconsidered? *Soil Use and Management* 32, 109-116. <https://doi.org/10.1111/sum.12201>
- Hutchison, M.L., Walters, L.D., Avery, S.M., Synge, B.A., Moore, A., 2004. Levels of zoonotic agents in British livestock manures. *Letters in Applied Microbiology* 39, 207-214. <https://doi.org/10.1111/J.1472-765X.2004.01564.X>
- IGE Instituto Galego de Estatística, 2020. Distribución de terras. Datos a nivel municipal

- [WWW Document]. URL
<https://www.ige.gal/igebdt/esqv.jsp?ruta=verTabla.jsp?OP=1&B=1&M=&COD=1620&R=np&C=np&F=&S=&SCF=#> (accedido 6.15.23).
- Ilea, R.C., 2009. Intensive livestock farming: Global trends, increased environmental concerns, and ethical solutions. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics* 22, 153-167. <https://doi.org/10.1007/s10806-008-9136-3>
- Insam, H., Gómez-Brandón, M., Ascher, J., 2015. Manure-based biogas fermentation residues – Friend or foe of soil fertility? *Soil Biology and Biochemistry* 84, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.02.006>
- Iocoli, G.A., Zabalo, M.C., Pasdevicelli, G., Gómez, M.A., 2019. Use of biogas digestates obtained by anaerobic digestion and co-digestion as fertilizers: Characterization, soil biological activity and growth dynamic of *Lactuca sativa* L. *Science of the Total Environment* 647, 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.444>
- IPCC, 2021. Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- IPCC, 2019. Refinement to the 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. IPCC, Xenebra.
- ISO, 2013. ISO 4833:2003 - Microbiology of food and animal feeding stuffs — Horizontal method for the enumeration of microorganisms — Colony-count technique at 30 degrees C.
- ISO, 2006. ISO 4832:2006 - Microbiology of food and animal feeding stuffs — Horizontal method for the enumeration of coliforms — Colony-count technique.
- ISO, 2001. ISO 16649-2:2001 - Microbiology of food and animal feeding stuffs — Horizontal method for the enumeration of beta-glucuronidase-positive *Escherichia coli* — Part 2: Colony-count technique at 44 degrees C using 5-bromo-4-chloro-3-indolyl beta-D-glucuronide.
- Ivanova-Peneva, S.G., Aarnink, A.J.A., Verstegen, M.W.A., 2008. Ammonia emissions from organic housing systems with fattening pigs. *Biosystems Engineering* 99, 412-422. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.11.006>
- Izmaylov, A., Briukhanov, A., Shalavina, E., Vasilev, E., 2022. Pig Manure Management: A Methodology for Environmentally Friendly Decision-Making. *Animals* 12. <https://doi.org/10.3390/ANI12060747>
- Jain, S., 2019. Global Potential of Biogas. WBA, World Biogas Association.
- Jefatura del Estado, 2019. Instrumento de aceptación de la Modificación del Texto y de los Anexos II a IX y la incorporación de nuevos Anexos X y XI al Protocolo al Convenio de 1979 sobre contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia, relativo a la reducción de la acid. Boletín Oficial del Estado, núm. 186, de 5 de agosto de 2019.
- Johansen, A., Carter, M.S., Jensen, E.S., Hauggard-Nielsen, H., Ambus, P., 2013. Effects of digestate from anaerobically digested cattle slurry and plant materials on soil microbial community and emission of CO₂ and N₂O. *Applied Soil Ecology* 63, 36-44. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2012.09.003>
- Jørgensen, K., Jensen, L.S., 2009. Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresource Technology* 100, 3088-3096. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.065>
- Kai, P., Pedersen, P., Jensen, J.E., Hansen, M.N., Sommer, S.G., 2008. A whole-farm assessment of the efficacy of slurry acidification in reducing ammonia emissions. *European Journal of Agronomy* 28, 148-154.

- <https://doi.org/10.1016/J.EJA.2007.06.004>
- Kariyapperuma, K.A., Johannesson, G., Maldaner, L., VanderZaag, A., Gordon, R., Wagner-Riddle, C., 2018. Year-round methane emissions from liquid dairy manure in a cold climate reveal hysteretic pattern. *Agricultural and Forest Meteorology* 258, 56-65. <https://doi.org/10.1016/J.AGRFORMET.2017.12.185>
- Kavanagh, I., Burchill, W., Healy, M.G., Fenton, O., Krol, D.J., Lanigan, G.J., 2019. Mitigation of ammonia and greenhouse gas emissions from stored cattle slurry using acidifiers and chemical amendments. *Journal of Cleaner Production* 237. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117822>
- Kavanagh, I., Fenton, O., Healy, M.G., Burchill, W., Lanigan, G.J., Krol, D.J., 2021. Mitigating ammonia and greenhouse gas emissions from stored cattle slurry using agricultural waste, commercially available products and a chemical acidifier. *Journal of Cleaner Production* 294, 126251. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126251>
- Keeney, D.R., Nelson, D.W., 1982. Nitrogen-inorganic forms. In A. L. Page, D. R. Keeney, D.E. Baker, R. H. Miller, R. J. Ellis and J. D. Rhoades (Eds.), *Methods of Soil Analysis*, en: *Methods of Soil Analysis Part 2*.
- Keskinen, R., Termonen, M., Salo, T., Luostarinen, S., Rätty, M., 2022. Slurry acidification outperformed injection as an ammonia emission-reducing technique in boreal grass cultivation. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 122, 139-156. <https://doi.org/10.1007/S10705-021-10190-1/TABLES/5>
- Kim, K.Y., Ko, H.J., Kim, H.T., Kim, Y.S., Roh, Y.M., Lee, C.M., Kim, C.N., 2008. Odor reduction rate in the confinement pig building by spraying various additives. *Bioresource Technology* 99, 8464-8469. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2007.12.082>
- Konieczny, K., Kwiecińska, A., Gworek, B., 2011. The recovery of water from slurry produced in high density livestock farming with the use of membrane processes. *Separation and Purification Technology* 80, 490-498. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.002>
- Korkiakoski, M., Määttä, T., Peltoniemi, K., Penttilä, T., Lohila, A., 2022. Excess soil moisture and fresh carbon input are prerequisites for methane production in podzolic soil. *Biogeosciences* 19, 2025-2041. <https://doi.org/10.5194/bg-19-2025-2022>
- Köster, J.R., Cárdenas, L., Senbayram, M., Bol, R., Well, R., Butler, M., Mühling, K.H., Dittert, K., 2011. Rapid shift from denitrification to nitrification in soil after biogas residue application as indicated by nitrous oxide isotopomers. *Soil Biology and Biochemistry* 43, 1671-1677. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2011.04.004>
- Kovalev, A.A., Kovalev, D.A., Nozhevnikova, A.N., Zhuravleva, E.A., Katraeva, I. V., Grigoriev, V.S., Litti, Y. V., 2021. Effect of low digestate recirculation ratio on biofuel and bioenergy recovery in a two-stage anaerobic digestion process. *International Journal of Hydrogen Energy* 46, 39688-39699. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2021.09.239>
- Krog, J.S., Forslund, A., Larsen, L.E., Dalsgaard, A., Kjaer, J., Olsen, P., Schultz, A.C., 2017. Infiltration des virus et autres micro-organismes naturellement présents dans le lisier de porc via un réseau de drains dans un terrain limoneux bien structuré au Danemark. *Hydrogeology Journal* 25, 1045-1062. <https://doi.org/10.1007/s10040-016-1530-8>
- Kupper, T., Häni, C., Neftel, A., Kincaid, C., Bühler, M., Amon, B., VanderZaag, A., 2020. Ammonia and greenhouse gas emissions from slurry storage - A review. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 300, 106963. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.106963>
- Kuzyakov, Y., Bogomolova, I., Glaser, B., 2014. Biochar stability in soil: Decomposition

- during eight years and transformation as assessed by compound-specific ^{14}C analysis. *Soil Biology and Biochemistry* 70, 229-236. <https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2013.12.021>
- Lassaletta, L., Estellés, F., Beusen, A.H.W., Bouwman, L., Calvet, S., van Grinsven, H.J.M., Doelman, J.C., Stehfest, E., Uwizeye, A., Westhoek, H., 2019. Future global pig production systems according to the Shared Socioeconomic Pathways. *Science of the Total Environment* 665, 739-751. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.079>
- Leclerc, A., Laurent, A., 2017. Framework for estimating toxic releases from the application of manure on agricultural soil: National release inventories for heavy metals in 2000–2014. *Science of the Total Environment* 590-591, 452-460. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.117>
- Leifson, E., 1935. New culture media based on sodium desoxycholate for the isolation of intestinal pathogens and for the enumeration of colon bacilli in milk and water. *The Journal of Pathology and Bacteriology* 40, 581-599. <https://doi.org/10.1002/PATH.1700400315>
- Leite, J.M., Ciampitti, I.A., Mariano, E., Vieira-Megda, M.X., Trivelin, P.C.O., 2016. Nutrient partitioning and stoichiometry in unburnt sugarcane ratoon at varying yield levels. *Frontiers in Plant Science* 7, 466. <https://doi.org/10.3389/FPLS.2016.00466/BIBTEX>
- Liedl, B.E., Bombardiere, J., Chatfield, J.M., 2006. Fertilizer potential of liquid and solid effluent from thermophilic anaerobic digestion of poultry waste. *Water Science and Technology* 53, 69-79. <https://doi.org/10.2166/wst.2006.237>
- Liedl, B.E., Cummins, M., Young, A., Williams, M.L., Chatfield, J.M., 2004. Hydroponic lettuce production using liquid effluent from poultry waste bioremediation as a nutrient source, en: *Acta Horticulturae*. pp. 721-728. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2004.659.93>
- Liu, M., Liu, C., Liao, W., Xie, J., Zhang, X., Gao, Z., 2021. Impact of biochar application on gas emissions from liquid pig manure storage. *Science of The Total Environment* 771, 145454. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.145454>
- Liu, Q., Zhang, Y., Liu, B., Amonette, J.E., Lin, Z., Liu, G., Ambus, P., Xie, Z., 2018. How does biochar influence soil N cycle? A meta-analysis. *Plant and Soil* 426, 211-225. <https://doi.org/10.1007/S11104-018-3619-4/FIGURES/7>
- Liu, W.K., Yang, Q.C., du Lian, F., Cheng, R.F., Zhou, W.L., 2011. Nutrient supplementation increased growth and nitrate concentration of lettuce cultivated hydroponically with biogas slurry. *Acta Agriculturae Scandinavica Section B: Soil and Plant Science*. <https://doi.org/10.1080/09064710.2010.482539>
- López Bellido, L., Betrán Aso, J., Ramos Monreal, Á., López Córcoles, H., López Fuster, P., Bermejo Corrales, J.L., Urbano Terrón, P., Piñeiro Andión, J., Castro Insua, J., Blázquez Rodríguez, R., Ramos Mompó, C., Pomares García, F., Quiñones Oliver, A., Martínez Alcántara, B., Primo-Millo, EduardoParedes, Francisco LegazEspada Carbó, J.L., García-Escudero, EnriqueGarcía García, D.C., Rodríguez, J.P., 2010. Guía práctica de la fertilización racional de los cultivos en España. Parte II: Abonado de los principales cultivos en España.
- Lovanh, N., Warren, J., Sistani, K., 2010. Determination of ammonia and greenhouse gas emissions from land application of swine slurry: A comparison of three application methods. *Bioresource Technology* 101, 1662-1667. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.09.078>
- Lu, Q., De Toledo, R.A., Shim, H., 2016. Effect of COD/TP ratio on biological nutrient removal in A2O and SBR processes coupled with microfiltration and effluent reuse

- potential. *Environmental Technology* 37, 1461-1466.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1119200>
- Lyons, G.A., Cathcart, A., Frost, J.P., Wills, M., Johnston, C., Ramsey, R., Smyth, B., 2021. Review of Two Mechanical Separation Technologies for the Sustainable Management of Agricultural Phosphorus in Nutrient-Vulnerable Zones. *Agronomy* 11. <https://doi.org/10.3390/agronomy11050836>
- Lyu, H., Zhang, H., Chu, M., Zhang, C., Tang, J., Chang, S.X., Mašek, O., Ok, Y.S., 2022. Biochar affects greenhouse gas emissions in various environments: A critical review. *Land Degradation & Development* 33, 3327-3342.
<https://doi.org/10.1002/LDR.4405>
- Ma, R., Wu, X., Liu, Z., Yi, Q., Xu, M., Zheng, J., Bian, R., Zhang, X., Pan, G., 2023. Biochar improves soil organic carbon stability by shaping the microbial community structures at different soil depths four years after an incorporation in a farmland soil. *Current Research in Environmental Sustainability* 5, 100214.
<https://doi.org/10.1016/J.CRSUST.2023.100214>
- Mackay, A.D., Pedroso, A.M., Rodrigues, A.P.O., Nave, A.G., Dominati, E.J., Farah, F.T., Chizzotti, F.H.M., Lamonato, F.H.F., Moro, G.V., Lima, G.J.M.M. de, Santos, J.L. dos, Palhares, J.C.P., Prados, L.F., Lundstedt, L.M., Ferreira, L., Silva, L.F.C. e, Herrero, M.A., Chizzotti, M.L., Manzke, N.E., Oliveira, P.A.V. de, Rotta, P.P., Rodrigues, R.R., Nicoloso, R. da S., Vibart, R.E., Filho, S. de C.V., Gandolfi, S., 2016. *Produção animal e recursos hídricos*. Editora Cubo, São Carlos.
- MacLeod, Gerber, Mottet, Tempio, Falcucci, Opio, Vellinga, Henderson, Steinfeld, 2013. *Greenhouse gas emissions from pig and chicken supply chains – A global life cycle assessment*. Rome.
- Maes, D.G.D., Dewulf, J., Piñeiro, C., Edwards, S., Kyriazakis, I., 2020. A critical reflection on intensive pork production with an emphasis on animal health and welfare. *Journal of Animal Science* 98, S15-S26.
<https://doi.org/10.1093/JAS/SKZ362>
- Major, J., Lehmann, J., Rondon, M., Goodale, C., 2010. Fate of soil-applied black carbon: Downward migration, leaching and soil respiration. *Global Change Biology* 16, 1366-1379. <https://doi.org/10.1111/J.1365-2486.2009.02044.X>
- Maldaner, L., Wagner-Riddle, C., VanderZaag, A.C., Gordon, R., Duke, C., 2018. Methane emissions from storage of digestate at a dairy manure biogas facility. *Agricultural and Forest Meteorology* 258, 96-107.
<https://doi.org/10.1016/j.agrformet.2017.12.184>
- MAPA, Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 2023. *Índices y Precios Pagados Agrarios*. Febrero 2023.
- MAPA, Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, Subdirección General de Producciones Ganaderas y Cinegéticas, Dirección General de Producciones y Mercados Agrarios, 2021. *El sector de la carne de cerdo en cifras: Principales indicadores económicos*.
- Marcato, C.E., Mohtar, R., Revel, J.C., Pouech, P., Hafidi, M., Guiresse, M., 2009. Impact of anaerobic digestion on organic matter quality in pig slurry. *International Biodeterioration and Biodegradation* 63, 260-266.
<https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.10.001>
- Maris, S.C., Abalos, D., Capra, F., Moscatelli, G., Scaglia, F., Cely Reyes, G.E., Ardeni, F., Boselli, R., Ferrarini, A., Mantovi, P., Tabaglio, V., Fiorini, A., 2021. Strong potential of slurry application timing and method to reduce N losses in a permanent grassland. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 311.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2021.107329>

- MARM, Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, 2010. Caracterización de sistemas de gestión de deyecciones. Sector porcino intensivo.
- Marszałek, M., Kowalski, Z., Makara, A., 2019. The possibility of contamination of water-soil environment as a result of the use of pig slurry. *Ecological Chemistry and Engineering S* 26, 313-330. <https://doi.org/10.1515/ECES-2019-0022>
- Martínez-Suller, L., Azzellino, A., Provolo, G., 2008. Analysis of livestock slurries from farms across Northern Italy: Relationship between indicators and nutrient content. *Biosystems Engineering* 99, 540-552. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.12.002>
- Marzi, M., Shahbazi, K., Kharazi, N., Rezaei, M., 2020. The Influence of Organic Amendment Source on Carbon and Nitrogen Mineralization in Different Soils. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 20, 177-191. <https://doi.org/10.1007/s42729-019-00116-w>
- Masse, L., Massé, D.I., Beaudette, V., Muir, M., 2005. Size distribution and composition of particles in raw and anaerobically digested swine manure. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers* 48, 1943-1949. <https://doi.org/10.13031/2013.20003>
- Masse, L., Massé, D.I., Pellerin, Y., 2007. The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review. *Biosystems Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2007.09.003>
- Mateo-Marín, N., Quílez, D., Isla, R.N., 2020. Utility of stabilized nitrogen fertilizers to reduce nitrate leaching under optimal management practices-dimethylpyrazole phosphate / monocarbamide dihydrogen sulphate / N-(n-butyl) thiophosphoric triamide / nitrate leaching / nitrification inhibitor / ur. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 183, 567-578. <https://doi.org/10.1002/jpln.201900561>
- Matsunaka, T., Sentoku, A., Mori, K., Satoh, S., 2008. Ammonia volatilization factors following the surface application of dairy cattle slurry to grassland in Japan: Results from pot and field experiments. *Soil Science and Plant Nutrition* 54, 627-637. <https://doi.org/10.1111/J.1747-0765.2008.00277.X>
- Maurer, D.L., Koziel, J.A., Kalus, K., Andersen, D.S., Opalinski, S., 2017. Pilot-Scale Testing of Non-Activated Biochar for Swine Manure Treatment and Mitigation of Ammonia, Hydrogen Sulfide, Odorous Volatile Organic Compounds (VOCs), and Greenhouse Gas Emissions. *Sustainability* 2017, Vol. 9, Page 929 9, 929. <https://doi.org/10.3390/SU9060929>
- Mazetti Fernandes, A., Peres Soratto, R., de Freitas Cordova de Souza, E., Luiz Gomes Job, A., 2017. Nutrient Uptake and Removal by Potato Cultivars as Affected by Phosphate Fertilization of Soils with Different Levels of Phosphorus Availability. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 41, 160288. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20160288>
- Mcauliffe, G.A., Takahashi, T., Mogensen, L., Hermansen, J.E., Sage, C.L., Chapman, D. V, Lee, M.R.F., 2017. Environmental trade-offs of pig production systems under varied operational efficiencies. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.191>
- McCrory, D.F., Hobbs, P.J., 2001. Additives to Reduce Ammonia and Odor Emissions from Livestock Wastes: A Review. *Journal of Environmental Quality* 30, 345-355. <https://doi.org/10.2134/JEQ2001.302345X>
- Meiirkhanuly, Z., Koziel, J.A., Chen, B., Białowiec, A., Lee, M., Wi, J., Banik, C., Brown, R.C., Bakshi, S., 2020. Mitigation of Gaseous Emissions from Swine Manure with the Surficial Application of Biochars. *Atmosphere* 11, 1179. <https://doi.org/10.3390/ATMOS11111179>
- Miller, D.N., Varel, V.H., 2003. Swine manure composition affects the biochemical

- origins, composition, and accumulation of odorous compounds. *J. Anim. Sci* 81, 2131-2138.
- Ministerio para la Transición Ecológica, 2019. Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica.
- Miranda, C., Soares, A.S., Coelho, A.C., Trindade, H., Teixeira, C.A., 2021. Environmental implications of stored cattle slurry treatment with sulphuric acid and biochar: A life cycle assessment approach. *Environmental Research* 194, 110640. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110640>
- Misselbrook, T., Hunt, J., Perazzolo, F., Provolo, G., 2016. Greenhouse Gas and Ammonia Emissions from Slurry Storage: Impacts of Temperature and Potential Mitigation through Covering (Pig Slurry) or Acidification (Cattle Slurry). *Journal of Environmental Quality* 45, 1520-1530. <https://doi.org/10.2134/JEQ2015.12.0618>
- MITECO. Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2020. Plan Nacional Integrado de Energía y Clima 2021-2030.
- Molina, J.A.E., Clapp, C.E., Larson, W.E., 1980. Potentially Mineralizable Nitrogen in Soil: The Simple Exponential Model Does Not Apply for the First 12 Weeks of Incubation. *Soil Science Society of America Journal* 44, 442-443. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020054x>
- Møller, H.B., Lund, I., Sommer, S.G., 2000. Solid-liquid separation of livestock slurry: Efficiency and cost. *Bioresource Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00016-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00016-X)
- Møller, H.B., Sommer, S.G., Ahring, B.K., 2004. Biological Degradation and Greenhouse Gas Emissions during Pre-Storage of Liquid Animal Manure. *Journal of Environmental Quality* 33, 27-36. <https://doi.org/10.2134/JEQ2004.2700>
- Möller, K., 2015. Effects of anaerobic digestion on soil carbon and nitrogen turnover, N emissions, and soil biological activity. A review. *Agronomy for Sustainable Development* 35, 1021-1041. <https://doi.org/10.1007/s13593-015-0284-3>
- Möller, K., Müller, T., 2012. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Engineering in Life Sciences* 12, 242-257. <https://doi.org/10.1002/elsc.201100085>
- Möller, K., Stinner, W., 2009. Effects of different manuring systems with and without biogas digestion on soil mineral nitrogen content and on gaseous nitrogen losses (ammonia, nitrous oxides). *European Journal of Agronomy* 30, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2008.06.003>
- Monaco, S., Sacco, D., Pelissetti, S., Dinuccio, E., Balsari, P., Rostami, M., Grignani, C., 2011. Laboratory assessment of ammonia emission after soil application of treated and untreated manures. <https://doi.org/10.1017/S0021859611000487>
- Monfet, E., Aubry, G., Ramirez, A.A., 2018. Nutrient removal and recovery from digestate: a review of the technology. *Biofuels*. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336348>
- Montefiore, L.R., Nelson, N.G., Dean, A., Sharara, M., 2022. Reconstructing the historical expansion of industrial swine production from Landsat imagery. *Scientific Reports* 12. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-05789-5>
- Moral, R., Perez-Murcia, M.D., Perez-Espinosa, A., Moreno-Caselles, J., Paredes, C., 2005. Estimation of nutrient values of pig slurries in Southeast Spain using easily determined properties. *Waste Management* 25, 719-725. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.09.010>
- Moset, V., Cambra-López, M., Estellés, F., Torres, A.G., Cerisuelo, A., 2012. Evolution of chemical composition and gas emissions from aged pig slurry during outdoor storage with and without prior solid separation. *Biosystems Engineering* 111, 2-10.

- <https://doi.org/10.1016/J.BIOSYSTEMSENG.2011.10.001>
- Mossel, D.A.A., Harrewijn, G.H., Elzebrock, B.J.M., 1973. Recommended routine monitoring procedures for the microbiological examination of (infant) foods and drinking water. UNICEF, Geneva.
- Murphy, J.D., Thamsiriroj, T., 2013. Fundamental science and engineering of the anaerobic digestion process for biogas production. *The Biogas Handbook: Science, Production and Applications* 104-130. <https://doi.org/10.1533/9780857097415.1.104>
- Murtaza, G., Ahmed, Z., Eldin, S.M., Ali, B., Bawazeer, S., Usman, M., Iqbal, R., Neupane, D., Ullah, A., Khan, A., Hassan, M.U., Ali, I., Tariq, A., 2023. Biochar-Soil-Plant interactions: A cross talk for sustainable agriculture under changing climate. *Frontiers in Environmental Science*. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2023.1059449>
- Nag, R., Markey, B.K., Whyte, P., O'Flaherty, V., Bolton, D., Fenton, O., Richards, K.G., Cummins, E., 2021. A Bayesian inference approach to quantify average pathogen loads in farmyard manure and slurry using open-source Irish datasets. *Science of The Total Environment* 786. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.147474>
- Nelissen, V., Rütting, T., Huygens, D., Staelens, J., Ruyschaert, G., Boeckx, P., 2012. Maize biochars accelerate short-term soil nitrogen dynamics in a loamy sand soil. *Soil Biology and Biochemistry* 55, 20-27. <https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2012.05.019>
- Nguyen, T.T.N., Xu, C.Y., Tahmasbian, I., Che, R., Xu, Z., Zhou, X., Wallace, H.M., Bai, S.H., 2017. Effects of biochar on soil available inorganic nitrogen: A review and meta-analysis. *Geoderma* 288, 79-96. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2016.11.004>
- Nguyen, Q. Van, Wu, D., Kong, X., Bol, R., Petersen, S.O., Jensen, L.S., Liu, S., Brüggemann, N., Glud, R.N., Larsen, M., Bruun, S., 2017. Effects of cattle slurry and nitrification inhibitor application on spatial soil O₂ dynamics and N₂O production pathways. *Soil Biology and Biochemistry* 114, 200-209. <https://doi.org/10.1016/J.SOILBIO.2017.07.012>
- Nicholson, F.A., Chambers, B.J., Moore, A., Nicholson, R.J., Hickman, G., 2004. Assessing and managing the risks of pathogen transfer from livestock manures into the food chain. *Water and Environment Journal* 18, 155-160. <https://doi.org/10.1111/J.1747-6593.2004.TB00518.X>
- Nicholson, F.A., Groves, S.J., Chambers, B.J., 2005. Pathogen survival during livestock manure storage and following land application. *Bioresource Technology* 96, 135-143. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2004.02.030>
- Nkoa, R., 2014. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. *Agronomy for Sustainable Development* 34, 473-492. <https://doi.org/10.1007/s13593-013-0196-z>
- Noya, I., Villanueva-Rey, P., Gonz Alez-García, S., Fernandez, M.D., Rodriguez, M.R., Moreira, M.T., 2016. Life Cycle Assessment of pig production: A case study in Galicia. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.160>
- NRC, (National Research Council), 2012. Nutrient requirements of swine.
- Nykänen, A.M., Hämäläinen, N., Kostia, S., Mikola, J., Romantschuk, M., 2010. Reduction of Odorants in Swine Manure by Carbohydrate and Bacterial Amendments. *Journal of Environmental Quality* 39, 678-685. <https://doi.org/10.2134/JEQ2008.0530>
- Nyord, T., Liu, D., Eriksen, J., Adamse, A.P.S., 2013. Effect of acidification and soil injection of animal slurry on ammonia and odour emission, en: *Proceedings from*

- the 15th RAMIRAN Conference. pp. 3-5.
- O' Flynn, C.J., Healy, M.G., Lanigan, G.J., Troy, S.M., Somers, C., Fenton, O., 2013. Impact of chemically amended pig slurry on greenhouse gas emissions, soil properties and leachate. *Journal of Environmental Management* 128, 690-698. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.020>
- OECD-FAO, 2022. OECD-FAO Agricultural Outlook 2022-2031. OECD Publishing, Paris.
- OECD/FAO, 2022. World meat projections, en: OECD-FAO Agricultural Outlook 2022-2031. Paris, p. 274. <https://doi.org/10.1787/727b6467-en>
- OECD/FAO, 2021. OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030, OECD-FAO Agricultural Outlook. OECD Publishing, Paris. <https://doi.org/10.1787/19428846-en>
- Olatuyi, S.O., Kumaragamage, D., Akinremi, O.O., Grieger, L., 2014. Heavy-Metal Fractions in Solid and Liquid Separates of Swine Slurry Separated using Different Technologies. *Journal of Environmental Quality* 43, 1779-1789. <https://doi.org/10.2134/jeq2014.02.0076>
- Ottosen, L.D.M., Poulsen, H. V., Nielsen, D.A., Finster, K., Nielsen, L.P., Revsbech, N.P., 2009. Observations on microbial activity in acidified pig slurry. *Biosystems Engineering* 102, 291-297. <https://doi.org/10.1016/J.BIOSYSTEMSENG.2008.12.003>
- Overmeyer, V., Holtkamp, F., Clemens, J., Büscher, W., Trimborn, M., 2020. Dynamics of Different Buffer Systems in Slurries Based on Time and Temperature of Storage and Their Visualization by a New Mathematical Tool 10, 724. <https://doi.org/10.3390/ani10040724>
- Owusu-Twum, M.Y., Loick, & N., Cardenas, L.M., Coutinho, J., Trindade, H., Fanguero, D., 2017a. Nitrogen dynamics in soils amended with slurry treated by acid or DMPP addition. *Biology and Fertility of Soils* 53, 339-347. <https://doi.org/10.1007/s00374-017-1178-0>
- Owusu-Twum, M.Y., Polastre, A., Subedi, R., Santos, A.S., Mendes Ferreira, L.M., Coutinho, J., Trindade, H., 2017b. Gaseous emissions and modification of slurry composition during storage and after field application: Effect of slurry additives and mechanical separation. *Journal of Environmental Management* 200, 416-422. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2017.06.004>
- Pantelopoulos, A., Aronsson, H., 2021. Two-stage separation and acidification of pig slurry – Nutrient separation efficiency and agronomical implications. *Journal of Environmental Management* 280. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111653>
- Pareja-Sánchez, E., Cantero-Martínez, C., Álvaro-Fuentes, J., Plaza-Bonilla, D., 2019. Tillage and nitrogen fertilization in irrigated maize: key practices to reduce soil CO₂ and CH₄ emissions. *Soil and Tillage Research* 191, 29-36. <https://doi.org/10.1016/j.still.2019.03.007>
- Park, S.H., Lee, B.R., Jung, K.H., Kim, T.H., 2018. Acidification of pig slurry effects on ammonia and nitrous oxide emissions, nitrate leaching, and perennial ryegrass regrowth as estimated by ¹⁵N-urea flux. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences* 31, 457-466. <https://doi.org/10.5713/ajas.17.0556>
- Paul, J.W., Beauchamp, E.G., 1989. Relationship between volatile fatty acids, total ammonia, and pH in manure slurries. *Biological Wastes* 29, 313-318. [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(89\)90022-0](https://doi.org/10.1016/0269-7483(89)90022-0)
- Pedersen, J., Feilberg, A., Nyord, T., 2022. Effect of storage and field acidification on emissions of NH₃, NMVOC, and odour from field applied slurry in winter

- conditions. *Journal of Environmental Management* 310, 114756. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114756>
- Penha, H.G.V., Menezes, J.F.S., Silva, C.A., Lopes, G., de Andrade Carvalho, C., Ramos, S.J., Guilherme, L.R.G., 2015. Nutrient accumulation and availability and crop yields following long-term application of pig slurry in a Brazilian Cerrado soil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 101, 259-269. <https://doi.org/10.1007/s10705-015-9677-6>
- 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. <https://doi.org/10.3390/app10165652>
- Pereira, J.L.S., Perdigão, A., Tavares, A., Silva, M.E.F., Brás, I., Wessel, D.F., 2022. Effects of the Addition of Different Additives before Mechanical Separation of Pig Slurry on Composition and Gaseous Emissions. *Agronomy* 12. <https://doi.org/10.3390/agronomy12071618>
- Petersen, S.O., Amon, B., Gattinger, A., 2005. Methane oxidation in slurry storage surface crusts. *Journal of environmental quality* 34, 455-61.
- Petersen, S.O., Andersen, A.J., Eriksen, J., 2012. Effects of Cattle Slurry Acidification on Ammonia and Methane Evolution during Storage; Effects of Cattle Slurry Acidification on Ammonia and Methane Evolution during Storage. *Journal of Environmental Quality* 41, 88-94. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0184>
- Petersen, S.O., Dorno, N., Lindholst, S., Feilberg, A., Eriksen, J., 2013. Emissions of CH₄, N₂O, NH₃ and odorants from pig slurry during winter and summer storage. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 95, 103-113. <https://doi.org/10.1007/s10705-013-9551-3>
- Petersen, S.O., Højberg, O., Poulsen, M., Schwab, C., Eriksen, J., 2014. Methanogenic community changes, and emissions of methane and other gases, during storage of acidified and untreated pig slurry. *Journal of Applied Microbiology* 117, 160-172. <https://doi.org/10.1111/JAM.12498>
- Philippe, F.-X., Nicks, B., 2014. Review on greenhouse gas emissions from pig houses: Production of carbon dioxide, methane and nitrous oxide by animals and manure. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 199, 10-25. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2014.08.015>
- Popovic, O., Jensen, L.S., 2012. Storage temperature affects distribution of carbon, VFA, ammonia, phosphorus, copper and zinc in raw pig slurry and its separated liquid fraction. *Water Research* 46, 3849-3858. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.020>
- Prado, J., Chieppe, J., Raymundo, A., Fanguero, D., 2020. Bio-acidification and enhanced crusting as an alternative to sulphuric acid addition to slurry to mitigate ammonia and greenhouse gases emissions during short term storage. *Journal of Cleaner Production* 263, 121443. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.121443>
- Provenzano, M.R., Malerba, A.D., Pezzolla, D., Gigliotti, G., 2014. Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. *Waste Management* 34, 653-660. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.12.001>
- Provolo, G., Finzi, A., Perazzolo, F., Mattachini, G., Riva, E., 2016. Effect of a Biological Additive on Nitrogen Losses from Pig Slurry during Storage. *Journal of Environmental Quality* 45, 1460-1465. <https://doi.org/10.2134/JEQ2015.10.0503>
- Provolo, G., Manuli, G., Finzi, A., Lucchini, G., Riva, E., Sacchi, G., 2018. Effect of pig and cattle slurry application on heavy metal composition of maize grown on different

- soils. *Sustainability* 10, 2684. <https://doi.org/10.3390/su10082684>
- Qiu, S., McComb, A.J., Bell, R.W., 2008. Ratios of C, N and P in soil water direct microbial immobilisation-mineralisation and N availability in nutrient amended sandy soils in southwestern Australia. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 127, 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2008.03.002>
- Qu, Q., Zhang, K., 2021. Effects of pH, Total Solids, Temperature and Storage Duration on Gas Emissions from Slurry Storage: A Systematic Review. *Atmosphere* 12, 1156. <https://doi.org/10.3390/atmos12091156>
- Real Decreto 1051/2022, de 27 de diciembre, por el que se establecen normas para la nutrición sostenible en los suelos agrarios, 2022. . Boletín Oficial del Estado, núm. 312, de 29 de diciembre de 2022.
- Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas, 2007. Boletín Oficial del Estado, núm. 294, de 8 de diciembre de 2007 .
- Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes, 2013. Boletín Oficial del Estado, núm 164, de 10 de julio de 2013.
- Recous, S., Mary, B., Faurie, G., 1990. Microbial immobilization of ammonium and nitrate in cultivated soils. *Soil Biology and Biochemistry* 22, 917-922. [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(90\)90129-N](https://doi.org/10.1016/0038-0717(90)90129-N)
- Reese, D.E., Hill, G.M., 2010. Trace minerals and vitamins for swine diets. factsheet Pork Information Gateway 1-16.
- Reglamento (UE) 2018/842 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 30 de mayo de 2018, sobre reducciones anuales vinculantes de las emisiones de gases de efecto invernadero por parte de los Estados miembros entre 2021 y 2030 que contribuyan a la acción por el clima, con objeto de cumplir los compromisos contraídos en el marco del Acuerdo de París, y el Reglamento (UE) 2018/1999, 2018.
- Reglamento (UE) 2019/1009 del Parlamento Europeo y del Consejo de 5 de junio de 2019 por el que se establecen disposiciones relativas a la puesta a disposición en el mercado de los productos fertilizantes UE y se modifican los Reglamentos (CE) n.º 1069/2009 y (CE) n.º 1107/2009 y se deroga el Reglamento (CE) n.o 2003/2003, 2019.
- Reglamento (UE) 2023/857 del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de abril de 2023 por el que se modifica el Reglamento (UE) 2018/842 sobre reducciones anuales vinculantes de las emisiones de gases de efecto invernadero por parte de los Estados miembros entre 2021 y 2030 que contribuyan a la acción por el clima, con objeto de cumplir los compromisos contraídos en el marco del Acuerdo de París, y por el que se modifica el Reglamento (UE) n° 525/2013, 2023.
- Regueiro, I., Coutinho, J., Fanguero, D., 2016a. Alternatives to sulfuric acid for slurry acidification: impact on slurry composition and ammonia emissions during storage. *Journal of Cleaner Production* 131, 296-307. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.05.032>
- Regueiro, I., Coutinho, J., Gioelli, F., Balsari, P., Dinuccio, E., Fanguero, D., 2016b. Acidification of raw and co-digested pig slurries with alum before mechanical separation reduces gaseous emission during storage of solid and liquid fractions. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 227, 42-51. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2016.04.016>
- Rico, C., Rico, J.L., García, H., García, P.A., 2012. Solid – Liquid separation of dairy manure: Distribution of components and methane production. *Biomass and Bioenergy* 39, 370-377. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2012.01.031>
- Rico, C., Rico, J.L., Tejero, I., Muñoz, N., Gómez, B., 2011. Anaerobic digestion of the

- liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Management* 31, 2167-2173. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2011.04.018>
- Robinson, T.P., William Wint, G.R., Conchedda, G., Van Boeckel, T.P., Ercoli, V., Palamara, E., Cinardi, G., D'Aiotti, L., Hay, S.I., Gilbert, M., 2014. Mapping the global distribution of livestock. *PLoS ONE* 9. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0096084>
- Rodhe, L.K.K., Abubaker, J., Ascue, J., Pell, M., Nordberg, Åke, 2012. Greenhouse gas emissions from pig slurry during storage and after field application in northern European conditions. *Biosystems Engineering* 113, 379-394. <https://doi.org/10.1016/J.BIOSYSTEMSENG.2012.09.010>
- Rodrigues, J., Fragoso, R., Brito, L., Fanguero, D., 2023. Impact of Sandy Soil Amendment with Dairy Slurry Treated Through Ph Adjustment on Nutrient and Coliform Leaching. *Agronomy* 13, 1776. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0184>
- Rodríguez-Alegre, R., Zapata-Jiménez, J., You, X., Pérez-Moya, M., Sanchis, S., García-Montaño, J., 2023. Nutrient recovery and valorisation from pig slurry liquid fraction with membrane technologies. *Science of the Total Environment* 874. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162548>
- Rostagno, H.S., Albino, L.F.T., Hannas, M.I., Donzele, J.L., Sakomura, N.K., Perazzo, F.G., Saraiva, A., Teixeira, M.L., Rodrigues, P.B., Oliveira, R.F. de, Barreto, S.L. de T., Brito, C.O., 2017. Tabelas brasileiras para aves e suínos. Composição de alimentos e exigências nutricionais, 4ª. ed. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG. <https://doi.org/978-85-8179-120-3>
- Sadras, V.O., 2006. The N:P stoichiometry of cereal, grain legume and oilseed crops. *Field Crops Research* 95, 13-29. <https://doi.org/10.1016/J.FCR.2005.01.020>
- Sajeev, E.P.M., Winiwarer, W., Amon, B., 2018. Greenhouse Gas and Ammonia Emissions from Different Stages of Liquid Manure Management Chains: Abatement Options and Emission Interactions. *Journal of Environmental Quality* 47, 30-41. <https://doi.org/10.2134/JEQ2017.05.0199>
- Samer, M., Mostafa, E., Hassan, A.M., 2015. SLURRY TREATMENT WITH FOOD INDUSTRY WASTES FOR REDUCING METHANE, NITROUS OXIDE AND AMMONIA EMISSIONS, en: *Climate Change Impact on Livestock: Adaptation and Mitigation*. Egypt's Presidential Specialized Council for Education and Scientific Research. <https://doi.org/10.21608/mjae.2014.98406>
- San Martin Ruiz, M., González Puelles, J.E., Herra Bogantes, J., Rivera-Méndez, W., Reiser, M., Kranert, M., 2022. Methane, Nitrous Oxide, and Ammonia Emissions on Dairy Farms in Spain with or without Bio-Activator Treatment. *Atmosphere* 13, 893. <https://doi.org/10.3390/atmos13060893>
- Sánchez, M., González, J.L., 2005. The fertilizer value of pig slurry. I. Values depending on the type of operation. *Bioresource Technology* 96, 1117-1123. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.10.002>
- Santos, A., Fanguero, D., Moral, R., Bernal, M.P., 2018. Composts Produced From Pig Slurry Solids: Nutrient Efficiency and N-Leaching Risks in Amended Soils. *Frontiers in Sustainable Food Systems* 2, 8. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2018.00008>
- Sanz-Cobena, A., Misselbrook, T.H., Hernáiz, P., Vallejo, A., 2019. Impact of rainfall to the effectiveness of pig slurry shallow injection method for NH₃ mitigation in a Mediterranean soil. *Atmospheric Environment* 216. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116913>
- Sarkar, O., Butti, S.K., Mohan, S.V., 2018. Acidogenic Biorefinery: Food Waste

- Valorization to Biogas and Platform Chemicals, en: Waste Biorefinery. Elsevier, pp. 203-218. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63992-9.00006-9>
- Sawicki, C.R., Scaringelli, F.P., 1971. Colorimetric determination of nitrate after hydrazine reduction to nitrite. *Microchemical Journal*. [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(71\)90059-2](https://doi.org/10.1016/0026-265X(71)90059-2)
- Scotford, I.M., Cumby, T.R., Han, L., Richards, P.A., 1998a. Development of a prototype nutrient sensing system for livestock slurries. *Journal of Agricultural and Engineering Research* 69, 217-228. <https://doi.org/10.1006/jaer.1997.0246>
- Scotford, I.M., Cumby, T.R., White, R.P., Carton, O.T., Lorenz, F., Hatterman, U., Provolo, G., 1998b. Estimation of the nutrient value of agricultural slurries by measurement of physical and chemical properties. *Journal of Agricultural and Engineering Research* 71, 291-305. <https://doi.org/10.1006/jaer.1998.0326>
- Scottish Government, 2022. National Test Programme. Testing actions for sustainable farming. Phase one-survey report 4 th.
- Seadi, T., Ruiz, D., Prassl, H., Kottner, M., Finsterwaldes, T., Volke, S., Janssens, R., 2008. Handbook of Biogas. University of Southern Denmark, Esbjerg. *Advances in Bioscience and Biotechnology*.
- Senbayram, M., Chen, R., Mühling, K.H., Dittert, K., 2009. Contribution of nitrification and denitrification to nitrous oxide emissions from soils after application of biogas waste and other fertilizers, en: *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. pp. 2489-2498. <https://doi.org/10.1002/rcm.4067>
- Severin, M., Fuß, R., Well, R., Garlipp, F., Van den Weghe, H., 2015. Soil, slurry and application effects on greenhouse gas emissions. *Plant, Soil and Environment* 61, 344-351. <https://doi.org/10.17221/21/2015-PSE>
- Shakoor, A., Bosch-Serra, A.D., Alberdi, J.R.O., Herrero, C., 2022. Seven years of pig slurry fertilization: impacts on soil chemical properties and the element content of winter barley plants. *Environmental Science and Pollution Research* 1, 1-14. <https://doi.org/10.1007/S11356-022-21030-2/TABLES/4>
- Shao, Y., Wang, D., Yan, C., Zhang, H., Zhou, L., 2019. Effect of anaerobic digestion on the composition and properties of particular and soluble organic substance in swine slurry. *Journal of Nanjing Agricultural University* 42, 713-720. <https://doi.org/10.7685/JNAU.201810031>
- Sibiya, N.T., Tesfagiorgis, H.B., Muzenda, E., 2015. Influence of digestate recirculation and recirculation percentage on biogas production from lawn grass via anaerobic digestion. *Lecture Notes in Engineering and Computer Science* 2220, 602-606.
- Singh, A., Bicudo, J.R., 2005. Dairy manure nutrient analysis using quick tests. *Environmental Technology* 26, 471-478. <https://doi.org/10.1080/09593332608618541>
- Skowron, K., Olszewska, H., Skowron, K.J., Paluszak, P., Breza-Boruta, B., 2013. Hygienic aspects of cattle slurry storage as the most popular and cheapest method of handling liquid animal excrements. *Annals of Animal Science* 13, 597-609. <https://doi.org/10.2478/AOAS-2013-0036>
- Søgaard, H.T., Sommer, S.G., Hutchings, N.J., Huijsmans, J.F.M., Bussink, D.W., Nicholson, F., 2002. Ammonia volatilization from field-applied animal slurry—the ALFAM model. *Atmospheric Environment* 36, 3309-3319. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00300-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00300-X)
- Sommer, S.G., Clough, T.J., Balaine, N., Hafner, S.D., Cameron, K.C., 2017. Transformation of Organic Matter and the Emissions of Methane and Ammonia during Storage of Liquid Manure as Affected by Acidification. *Journal of Environmental Quality* 46, 514-521. <https://doi.org/10.2134/JEQ2016.10.0409>

- Sommer, S.G., Hjorth, M., Leahy, J.J., Zhu, K., Christel, W., Sørensen, C.G., Sutaryo, S., 2015. Pig slurry characteristics, nutrient balance and biogas production as affected by separation and acidification. *Journal of Agricultural Science* 153, 177-191. <https://doi.org/10.1017/S0021859614000367>
- Sommer, S.G., Husted, S., 1995. The chemical buffer system in raw and digested animal slurry. *The Journal of Agricultural Science* 124, 45-53. <https://doi.org/10.1017/S0021859600071239>
- Sommer, S.G., Hutchings, N.J., 2001. Ammonia emission from field applied manure and its reduction-invited paper, *European Journal of Agronomy*.
- Sommer, S.G., Knudsen, L., 2021. Impact of Danish Livestock and Manure Management Regulations on Nitrogen Pollution, Crop Production, and Economy. *Frontiers in Sustainability* 2, 1-15. <https://doi.org/10.3389/frsus.2021.658231>
- Sommer, S.G., Søren, A.E., Petersen, O., Peter, A.E., Ae, S., Poulsen, H.D., Møller, H.B., 2007. Methane and carbon dioxide emissions and nitrogen turnover during liquid manure storage. *Nutrient Cycling in Agroecosystems* 78, 23-36. <https://doi.org/10.1007/s10705-006-9072-4>
- Sommer, S.G., Webb, J., Hutchings, N.D., 2019. New Emission Factors for Calculation of Ammonia Volatilization From European Livestock Manure Management Systems. *Frontiers in Sustainable Food Systems*. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2019.00101>
- Sørensen, L.K., Sørensen, P., Birkmose, T.S., 2007. Application of reflectance near infrared spectroscopy for animal slurry analyses. *Soil Science Society of America Journal* 71, 1398-1405. <https://doi.org/10.2136/SSSAJ2006.330>
- Sørensen, P., 2004. Immobilisation, remineralisation and residual effects in subsequent crops of dairy cattle slurry nitrogen compared to mineral fertiliser nitrogen. *Plant and Soil* 267:1 267, 285-296. <https://doi.org/10.1007/S11104-005-0121-6>
- Sørensen, P., Jensen, L.S., 2013. Nutrient Leaching and Runoff from Land Application of Animal Manure and Measures for Reduction, en: Sommer, Sven, G., Christensen, Morten, L., Schmidt, T., Jensen, L.S. (Eds.), *Animal Manure Recycling: Treatment and Management*. Wiley, pp. 195-210. <https://doi.org/10.1002/9781118676677.CH11>
- Stanford, G., Smith, S.J., 1972. Nitrogen Mineralization Potentials of Soils. *Soil Science Society of America Journal* 36, 465-472. <https://doi.org/10.2136/sssaj1972.03615995003600030029x>
- Steinfeld, H., Gerber, P., Wassenaar, T., Castel, V., Rosales, M., de Haan, C., 2006. Livestock's role in climate change and air pollution, en: *Livestock's long shadow: environmental issues and options*. FAO, Rome, pp. 78-123.
- Stevens, R.J., Laughlin, R.J., 1977. The impact of cattle slurries and their management on ammonia and nitrous oxide emissions from grassland, en: *Gaseous nitrogen emissions from grasslands*. CAB INTERNATIONAL, Wallingford, pp. 233-256.
- Suresh, A., Choi, H.L., 2011. Estimation of nutrients and organic matter in Korean swine slurry using multiple regression analysis of physical and chemical properties. *Bioresource Technology* 102, 8848-8859. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.06.087>
- Suresh, A., Choi, H.L., Oh, D.I., Moon, O.K., 2009. Prediction of the nutrients value and biochemical characteristics of swine slurry by measurement of EC - Electrical conductivity. *Bioresource Technology* 100, 4683-4689. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.006>
- Taghizadeh-Toosi, A., Clough, T.J., Sherlock, R.R., Condon, L.M., 2012a. A wood based low-temperature biochar captures NH₃-N generated from ruminant urine-N,

- retaining its bioavailability. *Plant and Soil* 353, 73-84.
<https://doi.org/10.1007/S11104-011-1010-9/TABLES/6>
- Taghizadeh-Toosi, A., Clough, T.J., Sherlock, R.R., Condon, L.M., 2012b. Biochar adsorbed ammonia is bioavailable. *Plant and Soil* 350, 57-69.
<https://doi.org/10.1007/S11104-011-0870-3/FIGURES/6>
- Tambone, F., Genevini, P., D'Imporzano, G., Adani, F., 2009. Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresource Technology* 100, 3140-3142.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.012>
- Tamele, R.A., Ueno, H., Toma, Y., Morita, N., 2020. Nitrogen recoveries and nitrogen use efficiencies of organic fertilizers with different c/n ratios in maize cultivation with low-fertile soil by ¹⁵N method. *Agriculture* 10, 1-13.
<https://doi.org/10.3390/agriculture10070272>
- Tampere, M., Kauer, K., Keres, I., Loit, E., Raave, H., 2015. The effect of fertilizer and N application rate on nitrogen and potassium leaching in cut grassland. *Zemdirbyste-Agriculture* 102, 381-388. <https://doi.org/10.13080/z-a.2015.102.048>
- Tang, Y., Wang, L., Carswell, A., Misselbrook, T., Shen, J., Han, J., 2020. Fate and transfer of heavy metals following repeated biogas slurry application in a rice-wheat crop rotation. *Journal of Environmental Management* 270, 110938.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110938>
- ten Hoeve, M., Nyord, T., Peters, G.M., Hutchings, N.J., Jensen, L.S., Bruun, S., 2016. A life cycle perspective of slurry acidification strategies under different nitrogen regulations. *Journal of Cleaner Production* 127, 591-599.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.04.014>
- ten Huf, M., Reinsch, T., Zutz, M., Essich, C., Ruser, R., Buchen-Tschiskale, C., Flessa, H., Ols, H.W., 2023. Effects of Liquid Manure Application Techniques on Ammonia Emission and Winter Wheat Yield. *Agronomy* 13.
<https://doi.org/10.3390/agronomy13020472>
- Thomsen, I.K., Pedersen, A.R., Nyord, T., Petersen, S.O., 2010. Effects of slurry pre-treatment and application technique on short-term N₂O emissions as determined by a new non-linear approach. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 136, 227-235.
<https://doi.org/10.1016/j.agee.2009.12.001>
- Tian, T., Qiao, W., Han, Z., Wen, X., Yang, M., Zhang, Y., 2021. Effect of temperature on the persistence of fecal bacteria in ambient anaerobic digestion systems treating swine manure. *Science of The Total Environment* 791, 148302.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.148302>
- Tran, D.T.Q., Bradbury, M.I., van Ogtrop, F.F., Bozkurt, H., Jones, B.J., McConchie, R., 2020. Environmental drivers for persistence of *Escherichia coli* and *Salmonella* in manure-amended soils: A meta-analysis. *Journal of food protection* 83, 1268-1277.
<https://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-19-460>
- UN DESA. United Nations Department of Economic and Social Affairs Popular Division, 2022. World Population Prospects 2022: Summary of Results.
- USEPA, 2012. Guidelines for Water Reuse. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- USEPA, 2007. Method 3051A (SW-846): Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Uwizeye, A., de Boer, I.J.M., Opio, C.I., Schulte, R.P.O., Falcucci, A., Tempio, G., Teillard, F., Casu, F., Rulli, M., Galloway, J.N., Leip, A., Erisman, J.W., Robinson,

- T.P., Steinfeld, H., Gerber, P.J., 2020. Nitrogen emissions along global livestock supply chains. *Nature Food* 2020 1:7 1, 437-446. <https://doi.org/10.1038/s43016-020-0113-y>
- Vadas, P.A., 2006. Distribution of Phosphorus in Manure Slurry and Its Infiltration after Application to Soils. *Journal of Environmental Quality*. <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0214>
- Van der Stelt, B., Temminghoff, E.J.M., Van Vliet, P.C.J., Van Riemsdijk, W.H., 2007. Volatilization of ammonia from manure as affected by manure additives, temperature and mixing. *Bioresource Technology* 98, 3449-3455. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2006.11.004>
- Van Zanten, H.H.E., Bikker, P., Mollenhorst, H., Meerburg, B.G., De Boer, I.J.M., 2015. Environmental impact of replacing soybean meal with rapeseed meal in diets of finishing pigs. *Animal* 9, 1866-1874. <https://doi.org/10.1017/S1751731115001469>
- Varel, V.H., Wells, J.E., Shelver, W.L., Rice, C.P., Armstrong, D.L., Parker, D.B., 2012. Effect of anaerobic digestion temperature on odour, coliforms and chlortetracycline in swine manure or monensin in cattle manure. *Journal of Applied Microbiology*. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2012.05250.x>
- Varma, V.S., Parajuli, R., Scott, E., Canter, T., Lim, T.T., Popp, J., Thoma, G., 2021. Dairy and swine manure management – Challenges and perspectives for sustainable treatment technology. *Science of The Total Environment* 778, 146319. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146319>
- Varnero Moreno, M.T., 2011. Manual de Biogas. Santiago de Chile.
- Velthof, G.L., Kuikman, P.J., Oenema, O., 2003. Nitrous oxide emission from animal manures applied to soil under controlled conditions. *Biology and Fertility of Soils* 37, 221-230. <https://doi.org/10.1007/s00374-003-0589-2>
- Velthof, G.L., Mosquera, J., 2011. The impact of slurry application technique on nitrous oxide emission from agricultural soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 140, 298-308. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2010.12.017>
- Venglovsky, J., Sasakova, N., Gregova, G., Papajova, I., Toth, F., Szaboova, T., 2018. Devitalisation of pathogens in stored pig slurry and potential risk related to its application to agricultural soil. *Environmental Science and Pollution Research* 25, 21412-21419. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0557-2>
- Waeger, F., Delhay, T., Fuchs, W., 2010. The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents. *Separation and Purification Technology* 73, 271-178. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.013>
- Wang, Y., Liang, L., Liu, J., Guo, D., Zhu, Z., Dong, H., 2022. Impact of anaerobic digestion on reactive nitrogen gas emissions from dairy slurry storage. *Journal of Environmental Management* 316, 115306. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.115306>
- Watabe, M., Rao, J.R., Stewart, T.A., Xu, J., Millar, B.C., Xiao, L., Lowery, C.J., Dooley, J.S.G., Moore, J.E., 2003. Prevalence of bacterial faecal pathogens in separated and unseparated stored pig slurry. *Letters in applied microbiology* 36, 208-212. <https://doi.org/10.1046/J.1472-765X.2003.01293.X>
- Webb, J., Pain, B., Bittman, S., Morgan, J., 2010. The impacts of manure application methods on emissions of ammonia, nitrous oxide and on crop response—A review. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 137, 39-46. <https://doi.org/10.1016/J.AGEE.2010.01.001>
- Weiland, P., 2010. Biogas production: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*. <https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7>

- Wen, Z., Frear, C., Chen, S., 2007. Anaerobic digestion of liquid dairy manure using a sequential continuous-stirred tank reactor system. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 82, 758-766. <https://doi.org/10.1002/JCTB.1736>
- Wheeler, E.F., Adviento-Borbe, M.A.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. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal* 13, 1-14.
- WHO, 2006. WHO Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. World Health Organization, Geneva.
- Wichmann, W., 1992. IFA world fertilizer use manual. BASF - IFA (International Fertilizer Association), Paris.
- Woraruthai, T., Jiemanukunkij, T., Tirapanampai, C., Weeranoppanant, N., Chaiyen, P., Wongnate, T., 2022. Solid-Liquid separation through sieve mesh for enhancing biogas production in a swine farm. *International Journal of Energy Research* 46, 15362-15375. <https://doi.org/10.1002/er.8236>
- Wyer, K.E., Kelleghan, D.B., Blanes-Vidal, V., Schaubberger, G., Curran, T.P., 2022. Ammonia emissions from agriculture and their contribution to fine particulate matter: A review of implications for human health. *Journal of Environmental Management* 323, 116285. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.116285>
- Xu, H., Cai, A., Wu, D., Liang, G., Xiao, J., Xu, M., Colinet, G., Zhang, W., 2021. Effects of biochar application on crop productivity, soil carbon sequestration, and global warming potential controlled by biochar C:N ratio and soil pH: A global meta-analysis. *Soil and Tillage Research* 213, 105125. <https://doi.org/10.1016/J.STILL.2021.105125>
- Yagüe, M.R., Bosch-Serra, À.D., Boixadera, J., 2012. Measurement and estimation of the fertiliser value of pig slurry by physicochemical models: Usefulness and constraints. *Biosystems Engineering* 111, 206-216. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2011.11.013>
- Yagüe, M.R., Quilez, D., 2010. Response of Maize Yield, Nitrate Leaching, and Soil Nitrogen to Pig Slurry Combined with Mineral Nitrogen. *Journal of Environmental Quality* 39, 686-696. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0099>
- Yan, L., Liu, C., Zhang, Yudan, Liu, S., Zhang, Ying, 2021. Effects of C/N ratio variation in swine biogas slurry on soil dissolved organic matter: Content and fluorescence characteristics. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 209, 111804. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111804>
- Yang, Z., Han, L., Li, Q., Piao, X., 2006. Estimating nutrient contents of pig slurries rapidly by measurement of physical and chemical properties. *Journal of Agricultural Science* 144, 261-267. <https://doi.org/10.1017/S0021859606006095>
- Zhang, D., Yuan, X., Guo, P., Suo, Y., Wang, X., Wang, W., Cui, Z., 2011. Microbial population dynamics and changes in main nutrients during the acidification process of pig manures. *Journal of Environmental Sciences* 23, 497-505. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60434-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60434-2)
- Zhang, N., Bai, Z., Winiwarter, W., Ledgard, S., Luo, J., Liu, J., Guo, Y., Ma, L., 2019. Reducing ammonia emissions from dairy cattle production via cost-effective manure management techniques in China. *Environmental Science and Technology*. https://doi.org/10.1021/ACS.EST.9B04284/SUPPL_FILE/ES9B04284_SI_001.PDF
- Zhang, X., Liu, C., Liao, W., Wang, S., Zhang, W., Xie, J., Gao, Z., 2022. Separation efficiency of different solid-liquid separation technologies for slurry and gas

- emissions of liquid and solid fractions: A meta-analysis. *Journal of Environmental Management* 310, 114777. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2022.114777>
- Zhang, Z., Xu, Z., Song, X., Zhang, B., Li, G., Huda, N., Luo, W., 2020. Membrane Processes for Resource Recovery from Anaerobically Digested Livestock Manure Effluent: Opportunities and Challenges. *Current Pollution Reports* 6, 123-136. <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00143-7>
- Zhang, Z., Zhou, J., Xing, W., Xue, Q., Yan, Z., Zhuo, S., Qiao, S.Z., 2013. Critical role of small micropores in high CO₂ uptake. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15, 2523-2529. <https://doi.org/10.1039/C2CP44436D>
- Zhou, Y.Q., Dong, H.M., Xin, H.W., Zhu, Z.Z., Huang, W.Q., Wang, Y., 2018. Carbon footprint assessment of a large-scale pig production system in northern China: A case study. *Transactions of the ASABE* 61, 1121-1131. <https://doi.org/10.13031/trans.12805>
- Zhu, J., Zhang, Z., Ndegwa, P.M., 2003. Using a soil hydrometer to measure the nitrogen and phosphorus contents in pig slurries. *Biosystems Engineering* 85, 121-128. [https://doi.org/10.1016/S1537-5110\(03\)00033-3](https://doi.org/10.1016/S1537-5110(03)00033-3)
- Zibilske, L.M., 1994. Carbon mineralization, en: Weaver, R.W., Angle, S., Bottomley, P., Bezdieck, D., Smith, S., Tabatabai, A., Wollum, A. (Eds.), *Microbiological and Biochemical Properties. Soil Science of America*, pp. 835-863. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.2.c38>
- Zielińska, M., Mikucka, W., 2019. Membrane Filtration of Effluent from a One-Stage Bioreactor Treating Anaerobic Digester Supernatant. *Water, Air, and Soil Pollution* 230. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4352-1>

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Contenido en materia seca y nutrientes de purines porcinos obtenidos en distintos estudios. Valores medios, desviación estándar y rango de variación.....	22
Tabla 4.2. Medidas relacionadas con la gestión o aplicación de purines porcinos recogidas en el Plan Integrado de Energía y Clima y en el Programa Nacional de Control de la Contaminación Atmosférica.....	25
Tabla 6.1. Propiedades fisicoquímicas para cada grupo de cría.	35
Tabla 6.2. Matriz de correlación de Pearson entre parámetros fácilmente medibles y el contenido en macronutrientes.	37
Tabla 6.3. Matriz de correlación de Pearson entre propiedades del purín.....	38
Tabla 6.4. Matriz de correlación de Pearson entre los componentes principales y las propiedades fisicoquímicas, composición y bacteriología del purín.	43
Tabla 6.5. Ecuaciones de predicción lineales y no lineales para el contenido en N, P ₂ O ₅ , K ₂ O, CaO y MgO (kg·m ⁻³).....	45
Tabla 6.6. Matriz de correlación de Pearson entre propiedades del purín de Madres con lechones	50
Tabla 6.7. Matriz de correlación de Pearson entre propiedades del purín de Lechones.....	52
Tabla 6.8. Matriz de correlación de Pearson entre propiedades del purín de Engorde.	54
Tabla 7.1. Cantidades de materia fresca, materia seca, agua, N y C aportados al suelo con cada producto en los ensayos de incubación.....	61
Tabla 7.2. Propiedades generales del purín de partida y las fracciones obtenidas de su procesamiento.....	63
Tabla 7.3. Media, desviación estándar (SD), valor máximo y mínimo para las propiedades de la fracción líquida del digestato (DLF) y valores máximos recomendados por organismos internacionales o exigidos por distintas normativas nacionales para riego con aguas regeneradas.....	66
Tabla 7.4. Contenido en metales pesados en el purín de partida y sus fracciones obtenidas durante el procesamiento.....	68
Tabla 7.5. Valores característicos de las ecuaciones modeladas para una o dos fracciones de carbono y nitrógeno en el purín y sus fracciones obtenidas	69
Tabla 8.1. Principales características y composición (sobre materia seca) del purín original y los purines tratados tras 3 meses de almacenamiento.	80
Tabla 8.2. Valor fertilizante (sobre peso fresco) del purín original y de los purines tratados tras 3 meses de almacenamiento. Media y desviación estándar de 4 réplicas. .	81
Tabla 8.3. Emisiones de gases acumuladas y potencial de calentamiento global (GWP) de los purines tras 30, 60 y 86 días de almacenamiento. Medias y desviaciones estándar de 4 réplicas	82
Tabla 8.4. Emisiones de gases acumuladas y potencial de calentamiento global (GWP) de los purines durante la aplicación de los productos (20 minutos). Medias y desviaciones estándar de 4 réplicas.....	86

Tabla 9.1. Principales características de los purines porcinos utilizados en el experimento tras 6 meses de almacenamiento, justo antes de su aplicación.....	95
Tabla 9.2. Medias y desviaciones estándar de las emisiones de gases acumuladas ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$) para diferentes periodos tras la aplicación de los purines.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 6.1. <i>Score plot</i> del análisis de componentes principales para los diferentes grupos de cría.....	41
Figura 6.2. <i>Loading plots</i> para las diferentes variables en PCA1, PCA2 y PCA3. CE, Conductividad Eléctrica; D, Densidad; MS, Materia Seca; DBO, Demanda Biológica de Oxígeno; DQO, Demanda Química de Oxígeno	42
Figura 7.1. Porcentaje de C mineralizado (C-CO ₂ liberado/ C total aplicado) en <i>S</i> (cuadrados), purín; <i>SLF</i> (rombos) fracción líquida del purín; <i>D</i> (triángulos), digestato y <i>DCF</i> (cruces) fracción concentrada del digestato. Puntos experimentales y curvas modelizadas.	70
Figura 7.2. Mineralización neta de N (N-NO ₃ ⁻ + N-NH ₄ ⁺) en <i>S</i> (cuadrados), purín; <i>SLF</i> (rombos) fracción líquida del purín; <i>D</i> (triángulos), digestato y <i>DCF</i> (cruces) fracción concentrada del digestato. Puntos experimentales y curvas modelizadas.	71
Figura 7.3. Variación del contenido en nitrato (mg N-NO ₃ ⁻ ·kg ⁻¹ , gris oscuro) y amonio (mg N-NH ₄ ⁺ ·kg ⁻¹ , gris claro) en el suelo durante la incubación.	73
Figura 8.1. Emisión diaria de gases de los purines (media de 4 réplicas) y temperatura del aire de ventilación durante el periodo de almacenamiento (86 días).	83
Figura 9.1. Emisiones netas de gases tras la aplicación de los purines a campo.....	99
Figura 9.3. Potencial de calentamiento global (GWP) en barras y potencial de calentamiento gobal escalado por N efectivo (N efectivo, N aplicado – N-N ₂ O – N-NH ₃) (GWP _{N-escalado}) en rombos de los purines tras 30 días desde su aplicación.	101
Figura 9.4. Contenido neto de N-NO ₃ ⁻ (A), N-NH ₄ ⁺ (B) y la suma de ambos (C) durante 111 días tras la aplicación de los purines.....	103

13. ANEXO: PUBLICACIONES INCLUÍDAS EN ESTA TESIS DOCTORAL

Esta tesis reproduce parcialmente las siguientes publicaciones, que se incluyen en las páginas que siguen.

1. Hazards of swine slurry: Heavy metals, bacteriology, and overdosing—Physicochemical models to predict the nutrient value.

Revista: Animal Science Journal, Editorial Wiley (artículo en prensa, aceptado: 23 de mayo de 2023)

DOI: <https://doi.org/10.1111/asj.13849>

Factor de impacto (JCR, 2021): 1,974

Posición (JCI, 2021): Agriculture, Dairy & Animal Science, 29/79 (Q2)

Autores y afiliación: Miguel Fernández-Labrada^a, María Elvira López-Mosquera^b, Lucio García Calvo^c, José Carlos Barrio Carballo^c y Adolfo López-Fabal^a.

^aDepartamento de Producción Vegetal y Proyectos de Ingeniería, Universidade de Santiago de Compostela, Escuela Politécnica Superior de Ingeniería, 27002, Lugo, Spain;

^bInstituto de Biodiversidad Agraria y Desarrollo Rural (IBADER), Universidade de Santiago de Compostela, 27002, Lugo, Spain; ^cCentro Tecnológico de la Carne, San Cibrao das Viñas, 32900, Ourense, Spain;

Contribución de los autores: Miguel Fernández Labrada: investigación, análisis formal, escritura del borrador original y preparación del trabajo publicado. María Elvira López Mosquera: conceptualización, administración de proyecto, metodología y supervisión. Lucio García Calvo: conceptualización, administración de proyecto, metodología y supervisión. José Carlos Barrio Carballo: investigación y recursos. Adolfo López Fabal: escritura del borrador original y preparación del trabajo publicado.

Permisos de la editorial para su reproducción: Se trata de una publicación en abierto con licencia Creative Commons CC BY, por lo que cualquier persona puede reproducir la publicación sin restricciones en cualquier medio siempre que se cite correctamente el trabajo original. Más detalles sobre la licencia de uso puede consultarse en la web <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Dear Author,

I am responding to your open access request to your institution for the following article.

Article Title: Hazards of swine slurry: Heavy metals, bacteriology and overdosing. Physicochemical models to predict the nutrient value

Article DH_ID: 17753689

Article DOI: 10.1111/asj.13849

Journal Code: ASJ

Institution/Funder Name: Universidade de Santiago de Compostela

Your article will be published open access as per the agreement between Universidade de Santiago de Compostela and Wiley.

Sincerely,

The Wiley Open Access Account Team

accountdashboardsupport@wiley.com

2. Anaerobic Digestion and Microfiltration of the Liquid Fraction of Pig Slurry: N Mineralization, C-CO₂ Emissions and Agricultural Value of the Products

Revista: Waste and Biomass Valorization, volumen 14, páginas 1667-1681 (2023)
Editorial Springer Nature

DOI: <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01963-y>

Factor de impacto (JCR, 2021): 3,449

Posición (JCI, 2021): Environmental Sciences, 163/325 (Q3)

Autores y afiliación: Miguel Fernández-Labrada^a, María Elvira López-Mosquera^b y Adolfo López-Fabal^a.

^aDepartamento de Producción Vegetal y Proyectos de Ingeniería, Universidade de Santiago de Compostela, Escuela Politécnica Superior de Ingeniería, 27002, Lugo, Spain;

^bInstituto de Biodiversidad Agraria y Desarrollo Rural (IBADER), Universidade de Santiago de Compostela, 27002, Lugo, Spain;

Contribución de los autores: Miguel Fernández Labrada: metodología, análisis formal y escritura del borrador original. María Elvira López Mosquera: supervisión, revisión y edición; Adolfo López Fabal: revisión, edición y administración del proyecto.

Permisos de la editorial para su reproducción: Springer Nature permite a los autores de libros y revistas reutilizar total o parcialmente la versión publicada de su artículo científico en su propia tesis. Además, como publicación en abierto, esta cuenta con licencia Creative Commons CC BY, por lo que cualquier persona puede reproducir la publicación sin restricciones en cualquier medio siempre que se cite correctamente el trabajo original. Más detalles sobre la licencia de uso puede consultarse en la web <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

Springer Nature Author FAQs

▼ Reuse in an Author's Dissertation or Thesis

Springer Nature Book and Journal Authors have the right to reuse the Version of Record, in whole or in part, in their own thesis. Additionally, they may reproduce and make available their thesis, including Springer Nature content, as required by their awarding academic institution. Authors must properly cite the published work in their thesis according to current citation standards and include the following acknowledgement: *'Reproduced with permission from Springer Nature'*.

Anaerobic Digestion and Microfiltration of the Liquid Fraction of Pig Slurry: N Mineralization, C-CO₂ Emissions and Agricultural Value of the Products

Author: Miguel Fernández-Labrada et al

Publication: Waste and Biomass Valorization

Publisher: Springer Nature

Date: Nov 21, 2022

Copyright © 2022, The Author(s)

Creative Commons

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons CC BY license, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

You are not required to obtain permission to reuse this article.

To request permission for a type of use not listed, please contact Springer Nature



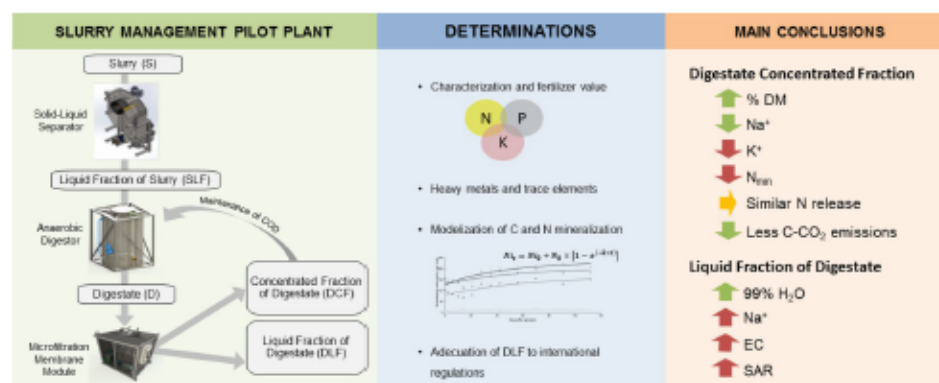
Anaerobic Digestion and Microfiltration of the Liquid Fraction of Pig Slurry: N Mineralization, C-CO₂ Emissions and Agricultural Value of the Products

Miguel Fernández-Labrada¹ · María Elvira López-Mosquera² · Adolfo López-Fabal¹ Received: 22 May 2022 / Accepted: 23 October 2022 / Published online: 21 November 2022
© The Author(s) 2022

Abstract

Pig slurry contains valuable nutrients and organic matter, although its high water content makes its management and use as a fertilizer more expensive. It is also an interesting bioenergy resource for biogas production. We propose a treatment that consists of solid–liquid separation followed by the anaerobic digestion of liquid fraction of slurry (LFS) while a microfiltration membrane module concentrates the solids in the digester and removes a liquid fraction of the digestate (LFD). The aims of the work were to evaluate the fertilizer value of the LFS, digestate and concentrated digestate and the possibility of reusing the LFD in agriculture. The LFS contained 72% less dry matter than the slurry. The solid–liquid separation mainly removed N and P. Thanks to microfiltration, the remaining solids were partially recirculated to the digester, concentrating there. To do this, the membrane module continuously removed the LFD, which was made up of 99% water with dissolved elements, mainly C, N, K and Na. The concentrated digestate contained less K, similar amounts of N and P, and more dry matter and C than the initial LFS. The entire slurry treatment affected the mineralization dynamics by increasing recalcitrant C and decreasing labile C without modifying N release. The proposed process allowed taking advantage of the nutrients and stabilized organic matter contained in the LFS, producing a concentrated digestate. LFD did not meet the reclaimed water requirements. However, it could be useful as a fertirrigation solution and a post treatment could be enough to comply with the regulations.

Graphical Abstract

**Keywords** Modelling · Reclaimed water · Solid–liquid separation · Digestate · Labile carbon · Recalcitrant carbon✉ Adolfo López-Fabal
adolfo.lopez@usc.es

Extended author information available on the last page of the article

Statement of Novelty

A new pilot plant to digest the liquid fraction of slurry was studied. Microfiltration was used to remove the water from the digester and recirculate the solids. The main novelty of this study lies in the processing of the slurry. While solid-liquid separation is widely studied, the proposed treatment of the liquid fraction is unusual. This article studies extensively how this new treatment affects the traditional use of slurry as a fertilizer. The amount, balance and nutrient release rate of the produced fractions were measured. Furthermore, it is evaluated how the process could affect the C stock in the soil. Following the circular economy production model, the possibility of using the liquid fraction of the digestate as reclaimed water is considered.

Introduction

Pork meat is largely produced on intensive farms which generate large amounts of pig slurry that is usually reused as an organic fertilizer [1, 2] on the grounds of its high contents in nutrients and organic matter. For easier handling, and more economical transport and use, the slurry is often split into a solid phase and a liquid phase [3] that differ in agronomical value. Thus, the solid fraction contains most of the carbon and nutrients—in organic form—and hence little moisture [4], which facilitates inexpensive transfer of nutrients from slurry-rich areas to nutrient-deficient areas [5]. On the other hand, the liquid fraction consists mainly of water but additionally contains substantial amounts of dissolved elements such as N and K. These characteristics improve the efficiency of the nutrients since they are provided directly in forms that can be assimilated by the crops and, furthermore, by rapidly infiltrating the soil, N losses to the atmosphere are reduced [6, 7]. Because of its high moisture content, however, the liquid fraction of slurry is expensive to transport and apply, which somehow restricts its use as a fertilizer [8].

The liquid fraction of slurry can be valorized by anaerobic digestion to obtain biogas and a by-product (digestate) with distinct agronomic properties. Anaerobic digestion converts the most labile fractions of organic matter to CO_2 and CH_4 , thereby increasing the biological stability of the digestate and reducing its contents in total C and dry matter. During the process, N is partially mineralized and accumulates as N-NH_4^+ , which decreases the C/N ratio [9–12]. By using only the liquid fraction, hydraulic retention time is reduced, C removal is improved, and there are fewer operational problems [13–16]. Anaerobic digestion provides additional advantages such as reducing

off-odours [17], pathogens [11] and greenhouse gas emissions [18]; however, the resulting digestate still consists mainly of water.

One efficient way of concentrating nutrients present in slurry digestates is by filtration across membranes and microfiltration is the most recommended given that retain most of the nutrients, are scarcely prone to clogging, have a high throughput and are operationally inexpensive [19, 20]. In fact, microfiltration can reduce biochemical oxygen demand (BOD) by 76–89%, total N by 12–38.5%, total P by 44.6–75% and total solids by up to 37% [20, 21]. The treatment provides a concentrated effluent containing the nutrients in addition to waste water that can be used for irrigation, industrial use (refrigeration, dust control) or urban maintenance purposes (garden irrigation, street hosing) [22].

The recirculation of the solid fraction of the digestate has been tested as a method to improve the efficiency of the anaerobic digestion process [23, 24]. However, in no case that we know of, the implications this process may have in the subsequent reuse of the digestate as fertilizer are studied. Both the separation process and the anaerobic digestion treatment alter the total amounts of C and N, their ratio and their chemical distribution, thereby potentially modifying their dynamics in soil and their fertilizing capacity [25–27]. In fact, the soil dynamics of C and N is influenced by the contents of the two elements and their ratio. Thus, supplying soil with large amounts of labile, easily degraded C causes an exponential increase in microbial activity. Also, the C/N ratio dictates whether N will be preferentially mineralized or immobilized during microbial growth [7].

The primary aim of this work was to identify the changes in composition and properties governing the potential of the liquid fraction of pig slurry, and the elements of its anaerobic digestion and microfiltration, as fertilizers. Because both treatments were expected to alter the composition and C/N ratio, we also examined and modelled the mineralization dynamics of the two elements in soil. In addition, we characterized the liquid fraction of the digestate to assess its potential use as recycled water (specifically, irrigation water).

Material and Methods

Slurry Processing Plant

It was used an anaerobic digestion pilot plant located in Cospeito, Lugo (Galicia, north-eastern Spain). In this work, the plant was exclusively used to process the slurry liquid fraction, which was concentrated by using a membrane module during and after digestion. The plant comprised a slurry tank, a rotating-sieve solid-liquid separator of 1 mm mesh (TAGA ATR) and a 4.5 m³ anaerobic digester equipped

Table 2 General properties of the starting slurry and the fractions obtained from its processing

Property	S	SLF				D				DCF			
		Mean	SD			Mean	SD			Mean	SD		
pH	7.04	7.84	±	0.51	b	7.75	±	0.25	ab	7.61	±	0.17	a
EC (dS m ⁻¹)	18.54	8.24	±	0.87	a	12.95	±	0.51	c	11.85	±	0.63	b
DM (g kg ⁻¹)	35.55	7.86	±	1.43	a	19.90	±	4.36	b	56.92	±	9.43	c
C (g kg ⁻¹ d.m.)	321.52	331.43	±	109.23	ab	378.11	±	6.32	a	410.93	±	3.78	b
N (g kg ⁻¹ d.m.)	85.28	41.62	±	7.99	a	43.82	±	9.30	a	36.25	±	4.44	a
C/N	3.77	7.96	±	1.67	a	8.63	±	1.94	a	11.34	±	1.58	a
N-NO ₃ ⁻ (g kg ⁻¹ d.m.)	n.d	16.26	±	5.35	b	14.31	±	14.31	b	4.82	±	1.90	a
N-NH ₄ ⁺ (g kg ⁻¹ d.m.)	n.d	18.93	±	4.86	b	13.14	±	13.14	b	6.14	±	0.71	a
P (g kg ⁻¹ d.m.)	8.56	6.56	±	2.77	ab	7.51	±	0.32	a	8.66	±	0.50	b
K (g kg ⁻¹ d.m.)	127.27	110.52	±	13.11	c	60.48	±	5.21	b	26.58	±	4.11	a
Ca (g kg ⁻¹ d.m.)	36.85	24.69	±	10.89	a	30.01	±	1.32	a	27.71	±	1.96	a
Mg (g kg ⁻¹ d.m.)	8.46	7.34	±	2.62	ab	8.83	±	0.32	b	7.82	±	0.30	a
Na (g kg ⁻¹ d.m.)	33.15	28.83	±	3.10	c	13.75	±	1.28	b	5.96	±	1.17	a

S, slurry; SLF, slurry liquid fraction; D, digestate; DCF, digestate concentrated fraction; FM, fresh matter; DM, dry matter

*Sum of N-NH₄⁺ and N-NO₃⁻

In order to avoid an initial increase in microbial activity by effect of the favourable temperature and moisture conditions, the soil was previously moistened and incubated in the absence of fertilizer for 2 weeks.

Nitrogen mineralization was quantified by incubating an amount equivalent to 600 g of dry soil with the proportional dose of fertilizers (Table 1) in 1 L hermetic plastic boxes, which were aerated at least once a week. Periodically, samples of 25 g of fresh soil were taken and supplied with 75 mL of 2 M KCl and passed through Whatman no. 42 filter paper after stirring for 1 h. The resulting extract was analysed for ammonium ion with the Indophenol Blue colorimetric method [29], and also for nitrate ion by colorimetric measurement after reduction to nitrite ion with hydrazine sulphate [30].

Carbon mineralization was evaluated by incubating an amount equivalent to 50 g of dry soil with the proportional dose of fertilizer (Table 1). The soil was placed in tight-closed containers also holding a vial containing an alkaline solution (1 N NaOH) to trap CO₂ and another containing water to avoid desiccation. At each sampling time, the NaOH vial was titrated with 0.5 N HCl following precipitation of carbonate ion with BaCl₂ [31] and replaced with another containing fresh NaOH solution.

In both incubations the same dose of each fertilizer was added to the soil. An amount of S, D, and DCF equivalent to approximately 60 mg mineral N·kg⁻¹ dry soil (Table 1) was applied, adding water later to achieve 60% field capacity. No similar amount of SLF could be used because this product had a very high moisture content that limited the total amount of fertilizer it supplied. Four replicates were

performed for each treatment and the control (no fertilizer), so each test had 20 experimental units.

Both incubation tests were conducted simultaneously at 25 °C in the same chamber for 16 weeks. Samplings were done simultaneously at a variable frequency on the days 2, 6, 10, 14, 21, 28, 35, 42, 56, 70, 91 and 112.

Modelling of Mineralization Curves

The results of the C and N mineralization tests were modelled in two different ways:

- (a) With the single-fraction first-order kinetic model of Stanford and Smith (1972), based on Eqs. 2 and 3:

$$Ni_t = Ni_0 + N_0 \times [1 - e^{(-k \times t)}] \quad (2)$$

$$Ci_t = C_0 \times [1 - e^{(-k \times t)}] \quad (3)$$

where Ni_t is the amount of soil inorganic nitrogen present at time t , Ni_0 the initial amount of inorganic N, N_0 that of potentially mineralizable N, k the N mineralization rate constant (day⁻¹) and t time (days) in eq. 2; and Ci_t is the amount of C released at time t , C_0 that of potentially mineralizable C, k the C mineralization rate constant (day⁻¹) and t time (days) in eq. 3.

- (b) With the two-fraction first-order kinetic model of Molina et al. (1980), based on Eqs. 4 and 5:

with an helical stirrer (TIMSA HRT-03 17 L01) and heating wires to maintain a constant temperature. The digester was followed by a microfiltration module of synthetic polymer membranes (0.1 μm pore size, 6.25 m^2 surface area, – 15 to – 35 kPa transmembrane pressure) (TAGA MBR07). Microfiltration was carried out in sequences of 10 min of work and 3 min of rest. During rest, a microbubble diffuser system used the biogas to create an air current that dragged the layers that cover the membranes. This allowed the same membrane to be used throughout the process. After the module of microfiltration, two tanks were placed to collect the resulting fractions.

Slurry Treatment and Fractions Obtained

The slurry (S) was obtained from a conventional pig fattening farm in the vicinity of the plant (the main characteristics are described in Table 2). As required it was subjected to solid–liquid separation, the resulting liquid fraction (SLF) being fed to an anaerobic digester at a rate of 0.15–0.40 $\text{m}^3 \text{day}^{-1}$. The digester was operated in the mesophilic range (37 °C), using a hydraulic retention time of 10–20 days. On an intermittent basis, a portion of digestate (D) in the digester was fed to the membrane module for microfiltration several times a day. This operation provided a liquid fraction (DLF) that was stored in a tank and a concentrated fraction (DCF) that was recycled to the digester in order to ensure a continuous organic load, as chemical oxygen demand, of 2–4 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. If the organic load was adequate, the DCF was sent to a storage tank.

Characterization of Fractions

With the plant operating under its usual regime, samples of the different fractions were obtained over a period of 4 weeks. By exception, only a single sample of slurry (S) was taken from the storage tank since it was homogeneous and not changed throughout the sampling period. SLF, D and DCF were sampled on a weekly basis through stopcocks inserted in the processing line. Unlike the previous fractions, DLF was sampled twice a week at the point of discharge. Samples were stored refrigerated at 4 °C until analysis.

DLF Analysis

Fresh samples were analysed for (a) pH and electrical conductivity; (b) turbidity with a Dr. LANGE LTP4 turbidimeter; (c) NO_3^- and NH_4^+ with ion-selective electrodes; (d) suspended solids by vacuum filtration through a micro-fibre-glass filter of 0.45 μm pore size; (e) total solids by evaporation at 105 °C; (f) C and N simultaneously on a LECO TruSpec combustion analyser; and (g) P, K, Ca, Mg, Na, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Zn, As, B, Co, Mn, Mo, Se and

Table 1 Amounts of fresh and dry matter, water, N and C supplied by each product to the soil in the incubation tests

Component	S	SLF	D	DCF
FM (g kg^{-1} soil)	46.64	111.08	96.87	117.16
DM (g kg^{-1} soil)	2.85	0.13	2.13	6.20
H_2O (mL kg^{-1} soil)	67.17	0.00	16.22	0.00
Mineral N (mg kg^{-1} soil) *	60.15	2.53	69.68	59.66
Total N (mg kg^{-1} soil)	156.99	4.13	107.61	229.32
C (mg kg^{-1} soil)	1455.67	41.84	798.21	2557.40

S slurry; SLF slurry liquid fraction; D digestate; DCF digestate concentrated fraction; FM fresh matter; DM dry matter

*Sum of N-NH_4^+ and N-NO_3^-

V by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The last results were used to calculate the Sodium Adsorption Ratio (SAR) according Eq. 1, where $[\text{Na}^+]$, $[\text{Ca}^{2+}]$ and $[\text{Mg}^{2+}]$ are the concentration of the respective ions ($\text{mmol}(\text{+}) \text{L}^{-1}$)

$$\text{SAR} = \frac{[\text{Na}^+]}{\sqrt{\frac{[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]}{2}}} \quad (1)$$

S, SLF, D and DCF analysis

Fresh samples were used to measure pH, electrical conductivity and dry matter. An aliquot each of S, SLF, D and DCF that was previously frozen and freeze-dried was used to determine C and N on the LECO autoanalyser; N-NO_3^- and N-NH_4^+ with ion-selective electrodes in a 1:25 (w/w) resuspension after hydration with ethanol; and P, K, Ca, Mg, Na, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb and Zn by ICP-MS following microwave-assisted digestion in nitric acid [28].

Incubation Tests

The mineralization dynamics of C and N were studied for S, SLF, D and DCF upon their application to soil. A laboratory test was performed using the surface layer (0–20 cm) of an extensive cropland in the vicinity of the pilot plant. Samples were air-dried and sieved through 2 mm mesh prior to incubation. The soil was sandy loam in texture, had pH 6.34 in a 1:2.5 water suspension, and an electrical conductivity of 0.121 $\text{dS} \cdot \text{m}^{-1}$ in a 1:5 suspension; also, it contained 5.40% organic matter and 0.247% total N (dry combustion); 21.3 $\text{mg N-NO}_3^- \text{kg}^{-1}$ and 16.8 $\text{mg N-NH}_4^+ \text{kg}^{-1}$ (as described below) and 32.6 $\text{mg Olsen P kg}^{-1}$. The cation contents extracted by 1 N NH_4Cl and analyzed in ICP-AES were 7.65 (Ca^{2+}), 1.53 (Mg^{2+}), 0.13 (Na^+), 1.09 (K^+) and 0.05 (Al^{3+}), all in $\text{cmol}(\text{+}) \text{kg}^{-1}$.

$$N_i = N_0 + N_1 \times [1 - e^{(-k_1 t)}] + N_2 \times [1 - e^{(-k_2 t)}] \quad (4)$$

$$C_i = C_1 \times [1 - e^{(-k_1 t)}] + C_2 \times [1 - e^{(-k_2 t)}] \quad (5)$$

where N_i is the amount of soil inorganic nitrogen at time t ; N_0 is the initial amount of inorganic N; N_1 and N_2 are the amounts of the two fractions of potentially mineralizable N; k_1 and k_2 the mineralization rate constant for N_1 and N_2 , respectively (days^{-1}); and t is time (days) in eq. 4; and C_i is the amount of C released at time t ; C_1 and C_2 are the amounts of potentially mineralizable C in the two fractions; k_1 and k_2 the respective mineralization rate constants (day^{-1}); and t is time (days) in eq. 5.

The modelled results were used to estimate mineralizable N (N_i) and the fractions of carbon (mineralized and recalcitrant).

Statistical Analysis

The results were analysed statistically by using the software SPSS Statistics v. 25 from IBM Corp. (Armonk, NY, USA). Data were checked for normality with the Shapiro–Wilk test, failure of which led us to adjust them to a normal distribution by appropriate transformation. Variances were checked for homoscedasticity by using Levene's test. The significant treatments were compared through Tukey's HSD multiple range test ($p < 0.05$) or T3 Dunnett's test ($p < 0.05$) if the variables did not fulfil the homoscedasticity criterion.

The effect of each treatment was assessed from the variation rate of the concentration of each element and dry matter as follows:

$$\text{Variation rate} = \frac{\text{concentration after (w/w)} - \text{concentration before (w/w)}}{\text{concentration before (w/w)}}$$

The dynamics of C and N mineralization were modelled with the specific choice best fitting the experimental results. Significant differences between curves were identified by processing the results of each treatment individually (whole model) and all in combination or in pairs (reduced models). The whole model was compared with the reduced models via an F -test:

$$F = \frac{(SSE_r - SSE_f) / (df_r - df_f)}{(SSE_r - df_f)}$$

where SSE_r and SSE_f are the sums of squares of the reduced and whole model, respectively, and df_r and df_f are the corresponding degrees of freedom. A reduced model was deemed inapplicable, and differences between treatments

were assumed to be significant as a result, when its difference from the whole model led to $p < 0.001$.

Results and Discussion

Characterization of Fractions

Slurry Liquid Fraction

The rotating sieve used to separate the SLF of the slurry retained particles larger than 1 mm, thereby reducing the dry matter (DM) content of the slurry by 78% (Table 2). This separation efficiency is greater than previously reported values [34], especially if one considers that the starting slurry had a relatively low DM content [35]. Also, the separation efficiency of slurry components is known to be widely variable (11–87%) [3]. Solid–liquid separation has proved an effective choice for enriching the solid fraction with most of the dry matter, N and P present in pig slurry [36, 37]. In this work, the N content of the SLF was reduced by no less than 51%; also, because the C content was scarcely altered, the C/N ratio was nearly doubled as a result. This was a consequence of a substantial proportion of total N (and, especially, organic N) in pig slurry being present in large particles [25]—in fact, 85% of all N in SLF was inorganic. Although the results suggested a reduction in P content by effect of solid fraction of slurry being removed, no clear-cut conclusion can be drawn in this respect because the data were rather variable. On the other hand, the K, Ca, Mg and Na contents differed little between the slurry (S) and its liquid fraction SLF, which suggests that these elements remained largely

in the former—something that was to be expected since the previous elements are mostly present in soluble forms bound to particles 0.45–50 μm in size [38].

Digestate

Through digestion, a fraction of organic matter is mineralized to simpler compounds, carbon dioxide and methane [39]. This usually increases the proportion of soluble nutrients, and decreases that of carbon and dry matter, in the resulting digestate [40]. In this work, however, we observed the opposite trend. Thus, digestion decreased N-NO_3^- , N-NH_4^+ , K and Na levels by 12, 31, 45 and 52%, respectively, while DM increased by 153% (Table 2). This was the likely result of the digestate being continuously filtered

through the membrane module and the concentrated fraction being recycled while the liquid fraction DLF was removed together with dissolved salts (i.e., of a washing effect). On the other hand, the Ca and Mg levels were increased by about 20%. These elements were not in soluble form but rather bound to particles 0.45–50 µm in size [38], which prevented them from crossing the membranes and, as a result, remaining in the DCF and being returned to the digester in concentrated form.

Carbon levels should also have been reduced by effect of the formation of CH₄ and CO₂ [41]. However, recycling caused all C bound to the larger particles to be returned to the digester while other soluble elements were washed off, C levels increasing by 14% as a result. Thus, despite the low OM content of the SLF, the digester maintained an adequate organic load by effect of excess water and soluble salts being removed, and the residence time of lignocellulosic materials—which are slower to hydrolyse—being expanded [42].

Digestate Concentrated Fraction

Microfiltration of the digestate led to most dry matter in it passing into the DCF, which in fact contained an amount of solids 2.86 times greater than that of the D itself and 7.24 times more so than the SLF (Table 2). Microfiltration also increased the content in P (by up to 15%), which was present mostly in the solid fraction [36].

As stated above, microfiltration removed salts that were transferred to the DLF. This reflected in a decrease in electrical conductivity in the DCF relative to the D itself. The salts exhibiting decreased levels by effect of microfiltration included those of N. Thus, nitrate and ammonium ion levels were reduced by 66 and 53%, respectively. This led to a slight decrease in total N which, however, was not significant, and especially, to the inorganic fraction of N being more than halved (from 63 to 30%)—which had strong implications on its potential as a fertilizer. There was also a decrease in the contents of K and Na, which were sent largely to DLF as a result of their being mostly (more than 90%) in dissolved form or bound to particles less than 0.45 µm in size [38].

Waeger et al. (2010) previously reported a reduction of 60% (w/w) in ammonium ion levels in addition to an increase in C and P levels (69 and 60%, respectively) by effect of slurry digestate being concentrated through microfiltration. Chiumenti et al. [43] obtained similar results by passing the liquid fraction of a digestate through a membrane of 0.1 µm pore size; the levels of soluble ions such as K⁺ and N-NH₄⁺ were decreased by 19 and 13% (w/w), respectively, whereas P was largely retained in the solid fraction, with an increase by 68%. The more marked reductions in soluble ions (K⁺ and N-NH₄⁺) and reduced P retention capacity observed here may have resulted from recycling allowing

most elements retained in organic or exchangeable forms being converted into soluble forms. Heavy recycling of DCF was required in order to maintain an adequate organic load in the digester—one higher than that of SLF, with which it was fed—but would be unnecessary or much less of a requirement if the whole slurry (S) were treated. Therefore, through the combined digestion-microfiltration process, the main disadvantage of digesting the liquid fraction is overcome; a low organic load that implies less biogas production per volume unit [14]. In addition, the main advantages of using only the liquid fraction are maintained; shorter hydraulic retention time [14], higher biogas production per unit of dry matter [13, 14], fewer pumping, mixing or clogging problems [15, 16].

The elements bound to the larger particles (Ca, Mg) should have been returned to the digester and their concentrations in DCF been very similar to those in the influent (D). This was in fact the case with Ca, which remained at steady levels throughout, but not with Mg, whose levels were reduced by up to 10%.

Although the solid fraction of slurry was removed at the start, the properties of the resulting DCF showed similarities to those of the starting slurry (S). Such was the case with the Ca, Mg and P contents, but not with the dry matter and C contents, which were 60 and 28% higher, respectively, in DCF. On the other hand, the levels of N and K were reduced by 57 and 80%, respectively, as a result of their washing to DLF. These changes increased the C/N ratio from 3.77 in S to 11.34 in DCF and must have influenced the soil dynamics of C and N [44, 45]. Nutrient balances of N/K were also altered. Thus, the N/K ratio, which is known to influence fertilizer performance [46], increased from 0.67 in S to 1.36 in DCF. Therefore, the N:K ratio would not be as suitable for some K-demanding crops such as potatoes (N:K ratio 0.6) [47] or sugarcane (N:K ratio 0.5) [48]. However, it could be used in N-demanding crops such as corn (N:K ratio 1) [49] or ryegrass (N:K ratio 0.8) [50] and in top-dressing where it is sought to provide mainly nitrogen.

Digestate Liquid Fraction

Microfiltration proved effective to remove moisture from the D, which was 99% water (Table 3). This was also the case with suspended solids, which accounted for only 3% of all solids. Even so, the levels of suspended solids exceeded existing recommendations and could cause clogging of irrigation systems. Most of the elements crossing the membranes were in soluble form and increased the electrical conductivity (EC) of the solution as a result. The solutes consisted mainly of C (57%), K (22%), N (14%, largely as ammonium ion, which accounted for 93% of all N) and Na (6%). Previous experiments with microfiltered digestates and slurries provided results similar to ours [21, 51]. The high

Table 3 Properties of the digestate liquid fraction (DLF) and maximum values recommended by international bodies or regulated by national authorities for reclaimed irrigation water

Property	Mean	SD	Max	Min	WHO	USEPA	Spain	Portugal VMR	Italy
Turbidity (NTU)	99	88	207	0.67			10 ¹		
TS (mg L ⁻¹)	6424	667	7099	5386					
SS (mg L ⁻¹)	199	166	411	31	100	30	20 ^{1/35} 2	60	10
pH	7.56	0.16	7.86	7.41	6.5–8.0	6.5–9.0		6.5–8.4	6.0–9.5
EC (dS m ⁻¹)	12.5	1.2	13.8	10.6	3		3 ^{1,2}	1	3
Total C (mg L ⁻¹)	4168	143	4372	3943					
Total N (mg L ⁻¹)	1027	98.4	1120	859	30				15
N-NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	104.2	39.4	174.8	61.0				50	
N-NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	957.7	251.0	1260.8	644.4					2.58
P (mg L ⁻¹)	6.63	1.18	7.75	4.34					2
K (mg L ⁻¹)	1596.0	192.9	1747.9	1232.2					
Ca (mg L ⁻¹)	48.7	10.8	66.9	37.6					
Mg (mg L ⁻¹)	0.117	0.01	0.132	0.101					
Na (mg L ⁻¹)	442.5	39.6	495.7	380.6					
SAR [(meq L ⁻¹) ^{1/2}]	17.7	2.8	20.3	13.7	f(EC)		6 ^{1,2}	-	
B (µg L ⁻¹)	988	60	1089	938		750	500 ^{1,2}	300	1000
As (µg L ⁻¹)	57	6	63	46	100	100	100 ^{1,2}	100	20
Cd (µg L ⁻¹)	0	0	1	0	10	10	10 ^{1,2}	10	5
Co (µg L ⁻¹)	30	9	37	13	50	50	50 ^{1,2}	50	50
Cr (µg L ⁻¹)	17	3	19	11	100	100	100 ^{1,2}	100	100
Cu (µg L ⁻¹)	16	13	39	7	200	200	200 ^{1,2}	200	1000
Mn (µg L ⁻¹)	6	3	13	4	200	200	200 ^{1,2}	200	200
Mo (µg L ⁻¹)	12	13	40	6	10	10	10 ^{1,2}	5	
Ni (µg L ⁻¹)	110	11	123	92	200	200	200 ^{1,2}	500	200
Se (µg L ⁻¹)	17	6	24	10	20	20	20 ^{1,2}	20	10
V (µg L ⁻¹)	10	1	11	7	100	100	100 ^{1,2}	100	100

TS total solids; SS suspended solids; WHO World Health Organization [78]; USEPA United States Environmental Protection Agency [79]; Spain, limit set by Royal Decree 1620/2007 [80]; Portugal VMR, Maximum Recommended Value (VMR) according to Republic Diary no. 176/1998 [81]; Italy, maximum limit according to Ministerial Decree no. 185/2003 [82]; f(EC), electrical conductivity function

¹Irrigation with water in contact with fresh food for consumption

²Irrigation of food to be industrially processed or not intended for human consumption

Na levels, and low Ca and Mg levels, found here resulted in a very high Sodium Adsorption Ratio (SAR) that could cause structural damage in irrigated soil. In previous microfiltration experiments, the permeate swept large amounts of soluble ions such as Na⁺, N-NH₄⁺ and K⁺, thereby raising EC to 19 dS m⁻¹ [43] and SAR to extreme levels (86 meq L⁻¹)^{1/2} [52].

By effect of salts being swept, DLF contained substantial amounts of nutrients such as N and K but low levels of P. These results are consistent with previous reports. The nutrients present in DLF could be exploited by using it as fertigation water. In fact, previous experiments on pasture, corn or, in diluted form, hydroponic crops, provided similar or even better results with this type of product than with mineral fertilizers [53–55]. Some crops or management techniques

require additionally using supplements of macronutrients such as P or Mg [54, 56].

Another possible use of the water and the nutrients dissolved in DLF is as water for irrigation. In order to use it, it must comply with the reclaimed water regulations for this use. Overall, DLF would fulfil the requirements as regards suspended solids, EC, N-NO₃⁻, total N and SAR, the latter two of which are the most restrictively regulated (Table 3). Diluting DLF may be effective to comply with existing regulatory standards. Thus, 1:35 dilution would provide reclaimed water acceptable for use in most countries. Alternatively, reverse osmosis would retain more than 95% of all Na, K and N-NH₄⁺ present [57].

As regards heavy metals and trace elements, which are more uniformly regulated among countries, DLF only exceeded the limits for B and Mo, which are in fact plant

micronutrients and whose potential hazards can be avoided simply by 1:1 dilution.

Heavy Metals

Most heavy metals present in slurries and their digestates are in solid form, bound to organic matter, present as carbonate precipitates, bound to Fe and Mn oxides or in residual fractions [58]. Possibly as a result, removing the solid phase from the slurry reduced the contents in heavy metals relative to the starting material (Table 4). Conversely, subsequently removing the liquid fraction from the digestate, DLF, and concentrating the solids in the D and DCF increased such contents relative to SLF (Table 4). Even so, heavy metal levels remained below the thresholds set in EU Regulation (EC) 2019/1009 for different fractions. Irrespective of treatment, the final DCF had heavy metal contents similar to those of the starting slurry and also to the typical values for intensive pig fattening farms [35]. By exception, the Zn content was well below average, possibly as result of its being supplied in smaller amounts through the diet. Pig slurry typically contains high levels of Cu and Zn by effect of the two metals being present in feed supplements [60]. Such high levels can result in accumulation of the metals in soil continuously receiving pig slurry or digestate [61–63].

Although the concentrations of heavy metals changed throughout, the relative weight of each metal remained constant and decreased in the following sequence, consistent with previous reports for pig slurries and digestates [35, 61, 64]: Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > Cd > Hg.

Carbon Mineralization

The contents in mineralized C exceeded those of the control soil with all treatments. This led us to subtract the amount of C mineralized in the control soil (i.e., net mineralization) from those obtained with all other treatments. The curve for net mineralized C was fitted by using a single-pool model

and a two-pool model. As can be seen from Table 5, the SLF curve was closely fitted with both types of model. In fact, the two-pool model for SLF reports two fractions of equal magnitude that mineralize at the same rate, so it is really a one-pool. This involved assuming that mineralizable C was present in labile forms and converted into mineral forms at a high rate (0.13 day^{-1}). On the other hand, the results for C in S, D and DCF were more closely fitted by a two-pool model, which assumes mineralizable organic matter to consist of two different fractions being mineralized at a different rate and a non mineralizable fraction. Thus, there was a labile fraction accounting for 68, 84 and 65% of all mineralizable C in S, D and DCF, respectively, that was mineralized at a high rate (0.838 , 1.335 and 1.175 day^{-1} , respectively) and completely degraded within 48 h. The remaining mineralizable C was bound to a more resistant fraction that was degraded at a considerably lower rate ($< 0.1 \text{ day}^{-1}$).

The total amount of C mineralized at the end of the tests (day 112) was 32, 116, 215 and 246 mg C-CO₂-kg soil⁻¹ with SLF, D, DCF and S respectively. These results were strongly influenced by the total amount of C supplied to the soil, which differed among treatments (Table 1).

In order to better understand the net C mineralization results, they were plotted as percentages relative to the total amount of C applied (Fig. 1). Again it is observed that, C in SLF was mineralized especially rapidly, with virtually all mineralizable carbon (73% of total carbon) being converted within 30 days. Therefore, this fraction scarcely helped maintain C levels—and hence organic matter levels—in the soil. The fast mineralization of most C can be ascribed to the most recalcitrant fraction of OM being removed as large particles together with the solid fraction, the most labile portion (soluble OM and suspended fine particles) remaining in the liquid fraction SLF. However, the labile organic portion of SLF, which consisted largely of fatty acids, was heavily degraded by anaerobic digestion being reduced in the digestate to only 14% of the total carbon. Although the digestate has less mineralizable carbon, it is very labile and

Table 4 Heavy metal contents of the starting slurry and its fractions

Metal concentration	S	SLF		D		DCF		UE limit	Spanish limit
Cr (mg kg ⁻¹ d.m.)	7.91	3.61	± 0.95	a 6.08	± 0.45	a 12.39	± 1.46	a –	250
Ni (mg kg ⁻¹ d.m.)	10.60	6.42	± 0.72	a 6.51	± 0.26	a 7.70	± 0.21	a 50	90
Cu (mg kg ⁻¹ d.m.)	187.85	115.68	± 8.31	a 202.66	± 8.93	b 228.50	± 28.18	b 300	300
Zn (mg kg ⁻¹ d.m.)	606.88	433.23	± 104.99	a 462.08	± 19.05	a 517.63	± 57.63	a 800	500
Cd (mg kg ⁻¹ d.m.)	0.44	0.28	± 0.11	a 0.22	± 0.01	a 0.23	± 0.04	a 1.5	2
Hg (mg kg ⁻¹ d.m.)	0.31	0.17	± 0.15	a 0.21	± 0.11	a 0.22	± 0.13	a 1	1.5
Pb (mg kg ⁻¹ d.m.)	5.41	1.28	± 1.01	a 1.96	± 0.09	a 2.44	± 0.26	a 120	150

UE limit, highest value allowed by Regulation (EU) 2019/1009. S, slurry; SLF slurry liquid fraction; D digestate; DCF digestate concentrated fraction; Spanish limit, highest value allowed by Royal Decree 506/2013 for class B fertilizers [83]; d.m., dry matter. Different letters in the same row denote significant differences at $p < 0.05$

Table 5 Typical parameter values for the modelled equations for one or two carbon and nitrogen fractions

$C_i = C_0 \times [1 - e^{(-k \times t)}]$						
	C_0	k	R			
S	231.84	0.376	0.978			
SLF	30.36	0.130	0.989			
D	111.80	0.845	0.994			
DCF	202.83	0.450	0.976			
$C_i = C_1 \times [1 - e^{(-k_1 \times t)}] + C_2 \times [1 - e^{(-k_2 \times t)}]$						
	C_1	k_1	C_2	k_2	R	
S	165.67	0.838	79.062	0.062	0.999	
SLF	15.26	0.130	15.263	0.130	0.989	
D	95.69	1.335	18.745	0.088	1.000	
DCF	138.64	1.175	74.135	0.078	0.999	
$N_i = N_0 + N_0 \times [1 - e^{(-k \times t)}]$						
	N_0	k	R			
S	80.35	0.015	0.822			
SLF	4.91	0.175	0.707			
D	129.37	0.019	0.754			
DCF	131.62	0.020	0.892			
$N_i = N_0 + N_1 \times [1 - e^{(-k_1 \times t)}] + N_2 \times [1 - e^{(-k_2 \times t)}]$						
	N_0	N_1	k_1	N_2	k_2	R
S	80.35	41.26	0.015	48.78	0.015	0.822
SLF	4.91	3.51	0.175	3.51	0.175	0.707
D	129.37	20.69	0.019	53.29	0.019	0.754
DCF	131.62	0	2.314	104.23	0.020	0.892

slurry; SLF slurry liquid fraction; D diestate; DCF diestate concentrated fraction. Different letters in each column for a model denote significant differences at $p \leq 0.001$

S slurry; SLF slurry liquid fraction; D digestate; DCF digestate concentrated fraction. Different letters in each column for a model denote significant differences at $p \leq 0.001$

its contains high levels of mineral N being readily absorbed and favouring microbial growth [65, 66]. In fact, D resulted in the greatest initial growth by effect of its containing the

highest levels of labile mineralizable C. In addition, its concentrated fraction DCF and the slurry (S) gave similar curves which, however, differed in their asymptotes (i.e.,

Fig. 1 Time course of C mineralization (cumulative $C-CO_2$ /total C applied) in S (squares), slurry; SLF (diamonds) slurry liquid fraction; D (triangles), digestate and DCF (crosses) digestate concentrated fraction. Experimental points and modelled curves. All modelled curves were statistically different at $p < 0.001$

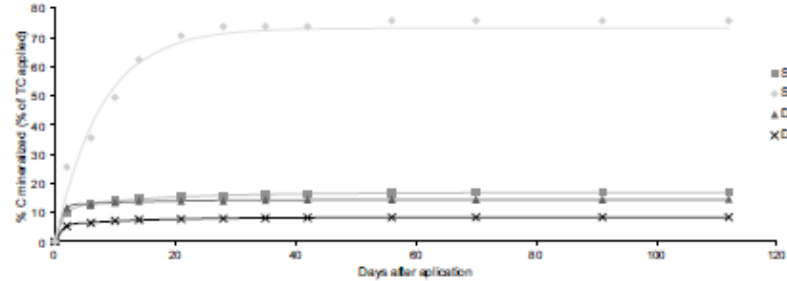


Fig. 2 Net mineralization of N ($N-NO_3^- + N-NH_4^+$) in S (squares), slurry; SLF (diamonds) slurry liquid fraction; D (triangles), digestate and DCF (crosses) digestate concentrated fraction. Experimental points and modelled curves

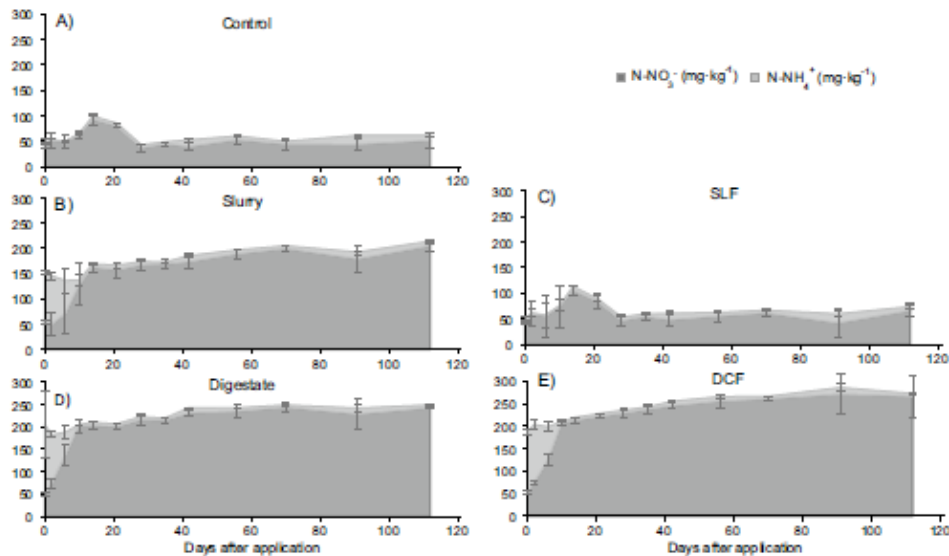
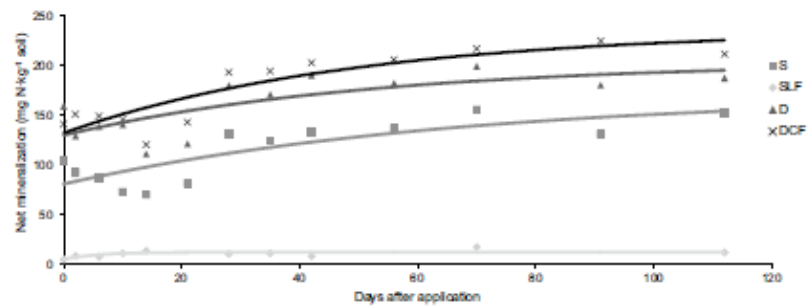


Fig. 3 Variation of the contents in nitrate ($mg\ N-NO_3^-\ kg^{-1}$, dark grey) and ammonium ($mg\ N-NH_4^+\ kg^{-1}$, light grey) of the soil during incubation. Bars correspond to the standard deviations of 4 rep-

licates each. **A** Control; **B** Slurry; **C** Slurry liquid fraction; **D** Digestate; **E** Digestate concentrated fraction

in the proportions of mineralizable C). The proportion of mineralizable C in those fractions undergoing no anaerobic digestion was higher than those in the digested fractions (16.8% in S versus 73.1% in SLF). This was a result of part of mineralizable C being used for bacterial growth and biogas production during anaerobic digestion [67]. Thus, the digestate exhibited lower (14.3%) and the DCF even lower mineral C contents (8.3%) by effect of microfiltration transferring the more labile C forms to the liquid fraction.

In previous studies on slurries and their digestates, mineralizable C levels ranged widely (from 11 to 75% of total C); however, the slurries invariably had higher C contents than their digestates [65, 67, 68].

Anaerobic digestion is known to increase the relative concentration of recalcitrant substances such as lignin (especially in the digestate solid fractions), thereby increasing the proportion of non-mineralizable C in the short to medium term [68–70]. Because non-mineralizable C remains in soil over longer periods, it helps maintain OM levels. The proportion of recalcitrant C decreased in the following treatment sequence: DCF > D > S > SLF. Consequently, anaerobic digestion of slurry does not reduce the supply of recalcitrant C to soil or diminish its C sequestration capacity. This is a consequence of most C used for anaerobic digestion would be equally mineralized and released into the atmosphere after application of the slurry [71].

Nitrogen Mineralization

Both the S, D and DCF increased the soil mineral N, to a similar extent, immediately upon application to the soil (Fig. 2). As expected, this was not the case with SLF, which contained a high proportion of moisture and hence very little N. S and D caused a slight decrease in N-NH_4^+ (Figs. 3B and D) and mineral N content (Fig. 2) within the first few hours after application to the soil. This is suggestive of N immobilization by effect of microbial growth as it occurred simultaneously with an increased release of C-CO_2 (Fig. 1)—a likely result of the increased proportions of labile C in the slurry (11% of all C) and digestate (12%) relative to DCF (5% only). Nitrogen immobilization in the presence of readily degradable C is known to result from its use by oxidative microbes [72–74]. Based on the C/N ratio of these materials immobilization was not expected; however, as some fractions of the added materials decompose faster than others, the C/N ratio of the fraction being mineralized at a certain point in time may be different from the total one [75]. De la Fuente [68] observed a similar behaviour and found net immobilization of N within one week after application of a slurry and its digestate.

As tests progressed, S, D and DCF released mineral N constantly. At the end of the trial, the mineral N content was higher in soils fertilized with DCF and D (273 and 249 mg N kg soil^{-1} , respectively) than with S (214 mg N kg soil^{-1}). In turn, these were much higher than SLF fertilized soils and the control samples (74 and 62 mg N kg soil^{-1} , respectively).

Supplying the soil with SLF, initially, slightly increased the levels of N-NH_4^+ (plus 6.45 mg N-NH_4^+), which was completely converted into N-NO_3^- within 48 h, nitrate being the major ion throughout the remainder of the incubation period (Fig. 3C). In any case, SLF supplied little N to the soil, the amount of mineral N measured belonging largely to the soil itself. Also, more than 95% of all N supplied by SLF had been mineralized by day 30. All other fractions were treatment-independent. In all three, NH_4^+ was the main ion at the beginning of the tests. However, ammonium from de SLF was almost completely converted to nitrate ion within 10 days, after which the former was present at virtually residual concentrations (Fig. 3B; 3D; 3E). These results are consistent with those of Alburquerque et al. (2012) who found nearly complete nitrification of N-NH_4^+ from slurry digestates within the 14 first days of incubation.

Fitting the net mineral N curves revealed high correlations ($0.7 < R < 0.9$). All curves were fitted to a single-pool model because the two-pool model provided no additional advantage (Table 5). The curve for SLF departed from the others owing to the increased rate of mineralization of this fraction, all mineralizable N in which was depleted within 1 month (Fig. 2). The other fractions gave similar curves with lower rates as a result of N being mineralized more slowly—and hence over a longer period. Based on the model, the mean lifetime of mineralizable N in SLF was only 4 days, whereas those in D and DCF was 36 and 35 days, respectively, and that in S 46 days.

Based on the foregoing, S, D and DCF possess a similar potential as long-term nitrogen fertilizers since N mineralization occurs at a similar rate and from a single fraction. The most salient advantages of these N fractions (mineralizable N) is their ability to supply crops with nitrogen over long periods as a result of N mineralization and uptake by crops occurring synergistically [77].

Conclusions

Solid–liquid separation removes much of the DM, N and P from the slurry. After microfiltration, part of the concentrated digestate was recycled to the digester. This allowed to accumulate more C in it, optimizing anaerobic digestion. However, unwanted wash off of N-NH_4^+ , K and Na into the liquid digestate fraction also occurred.

The amount of suspended solids and dissolved elements present in the liquid fraction of the digestate limited its use as reclaimed water for irrigation without prior dilution. Other post-treatments could be useful to comply with national regulations or recommendations of international organizations. Tests must be carried out to verify an alternative use as a fertigation solution.

The dynamics of the organic matter of each fraction was modified due to the process. Although in the liquid fraction of the slurry most of the C was labile (73% of the total C), after the digestion-microfiltration process it was consumed and the recalcitrant C was concentrated (91.3% of the total C).

Thanks to this, the digestate concentrated fraction could provide stable organic matter to the soil in an amount even higher than the slurry where the recalcitrant C accounted for 82.3% of the total C. Also, anaerobic digestion of the liquid fraction did not impair the C sequestration capacity of the soils.

The N dynamics of digestate concentrated fraction was similar to that of slurry, so it could continue to be used as a basal fertilizer, providing a substantial amount of immediately available N and a complementary amount of slower mineralization.

During digestion-microfiltration, the amounts of heavy metals remained similar, with the exception of Cu, which increased slightly but did not exceed the legal limits in any case.

Thus, the process, in addition to generating a widely studied solid fertilizer (solid fraction of slurry) and obtaining biogas efficiently, provided a concentrated digestate with a high fertilizer value, and regenerated water for use in dilution or as a fertigation solution.

Acknowledgements This work was supported by the Xunta de Galicia (Conecta Pyme program, grant code IN852A 2016/17) and by the pre-doctoral grant of Miguel Fernández-Labrada from "Programa de ayudas a la etapa predoctoral" of the Xunta de Galicia (Consellería de Educación, Universidade e Formación Profesional) (grant number ED481A-2020/130). Authors would like to thank the use of RIAIDT-USC analytical facilities.

Author Contributions MFL: methodology, formal analysis, investigation writing—original draft. MELM: supervision, writing—review & editing. ALF: writing—review & editing, project administration.

Funding Open Access funding provided thanks to the CRUE-CSIC agreement with Springer Nature. This work was supported by the Xunta de Galicia (Conecta Pyme program, grant code IN852A 2016/17) and by the pre-doctoral grant of Miguel Fernández-Labrada from "Programa de ayudas a la etapa predoctoral" of the Xunta de Galicia (Consellería de Educación, Universidade e Formación Profesional) (grant number ED481A-2020/130).

Data availability The raw data are available from the authors on reasonable request.

Declarations

Conflict of interest The authors have no relevant financial or non-financial interests to disclose.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Varma, V.S., Parajuli, R., Scott, E., Canter, T., Lim, T.T., Popp, J., Thoma, G.: Dairy and swine manure management – Challenges and perspectives for sustainable treatment technology. *Sci. Total Environ.* **778**, 146319 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146319>
- Yagüe, M.R., Quílez, D.: Response of maize yield, nitrate leaching, and soil nitrogen to pig slurry combined with mineral nitrogen. *J. Environ. Qual.* (2010). <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0099>
- Hjorth, M., Christensen, K.V., Christensen, M.L., Sommer, S.G.: Solid–liquid separation of animal slurry in theory and practice. *Rev. Agron. Sustain. Dev.* **30**, 153–180 (2010). <https://doi.org/10.1051/agro/2009010>
- Fangueiro, D., Lopes, C., Surgy, S., Vasconcelos, E.: Effect of the pig slurry separation techniques on the characteristics and potential availability of N to plants in the resulting liquid and solid fractions. *Biosyst. Eng.* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2012.07.006>
- Lyons, G.A., Cathcart, A., Frost, J.P., Wills, M., Johnston, C., Ramsey, R., Smyth, B.: Review of two mechanical separation technologies for the sustainable management of agricultural phosphorus in nutrient-vulnerable zones. *Agronomy* (2021). <https://doi.org/10.3390/agronomy11050836>
- Delin, S., Stenberg, B., Nyberg, A., Broheden, L.: Potential methods for estimating nitrogen fertilizer value of organic residues. *Soil Use Manag.* (2012). <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2012.00417.x>
- Cavalli, D., Corti, M., Baronchelli, D., Bechini, L., Marino Gallina, P.: CO₂ emissions and mineral nitrogen dynamics following application to soil of undigested liquid cattle manure and digestates. *Geoderma* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.08.027>
- Izmaylov, A., Briukhanov, A., Shalavina, E., Vasilev, E.: Pig manure management: a methodology for environmentally friendly decision-making. *Animals* (2022). <https://doi.org/10.3390/ANI12060747>
- Shao, Y., Wang, D., Yan, C., Zhang, H., Zhou, L.: Effect of anaerobic digestion on the composition and properties of particular and soluble organic substance in swine slurry. *J. Nanjing Agric. Univ.* **42**, 713–720 (2019). <https://doi.org/10.7685/JNAU.201810031>
- Nkoa, R.: Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: a review. *Agron. Sustain. Dev.* **34**, 473–492 (2014). <https://doi.org/10.1007/s13593-013-0196-z>

11. Insam, H., Gómez-Brandón, M., Ascher, J.: Manure-based biogas fermentation residues – Friend or foe of soil fertility? *Soil Biol. Biochem.* **84**, 1–14 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.02.006>
12. Wang, Y., Liang, L., Liu, J., Guo, D., Zhu, Z., Dong, H.: Impact of anaerobic digestion on reactive nitrogen gas emissions from dairy slurry storage. *J. Environ. Manage.* **316**, 115306 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115306>
13. Woraruthai, T., Jiemakunkij, T., Tirapanapai, C., Weeranoppanant, N., Chaiyen, P., Wongnate, T.: Solid-Liquid separation through sieve mesh for enhancing biogas production in a swine farm. *Int. J. Energy Res.* **46**, 15362–15375 (2022). <https://doi.org/10.1002/er.8236>
14. Rico, C., Rico, J.L., García, H., García, P.A.: Solid – Liquid separation of dairy manure: distribution of components and methane production. *Biomass Bioenerg.* **39**, 370–377 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.031>
15. Rico, C., Rico, J.L., Tejero, I., Muñoz, N., Gómez, B.: Anaerobic digestion of the liquid fraction of dairy manure in pilot plant for biogas production: Residual methane yield of digestate. *Waste Manage.* **31**, 2167–2173 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.04.018>
16. Wen, Z., Frear, C., Chen, S.: Anaerobic digestion of liquid dairy manure using a sequential continuous-stirred tank reactor system. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **82**, 758–766 (2007). <https://doi.org/10.1002/JCTB.1736>
17. Varel, V.H., Wells, J.E., Shelver, W.L., Rice, C.P., Armstrong, D.L., Parker, D.B.: Effect of anaerobic digestion temperature on odour, coliforms and chlortetracycline in swine manure or monensin in cattle manure. *J. Appl. Microbiol.* (2012). <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2012.05250.x>
18. Hou, Y., Velthof, G.L., Lesschen, J.P., Staritsky, I.G., Oenema, O.: Nutrient recovery and emissions of ammonia, nitrous oxide, and methane from animal manure in Europe: effects of manure treatment technologies. *Environ. Sci. Technol.* (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04524>
19. Lu, Q., De Toledo, R.A., Shim, H.: Effect of COD/TP ratio on biological nutrient removal in A2O and SBR processes coupled with microfiltration and effluent reuse potential. *Environ. Technol.* (2016). <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1119200>
20. Zielinska, M., Mikucka, W.: Membrane filtration of effluent from a one-stage bioreactor treating anaerobic digester supernatant. *Water. Air. Soil Pollut.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4352-1>
21. Waeger, F., Delhay, T., Fuchs, W.: The use of ceramic microfiltration and ultrafiltration membranes for particle removal from anaerobic digester effluents. *Sep. Purif. Technol.* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.04.013>
22. BIO by Deloitte: Optimising water reuse in the EU – Public consultation analysis report prepared for the European Commission (DG ENV). (2015)
23. Sibiya, N.T., Tesfagiorgis, H.B., Muzenda, E.: Influence of digestate recirculation and recirculation percentage on biogas production from lawn grass via anaerobic digestion. *Lect. Notes Eng. Comput. Sci.* **2220**, 602–606 (2015)
24. Kovalev, A.A., Kovalev, D.A., Nozhevnikova, A.N., Zhuravleva, E.A., Katraeva, I.V., Grigoriev, V.S., Litti, Y.V.: Effect of low digestate recirculation ratio on biofuel and bioenergy recovery in a two-stage anaerobic digestion process. *Int. J. Hydrogen Energy.* **46**, 39688–39699 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.239>
25. Fanguiero, D., Gusmão, M., Grilo, J., Porfírio, G., Vasconcelos, E., Cabral, F.: Proportion, composition and potential N mineralisation of particle size fractions obtained by mechanical separation of animal slurry. *Biosyst. Eng.* (2010). <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2010.02.010>
26. Möller, K.: Effects of anaerobic digestion on soil carbon and nitrogen turnover, N emissions, and soil biological activity. A review. *Agron. Sustain. Dev.* **35**, 1021–1041 (2015). <https://doi.org/10.1007/s13593-015-0284-3>
27. Gómez-Muñoz, B., Case, S.D.C., Jensen, L.S.: Pig slurry acidification and separation techniques affect soil N and C turnover and N₂O emissions from solid, liquid and biochar fractions. *J. Environ. Manage.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.12.018>
28. USEPA.: Method 3051A (SW-846): Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C. (2007)
29. Keeney, D.R., Nelson, D.W.: Nitrogen-inorganic forms. In: Page, A.L., Keeney, D.R., Baker, D.E., Miller, R.H., Ellis, R.J., Rhoades, J.D. (eds.) *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI (1982)
30. Sawicki, C.R., Scaringelli, F.P.: Colorimetric determination of nitrate after hydrazine reduction to nitrite. *Microchem. J.* (1971). [https://doi.org/10.1016/0026-265X\(71\)90059-2](https://doi.org/10.1016/0026-265X(71)90059-2)
31. Zibilske, L.M.: Carbon mineralization. In: Weaver, R.W., Angle, S., Bottomley, P., Bezdicek, D., Smith, S., Tabatabai, A., Wollum, A. (eds.) *Microbiological and Biochemical Properties*, pp. 835–863. Soil Science of America, New York (1994)
32. Stanford, G., Smith, S.J.: Nitrogen mineralization potentials of soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1972). <https://doi.org/10.2136/sssaj1972.03615995003600030049x>
33. Molina, J.A.E., Clapp, C.E., Larson, W.E.: Potentially mineralizable nitrogen in soil: the simple exponential model does not apply for the first 12 weeks of incubation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (1980). <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020054x>
34. Sommer, S.G., Hjorth, M., Leahy, J.J., Zhu, K., Christel, W., Sørensen, C.G., Sutaryo, S.: Pig slurry characteristics, nutrient balance and biogas production as affected by separation and acidification. *J. Agric. Sci.* (2015). <https://doi.org/10.1017/S0021859614000367>
35. Antezana, W., De Blas, C., García-Rebollar, P., Rodríguez, C., Beccaccia, A., Ferrer, P., Cerisuelo, A., Moset, V., Estellés, F., Cambra-López, M., Calvet, S.: Composition, potential emissions and agricultural value of pig slurry from Spanish commercial farms. *Nutr. Cycl. Agroecosystems.* **104**, 159–173 (2016). <https://doi.org/10.1007/s10705-016-9764-3>
36. Deng, L., Li, Y., Chen, Z., Liu, G., Yang, H.: Separation of swine slurry into different concentration fractions and its influence on biogas fermentation. *Appl. Energy.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.10.018>
37. Vadas, P.A.: Distribution of phosphorus in manure slurry and its infiltration after application to soils. *J. Environ. Qual.* (2006). <https://doi.org/10.2134/jeq2005.0214>
38. Masse, L., Massé, D.J., Beaudette, V., Muir, M.: Size distribution and composition of particles in raw and anaerobically digested swine manure. *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.* **48**(5), 1943–1949 (2005)
39. Seadi, T., Ruiz, D., Prassl, H., Kottner, M., Finsterwaldes, T., Volke, S., Janssens, R.: *Handbook of Biogas*. University of Southern Denmark, Esbjerg, Adv. Biosci. Biotechnol (2008)
40. Möller, K., Müller, T.: Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Eng. Life Sci.* **12**, 242–257 (2012). <https://doi.org/10.1002/elsc.201100085>
41. Sarkar, O., Butti, S.K., Mohan, S.V.: Acidogenic biorefinery: food waste valorization to biogas and platform chemicals. In: *Waste Biorefinery*, pp. 203–218. Elsevier, Amsterdam (2018)
42. Varnero Moreno, M.T.: *Manual de Biogas. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO)*, Santiago de Chile (2011)
43. Chiumenti, A., Da Borsio, F., Teri, F., Chiumenti, R., Piaia, B.: Full-scale membrane filtration system for the treatment of

- digestate from a co-digestion plant. *Appl. Eng. Agric.* (2013). <https://doi.org/10.13031/aea.29.10117>
44. Tamele, R.A., Ueno, H., Toma, Y., Morita, N.: Nitrogen recoveries and nitrogen use efficiencies of organic fertilizers with different C/N ratios in maize cultivation with low-fertile soil by ^{15}N method. *Agric.* **10**, 1–13 (2020). <https://doi.org/10.3390/agriculture10070272>
45. Yan, L., Liu, C., Zhang, Y., Liu, S., Zhang, Y.: Effects of C/N ratio variation in swine biogas slurry on soil dissolved organic matter: content and fluorescence characteristics. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **209**, 111804 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111804>
46. Tampere, M., Kauer, K., Keres, I., Loit, E., Raave, H.: The effect of fertilizer and N application rate on nitrogen and potassium leaching in cut grassland. *Zemdirbyste-Agriculture* **102**, 381–388 (2015). <https://doi.org/10.13080/z-a.2015.102.048>
47. Mazetti Fernandes, A., Peres Soratto, R., de Freitas Cordova de Souza, E., Luiz Gomes Job, A.: Nutrient uptake and removal by potato cultivars as affected by phosphate fertilization of soils with different levels of phosphorus availability. *Rev. Bras. Ciênc. do Solo* (2017). <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20160288>
48. Leite, J.M., Ciampitti, I.A., Mariano, E., Vieira-Megda, M.X., Trivelin, P.C.O.: Nutrient partitioning and stoichiometry in unburnt sugarcane ratoon at varying yield levels. *Front. Plant Sci.* **7**, 466 (2016). <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.00466/BIBTEX>
49. Ciampitti, I., Journal, T.V.-A.: 2014, undefined: understanding global and historical nutrient use efficiencies for closing maize yield gaps. *Wiley Online Libr.* **106**, 2107–2117 (2014). <https://doi.org/10.2134/agronj14.0025>
50. Santos, A., Figueiro, D., Moral, R., Bernal, M.P.: Composts produced from pig slurry solids: nutrient efficiency and N-leaching risks in amended soils. *Front. Sustain. Food Syst.* **2**, 8 (2018). <https://doi.org/10.3389/fufs.2018.00008/BIBTEX>
51. Gienau, T., Brüb, U., Kraume, M., Rosenberger, S.: Nutrient recovery from biogas digestate by optimised membrane treatment. *Waste and Biomass Valorization*. **9**, 2337–2347 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0231-z>
52. Fernandes, F., Silkina, A., Fuentes-Grtnewald, C., Wood, E.E., Ndovela, V.L.S., Oatley-Radcliffe, D.L., Lovitt, R.W., Llewellyn, C.A.: Valorising nutrient-rich digestate: dilution, settlement and membrane filtration processing for optimisation as a waste-based media for microalgal cultivation. *Waste Manag.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.037>
53. Liedl, B.E., Cummins, M., Young, A., Williams, M.L., Chatfield, J.M.: Hydroponic lettuce production using liquid effluent from poultry waste bioremediation as a nutrient source. *Acta Hort.* **659**, 721–728 (2004)
54. Liedl, B.E., Bombardiere, J., Chatfield, J.M.: Fertilizer potential of liquid and solid effluent from thermophilic anaerobic digestion of poultry waste. *Water Sci. Technol.* (2006). <https://doi.org/10.2166/wst.2006.237>
55. Mantovi, P., Moscatelli, G., Piccinini, S., Bozzetto, S., Rossi, L.: Microfiltered digestate to fertigation: a best practice to improve water and energy efficiency in the context of biogasdoneright™. *Adv. Sci. Technol. Innov.* (2020). https://doi.org/10.1007/978-3-030-13068-8_124/TABLES/1
56. Liu, W.K., Yang, Q.C., du Lian, F., Cheng, R.F., Zhou, W.L.: Nutrient supplementation increased growth and nitrate concentration of lettuce cultivated hydroponically with biogas slurry. *Acta. Agric. Scand. Sect. B Soil Plant Sci.* (2011). <https://doi.org/10.1080/09064710.2010.482539>
57. Zhang, Z., Xu, Z., Song, X., Zhang, B., Li, G., Huda, N., Luo, W.: Membrane processes for resource recovery from anaerobically digested livestock manure effluent: opportunities and challenges. *Curr. Pollut. Reports*. **6**, 123–136 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00143-7>
58. Olatuyi, S.O., Kumaragamage, D., Akinremi, O.O., Grieger, L.: Heavy-metal fractions in solid and liquid separates of swine slurry separated using different technologies. *J. Environ. Qual.* (2014). <https://doi.org/10.2134/jeq2014.02.0076>
59. Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 laying down rules on the making available on the market of EU fertilising products and amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and repealing Regula, (2019)
60. Popovic, O., Jensen, L.S.: Storage temperature affects distribution of carbon, VFA, ammonia, phosphorus, copper and zinc in raw pig slurry and its separated liquid fraction. *Water Res.* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.04.020>
61. Tang, Y., Wang, L., Carswell, A., Misselbrook, T., Shen, J., Han, J.: Fate and transfer of heavy metals following repeated biogas slurry application in a rice-wheat crop rotation. *J. Environ. Manage.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110938>
62. Drescher, G.L., Moura-Bueno, J.M., Dantas, M.K.L., Ceretta, C.A., De Conti, L., Marchezan, C., Ferreira, P.A.A., Brunetto, G.: Copper and Zinc fractions and adsorption in sandy soil with long-term pig manure application. *Arch. Agron. Soil Sci.* (2021). <https://doi.org/10.1080/03650340.2021.1941904>
63. Shakoar, A., Bosch-Serra, A.D., Alberdi, J.R.O., Herrero, C.: Seven years of pig slurry fertilization: impacts on soil chemical properties and the element content of winter barley plants. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **1**, 1–14 (2022). <https://doi.org/10.1007/S11356-022-21030-2/TABLES/4>
64. Leclerc, A., Laurent, A.: Framework for estimating toxic releases from the application of manure on agricultural soil: national release inventories for heavy metals in 2000–2014. *Sci. Total Environ.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.117>
65. Iocoli, G.A., Zabaloy, M.C., Pasdevicelli, G., Gómez, M.A.: Use of biogas digestates obtained by anaerobic digestion and co-digestion as fertilizers: characterization, soil biological activity and growth dynamic of *Lactuca sativa* L. *Sci. Total Environ.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.444>
66. Recous, S., Mary, B., Faurie, G.: Microbial immobilization of ammonium and nitrate in cultivated soils. *Soil Biol. Biochem.* (1990). [https://doi.org/10.1016/0038-0717\(90\)90129-N](https://doi.org/10.1016/0038-0717(90)90129-N)
67. Marcato, C.E., Mohtar, R., Revel, J.C., Pouech, P., Hafidi, M., Guisresse, M.: Impact of anaerobic digestion on organic matter quality in pig slurry. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2008.10.001>
68. de la Fuente, C., Albuquerque, J.A., Clemente, R., Bernal, M.P.: Soil C and N mineralisation and agricultural value of the products of an anaerobic digestion system. *Biol. Fertil. Soils.* (2013). <https://doi.org/10.1007/s00374-012-0719-9>
69. Provenzano, M.R., Malerba, A.D., Pezzolla, D., Gigliotti, G.: Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. *Waste Manag.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.12.001>
70. Tambone, F., Genevini, P., D'Imporzano, G., Adani, F.: Assessing amendment properties of digestate by studying the organic matter composition and the degree of biological stability during the anaerobic digestion of the organic fraction of MSW. *Bioresour. Technol.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.012>
71. Johansen, A., Carter, M.S., Jensen, E.S., Hauggard-Nielsen, H., Ambus, P.: Effects of digestate from anaerobically digested cattle slurry and plant materials on soil microbial community and emission of CO₂ and N₂O. *Appl. Soil Ecol.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2012.09.003>
72. Marzi, M., Shahbazi, K., Kharazi, N., Rezaei, M.: The influence of organic amendment source on carbon and nitrogen mineralization

- in different soils. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s42729-019-00116-w>
73. Jørgensen, K., Jensen, L.S.: Chemical and biochemical variation in animal manure solids separated using different commercial separation technologies. *Bioresour. Technol.* (2009). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.065>
 74. Qiu, S., McComb, A.J., Bell, R.W.: Ratios of C, N and P in soil water direct microbial immobilisation-mineralisation and N availability in nutrient amended sandy soils in southwestern Australia. *Agric. Ecosyst. Environ.* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.agee.2008.03.002>
 75. Bruun, S., Luxhøj, J., Magid, J., De Neergaard, A., Jensen, L.S.: A nitrogen mineralization model based on relationships for gross mineralization and immobilization. *Soil Biol. Biochem.* **38**, 2712–2721 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2006.04.023>
 76. Alburquerque, J.A., de la Fuente, C., Bernal, M.P.: Chemical properties of anaerobic digestates affecting C and N dynamics in amended soils. *Agric. Ecosyst. Environ.* (2012). <https://doi.org/10.1016/j.agee.2011.03.007>
 77. Eghball, B.: Nitrogen mineralization from field-applied beef cattle feedlot manure or compost. *Soil Sci. Soc. Am. J.* (2000). <https://doi.org/10.2136/sssaj2000.6462024x>
 78. WHO: WHO Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater. World Health Organization (2006)
 79. USEPA: Guidelines for Water Reuse. United States Environmental Protection Agency, Washington, D.C. (2012)
 80. Ministerio de la Presidencia: Real Decreto 1620/2007, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. (2007)
 81. Ministério do Ambiente: Diário da República n.º 176/1998, Série I-A de 1998-08-01. (1998)
 82. Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio: Decreto Ministeriale 12 giugno 2003, n. 185. "Regolamento recante norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue in attuazione dell'articolo 26, comma 2, del D.Lgs. 11 maggio 1999, n. 152." (2003)
 83. Ministerio de la Presidencia: Real Decreto 506/2013, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes. (2013)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Authors and Affiliations

Miguel Fernández-Labrada¹  · María Elvira López-Mosquera²  · Adolfo López-Fabal¹ 

Miguel Fernández-Labrada
miguel.fernandez.labrada@usc.es

María Elvira López-Mosquera
melvira.lopez@usc.es

¹ Departamento de Producción Vegetal y Proyectos de Ingeniería, Universidade de Santiago de Compostela, Escola Politécnica Superior de Ingeniería, Campus Universitario. 27002, Lugo, Spain

² Instituto de Biodiversidad Agraria y Desarrollo Rural (IBADER), Universidade de Santiago de Compostela, Escola Politécnica Superior de Ingeniería, Campus Universitario. 27002, Lugo, Spain



Esta tesis procura la optimización del uso del purín porcino como fertilizante orgánico centrándose en tres objetivos:

- I. Caracterizar el valor agronómico de los purines producidos en Galicia, valorando los principales riesgos asociados a su uso y desarrollando métodos de estimación que permitan al agricultor conocer de forma rápida la riqueza del purín.
- II. Estudiar las modificaciones del purín a lo largo de su tratamiento en una planta piloto de separación - digestión anaerobia - microfiltración para obtener un digestato utilizable como fertilizante líquido concentrado y agua regenerada.
- III. Evaluar la eficacia de tratamientos aplicados en la fosa (bioactivador, biochar, H_2SO_4 y FeCl_3) en la reducción de las emisiones gaseosas (CO_2 , CH_4 , N_2O y NH_3) de los purines durante su almacenamiento y tras la aplicación.