

Landbrugsministeriet

Statens Planteavlsforsøg



23 JULI 1992

Metanemission fra gylle under opbevaring

Methane emission from stored livestock slurry

Søren Husted
Landbrugscentret
Afdeling for Planteernæring og -fysiologi
Askov Forsøgsstation
6600 Vejen

Tidsskrift for Planteavls Specialserie

Statens Planteværnscenter

Beretning nr. S 2206 - 1992



Metanemission fra gylle under opbevaring

Methane emission from stored livestock slurry

Søren Husted
Landbrugscentret
Afdeling for Planteernæring og -fysiologi
Askov Forsøgsstation
6600 Vejen

Indholdsfortegnelse

1.	Sammendrag	3
	Summary	4
2.	Indledning	5
2.1	Formål	6
2.2	Afgrænsning	6
2.3	Definitioner	7
3.	Mikrobielle processer i gylle	9
3.1	Hydrolyse og forgæring	11
3.2	Brint- og eddikesyredannelse	12
3.3	Metandannelse	14
4.	Faktorer der påvirker metandannelsen	16
4.1	Temperatur	16
4.2	Flygtige fede syrer (VFA)	18
4.3	Ammonium og Ammoniak (TAN)	21
4.4	Antibiotika, desinfektionsmidler og foderadditiver	23
5.	Metanproduktion i gyllebeholdere	24
5.1	Potentiel metanproduktion	25
5.2	Aktuel metanproduktion	27
6.	Metanemission fra gyllebeholdere i Danmark	29
6.1	Effekt af flydelag og metanoxidation	31
6.2	Effekt af vindhastighed	33
7.	Konklusion	33
8.	Perspektivering.	34
9.	Erkendtlighed.	35
10.	Referencer	36

1. Sammendrag

Den atmosfæriske koncentration af metan er mere end fordoblet i løbet af de sidste 200 år. Denne kraftige stigning skyldes hovedsagelig menneskeskabte aktiviteter, der har resulteret i en forøget emission fra kilder såsom: lossepladser, kvæg, husdyrgødning og naturgasnet. I øjeblikket forøges den atmosfæriske metankoncentration med ca. 1 pct. om året. Denne stigning kan medvirke til at ændre det globale klima, dels fordi metan er en effektiv drivhusgas og dels fordi metan påvirker atmosfærens ozonkoncentrationen i uheldig retning.

En stor del af den danske metanemission må anses at, stamme fra anaerob nedbrydning af husdyrgødning under lagring. Husdyrgødning indeholder en stor fraktion af letnedbrydeligt organisk stof og udgør derfor et velegnet substrat for de bakteriepopulationer, der er involveret i metandannelsen. Kvæg har i modsætning til svin en mere effektiv udnyttelse af foderet, og stiller dermed en mindre energimængde til rådighed i gødningen for de metandannende bakterier. Det medfører, at husdyrgødning fra kvæg vil have en lavere potentiel metanproduktion end husdyrgødning fra svin. Den potentielle metanproduktion i svinegylle er på 0,3-0,4 kg CH₄ kg VS⁻¹, mens det tilsvarende tal for kvæggylle er på 0,1-0,3 kg CH₄ kg VS⁻¹.

Husdyrgødning har en meget varierende kemisk sammensætning og er meget inhomogent sammensat, hvilket afspejler sig i metanproduktionens størrelse under lagring. Ved sammenligning af en række forskellige undersøgelser af metanproduktionen i svinegylle viser det sig, at resultaterne varierer fra 0,02-0,14 kg CH₄ m⁻³ gylle dag⁻¹.

Temperaturen er en af de mest betydningsfulde faktorer, der kontrollerer metanproduktionen. Gylle har en Q₁₀ værdi på 5-6, hvorfor man kan konstatere en markant forøgelse af metanproduktionen ved selv en beskeden temperaturforøgelse. Metanproduktionen i gylle følger stort set temperaturen på bunden af gyllebeholderen, således at metanproduktionen er væsentlig større om sommeren end om vinteren.

Metan dannes via en kompliceret mikrobiel fødekæde, hvor mange forskellige bakteriearter er involveret. Disse bakterier kan inhiberes af en lang række af de kemiske forbindelser, der findes i husdyrgødningen eller som opstår under den anaerobe nedbrydning. Metanproduktionen i gylle er ofte inhiberet af de koncentrationer, der findes af ammoniak og fede flygtige syrer (VFA). Desuden kan de doseringer, som anvendes af foderadditivet monensin til kødkvæg nedsætte metanproduktionen ganske betydeligt. Antibiotika og desinfektionsmidler vil derimod sjældent forekomme i inhiberende koncentrationer ved de doseringer der anvendes.

På baggrund af det udførte litteraturstudium vurderes det, at den årlige metanemissionen fra danske gyllebeholdere er på 60.000-100.000 t CH₄, dertil kommer et ukendt, men formentlig

væsentligt bidrag fra fast husdyrgødning. Antages det, at fast husdyrgødning bidrager med den samme emission som gylle, fås en samlet emission fra husdyrgødning på 95.000-160.000 t år⁻¹, svarende til 10-30 pct. af den samlede emission fra de metanproducerende kilder i Danmark.

Den anslåede metanemission er behæftet med stor usikkerhed. Det skyldes overvejende, at opgørelsen har måttet basere sig på målinger af metanproduktionen i forbindelse med psychrofil afgangning af gylle under opbevaring. Der er imidlertid en række betydningsfulde fysiske og mikrobielle forhold der medfører, at man ikke umiddelbart kan sætte lighedstegn mellem den målte metanproduktion og metanemission. Det vurderes således, at tilstedeværelsen af et flydelag på gylleoverfladen kan nedsætte metanemissionen ganske betydeligt, da en stor del af den producerede metan formentlig kan undergå mikrobiel oxidation i dette lag.

Nøgleord: Metanemission, gylle, husdyrgødning, opbevaring.

Summary

Relevant literature was reviewed in order to improve estimates of methane emission from livestock slurry tanks in Denmark.

Atmospheric concentrations of methane have increased from 0,8 ppmv to 1,7 ppmv over the last two centuries. Increased abundance of methane in the atmosphere relates to global climate change because methane is effective as greenhouse gas and affects the ozone concentration.

It is estimated that the annual methane emission from Danish storage tanks with livestock slurry range from 60.000 to 100.000 t methane. However, little experimental evidence concerning methanogenesis in solid manure storages can be found, and consequently methane emission from this source cannot at present be estimated with any accuracy. Assuming that solid manure and slurry contribute with similar volumetric emissions, solid manure contributes with 35.000 - 60.000 t methane annually. In total, national methane emissions from livestock manure during storage can be estimated to 95.000 - 160.000 t methane per year, corresponding to 10 - 30 pct. of annual methane production from the most significant sources in Denmark.

Key words: Methane emission, livestock slurry, manure, storage.

2. Indledning

Den atmosfæriske koncentration af metan (CH_4) er i øjeblikket på 1.7 ppmv. Metan er således det organiske gasmolekyle, der forekommer i den største atmosfæriske koncentration. I perioden fra januar 1978 til september 1987 er metankoncentrationen steget med ca. 1 pct. pr. år (Blake & Rowland, 1988). Analyse af luftporer i iskerner fra Grønland og Antarktis dokumenterer, at metankoncentrationen er mere end fordoblet i løbet af de sidste 200 år. Denne stigning er især påfaldende fordi metankoncentrationen har holdt sig konstant på 0.6-0.8 ppmv i de foregående 3000 år (Rasmussen & Kahlil, 1984; Pearman *et al.*, 1986). En forøgelse på ca. 1 ppmv kan måske forekomme beskeden, men i betragtning af den geologiske tidsskala må det betragtes som en kraftig stigning, der kan medvirke til at ændre energibalancen i atmosfæren og dermed klimaet på jordkloden (Miljøministeriet, 1992).

Påvirkningen af metan på jordens klima kan principielt inddeles i en direkte og en indirekte effekt. Den direkte effekt skyldes, at metan virker stærkt absorberende på den infrarøde udstråling ($\lambda = 8\mu\text{m}$) fra jorden og derved bidrager til en forøgelse af drivhuseffekten.

Globalt emitteres 300 mill. tons CH_4 år⁻¹. Til sammenligning er den globale emission af den mest betydningsfulde drivhusgas CO_2 på 26000 mill. tons. Kuldioxid bidrager med ca. 61 pct. til forøgelse af drivhuseffekten (IPCC, 1990). På trods af, at der udledes langt mindre metan end kuldioxid, forøger metan drivhuseffekten med hele 15 pct. (IPCC, 1990). Det skyldes at ét molekyle CH_4 er ca. 20 gange så effektiv til at absorbere infrarød stråling som ét molekyle CO_2 .

Det er endnu usikkert om den hidtidige stigning i koncentrationen af drivhusgasser har ført til en signifikant forøgelse af den globale temperatur eller om helt andre fysiske sammenhænge overskygger virkningen af den forøgede drivhuseffekt. Således har Friis-Christensen & Lassen (1991) påvist en stærk korrelation mellem den globale temperaturudvikling de seneste 130 år og variationer i solens energiudstråling.

Metanmolekylet har en gennemsnitlig levetid på ca. 10 år i atmosfæren, idet metan oxideres af hydroxylradikaler (OH°) (Bouwman *et al.*, 1990). Herved startes en række komplicerede kemiske reaktioner, der bl.a. påvirker koncentrationen af ozon (O_3). Således er metan indirekte i stand til både at producere og forbruge ozon, alt efter om koncentrationen af NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) er hhv. høj eller lav. Af den emitterede metan oxideres 85 pct. i troposfæren under dannelse af ozon (Cicerone & Oremland, 1988). Troposfærisk ozon har i modsætning til stratosfærisk ozon en række skadelige effekter, idet O_3 i den øvre del af troposfæren er en særdeles effektiv drivhusgas. Endvidere er troposfærisk ozon skadeligt for det menneskelige helbred og formodes at være en væsentlig årsag til den tiltagende skovdød (Fenger & Laut, 1989).

Stigningen i den atmosfæriske metankoncentration skyldes hovedsageligt menneskeskabte aktiviteter (Cicerone & Oremland, 1988; Hollinger & Hunt, 1990). I en dansk undersøgelse er det vurderet, at godt 60 pct. af metanemissionen herhjemme skyldes menneskelig aktivitet (Fenger *et al.*, 1990). Ud fra ^{14}C målinger af atmosfærens metan har Ehhalt & Schmidt (1978) samt Wahlen *et al.* (1989) fundet, at ca. 80 pct. er produceret ved anaerobe biologiske processer. De vigtigste kilder i den tempererede del af verden er : Moser, marskområder, lossepladser, kvægbrug, husdyrgødning og lækager fra naturgasledninger (Fenger *et al.*, 1990; Svensson *et al.*, 1991). Der er stor usikkerhed om størrelsen af metanemissionen fra de enkelte kilder og ikke mindst fra den del, der stammer fra husdyrgødning.

Der er endnu ikke foretaget nogen eksperimentelle undersøgelser af metanemissionen fra lagret husdyrgødning, hvorfor man har måttet vurdere på basis af viden fra biogasfremstilling af gylle. Fenger *et al.* (1990) samt Priomé og Christensen (1991) forudsætter f.eks, at kun anaerob opbevarer gylle producerer metan og det antages, at 20-50 pct. af den potentielle metanproduktion herfra emitteres under lagring, hvilket svarer til gns. 125.000 t CH_4 år^{-1} , eller 14 pct. af den samlede danske emission. Safley *et al.* (1992) vurderer, at 10 pct. og 20 pct. af den potentielle metanproduktion kan emitteres under opbevaring af henholdsvis fast husdyrgødning og gylle. I undersøgelsen anslås det, at den samlede danske metanemission er på 154.000 t år^{-1} . I en svensk undersøgelse benytter man et lignende beregningsprincip, men her antages det, at kun 1-10 pct. af den potentielle metanproduktion emitteres under opbevaring af husdyrgødning. Sammenholdt med at Sverige har en mindre husdyrpopulation end Danmark, resulterer dette i et udslip på gns. 22.000 t CH_4 år^{-1} eller ca. 5 pct. af den samlede svenske metanemission (Svensson *et al.*, 1991).

2.1 Formål

Formålet med dette arbejde er at forbedre grundlaget for en kvantificering af metanemissionen fra husdyrgødning under lagring. Dette er gjort ved at foretage en gennemgang af den litteratur, der forekommer relevant for emnet.

2.2 Afgrænsning

Det meste af den viden der er tilgængelig om anaerob nedbrydning af organisk stof, stammer fra undersøgelser af: drøvtyggernes fordøjelse, biogasanlæg samt naturlige økosystemer såsom vådområder og akvatiske sedimenter. Der er kun udført ganske få undersøgelser i forbindelse med anaerob nedbrydning af husdyrgødning under lagring. Principperne bag

denne nedbrydning er dog til en vis grad de samme, uanset om omsætningerne finder sted i f.eks en biogasreaktor eller en gyllebeholder. En del af den viden der præsenteres i denne rapport, er derfor hentet fra biologiske systemer, der kan sammenlignes med husdyrgødning.

I de seneste årtier er der foretaget utallige undersøgelser vedrørende mesophil (20-45 °C) og thermophil (45-70 °C) biogasfremstilling af gylle i biogasreaktorer (Taiganides *et al.*, 1963; Varel *et al.*, 1977; Wohlt *et al.*, 1990; Energistyrelsen, 1991). Senest er der publiceret en række undersøgelser af biogasproduktionen i overdækkede gyllebeholdere under psychrophile forhold (0-20 °C) (Wellinger & Kaufmann, 1982; Chandler *et al.*, 1983; Balsari & Bozza, 1987; Safley & Westerman, 1989). Der er endnu ikke foretaget nogen eksperimentelle undersøgelser af metanemissionen fra konventionelle gyllebeholdere eller møddingstakke. For at få kvantificeret metanemissionen derfra er det nødvendigt at drage paralleller til den viden man har fra psychrophil biogasproduktion i overdækkede gyllebeholdere. Der findes desværre ingen relevante undersøgelser vedrørende fast husdyrgødning, hvorfor denne del af husdyrgødningen kun beskrives i et begrænset omfang.

Der vil naturligvis være forskel på metanproduktion under kontrolleret, psychrophil biogasproduktion i gyllebeholdere, hvor f.eks opholdstid og den daglige tilførsel af organisk stof optimeres, og metanproduktion under mere tilfældige forhold, sådan som det foregår i en konventionel gyllebeholder. Det forekommer dog alligevel muligt at fremdrage en række lighedspunkter m.h.t de mikrobiologiske processer, stabiliteten af den anaerobe nedbrydning og et forsigtigt skøn af metanproduktionens størrelse.

2.3 Definitioner

I rapporten anvendes nedenstående begreber hyppigt:

Mesophil Temperaturområdet fra 20-45 °C.

Naturligt

flydelag Måtte af strøelse, foder- og gødningsrester, der floterer og sammenkittes af organiske substanser, som findes i gyllen.

Nm³

Normalkubikmeter. Er defineret som den mængde metan, der findes i 1 m³ ved 1 atm. tryk og 0 °C (273,15 K). 1 Nm³ CH₄ svarer til 0,716 kg CH₄.

Potentiel metanproduktion	Den teoretisk maksimale metanproduktion, der kan udvindes pr. kg VS.
ppmv	Koncentrationsenhed (parts per million volume). 1,0 ppmv CH_4 svarer til $1,0 \mu\text{l CH}_4 \text{ l}^{-1}$ luft.
Psychrophil	Temperaturområdet fra 0-20 °C.
Q_{10}	Temperaturkoefficient, der i det aktuelle tilfælde angiver hvor meget metanproduktionen tiltager ved en temperaturstigning på 10 °C.
TAN	Total Ammoniacal Nitrogen. Totalkoncentrationen af ammonium (NH_4^+) og ammoniak (NH_3).
Thermophil	Temperaturområdet fra 45-70 °C.
TS	Total solids. Indholdet af tørstof. Bestemmes ved at opvarme prøven til 105 °C i 18 timer.
VFA	Volatile Fatty Acids. Indholdet af flygtige fede syrer. Angiver mængden af C_1 - C_5 carboxylsyrer i prøven. Bestemmes ved GC eller titrimetri.
VS	Volatile Solids. Indholdet af flygtigt tørstof. Efter tørstofbestemmelse udglødes prøven til 550 °C i 4 timer. Differencen defineres som VS (~ glødetab).

3. Mikrobielle processer i gylle

Gylle der opbevares i en gyllebeholder, kan betragtes som et mikrobielt økosystem, der mere eller mindre kontinuerligt får tilført substrat, mikroorganismer og vand. Med dyrenes fækalier tilføres nedbrydningsprodukter fra fordøjelsen, ufordøjede foderkomponenter, tarmsekreter, afstødt tarmepithel og mikroorganismer fra tarmsystemet. Urinen bidrager med vand, uorganiske salte og organiske metabolitter fra stofskifteprocesserne. Desuden tilføres gylletanken materialer som f.eks. strøelse, jord, regnvand, ensilagesaft samt skyllevand fra stalde og malkelokaliteter. Den kemiske sammensætning af det organiske stof i husdyrgødning vil derfor variere meget alt efter husdyrart, staldsystem, fodringspraksis og opbevaringsform.

Det store indhold af organisk stof gør gylle til et næringsrigt substrat for mikroorganismer. Bakterierne stammer hovedsageligt fra dyrenes tarmflora suppleret med forskellige arter fra jord- og plantepopulationerne (Munch, 1978; Dalsgaard, 1982). Der er altså tale om en blandingsflora, der er tilpasset de aktuelle kemiske og fysiske vækstfaktorer såsom substrat, temperatur, pH og redoxpotentiale.

Tørstoffet i helt frisk gylle indeholder altid en fraktion af letnedbrydeligt organisk stof. Denne fraktion har en stor BOD-værdi, og derfor opstår der relativt hurtigt anaerobe forhold under lagring. I takt med at ilten opbruges falder redoxpotentialet hvorved der sker et skifte i bakteriefloraen således, at fakultativt og obligat anaerobe bakterier kommer til at dominere.

Hovedparten af kulstoffet i gylle består af komplekse forbindelser som cellulose, hemicellulose, lignin, protein og fedt (biopolymere). Tabel 1 viser indholdet af biopolymere i forskellige gylletyper. Det fremgår af tabellen, at holocellulose (cellulose + hemicellulose) udgør ca. 30-40 pct. af tørstoffet i gylle. I kvantitativ henseende udgør denne fraktion et vigtigt substrat for bakterierne i den anaerobe nedbrydning.

Der findes ingen anaerobe bakterier, som alene kan nedbryde biopolymererne i gylle fuldstændigt til CO₂ og vand. Den anaerobe nedbrydning sker derfor i et samspil mellem en lang række forskellige bakterier, hvor den ene gruppes nedbrydningsprodukter fungerer som substrater for de andre. I modsætning til den aerobe nedbrydning er den potentielle energigevinst ved anaerob omsætning af organisk stof meget beskeden. Derfor har bakterierne lave vækstrater, lav biomasse produktion og en lav frigivelse af varmeenergi, men danner energirige kemiske forbindelser som metan (Wolf, 1986).

Figur 1 viser hovedtrækkene i den anaerobe nedbrydning af organisk stof til metan. Selvom den er meget forenklet, opererer man ofte med en model for metandannelsen, der omfatter 3 forskellige faser - henholdsvis den hydrolytiske fase, den eddikesyredannende fase og den metandannende fase (Malik *et al.*, 1989; Ahning & Westermann, 1991). I disse 3 faser er følgende bakteriegrupper involveret (Bryant, 1979); *Gruppe 1*: Hydrolytiske og forgærende

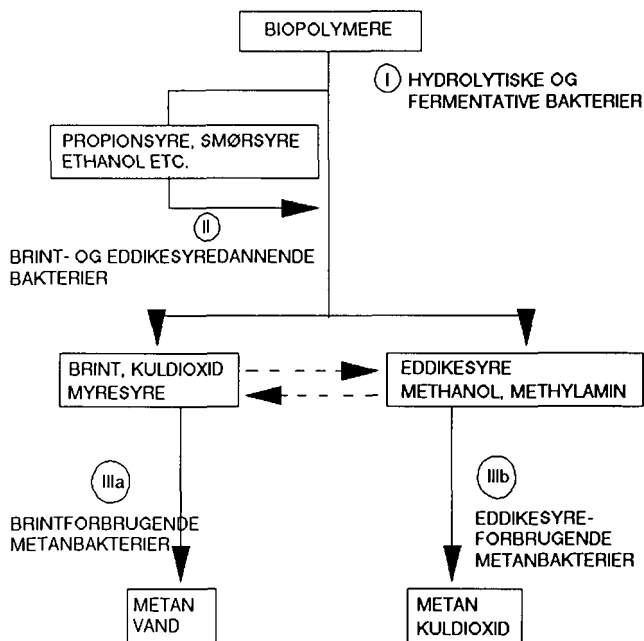
bakterier, der hydrolyserer biopolymererne og forgærer produkterne til VFA og alkohol. *Gruppe II:* Brint- og eddikesyredannende bakterier der omdanner VFA og alkohol til brint og eddikesyre. *Gruppe III:* Metandannende bakterier, der kan underopdeles i hydrogenotrofe (a) og aceticlastiske metanbakterier (b), alt efter om de anvender henholdsvis kuldioxid og brint eller eddikesyre som substrater i metandannelsen.

Tabel 1. Indholdet af biopolymere i forskellige gylletyper. Værdierne er angivet i pct. af tørstof.

Content of biopolymers in different slurry types. Values are given in pct. of dry matter.

type origin	fedt fat	protein	cellulose	hemicel- lulose	lignin	uorga- nisk rest inorga- nics	ref. ^{*)}
kvæg cattle	7,5	16,6	14,5	19,3	8,2	29,0	1
kvæg cattle	3,5	15,0	17,0	19,0	6,8	28,0	2
kvæg cattle	4,0	15,0	25,0	2,0	9,0	16,0	3
svin pig	12,3	16,0	10,3	17,1	3,7	17,3	1
svin pig	7,7	20,9	22,9	20,8	10,1	17,6	4

^{*)} 1) Wellinger, (1984). 2) Varel *et al.*, (1977). 3) Robbins *et al.*, (1989). 4) Hobson *et al.*, (1974).



Figur 1. Tre-trins model der beskriver den anaerob nedbrydning af organisk stof til metan.

Three-step model describing the anaerobic degradation of organic matter in livestock manure.

3.1 Hydrolyse og forgæring

I den første fase af metandannelsen sker der en hydrolyse af de uopløselige biopolymerer (jvf. tabel 1), hvorved de nedbrydes til opløselige kulhydrater, langkædede fedtsyrer, aminosyrer (peptider) og glycerol (Wolf, 1986; Barlaz *et al.*, 1990). Hydrolysen katalyseres af exoenzymer, der findes frit i vandfasen eller adsorberet til overfladen af bakteriecellerne (Sleat & Mah, 1987).

Der er stor forskel på nedbrydeligheden af de forskellige biopolymere fraktioner. Ved

mesophil forgæring (20-45 °C) af svinegylle fandt Ianotti *et al.* (1979), at nedbrydeligheden af stivelse, fedt, holocellulose, protein og lignin var på henholdsvis 94, 69, 65, 47 og 3 pct. i løbet af 15 dage. Lignin er således meget lidt nedbrydeligt under anaerobe forhold (Sleat & Mah, 1987).

Ved anaerob nedbrydning af organisk stof med et stort indhold af holocellulose og lignin (f.eks. halm), er hydrolysen det hastighedsbegrænsende led i metandannelsen (Barlaz *et al.*, 1990; Tong *et al.*, 1990). Det skyldes at lignin binder sig til holocellulosen i en tredimensionel matrix (lignocellulose). Herved beskytter lignin holocellulosen mod kontakt med de hydrolytiske enzymer. Det hastighedsbegrænsende trin er derfor enzymets evne til at bryde lignocellulose matricen således, at plantevævet kan nedbrydes. Hydrolysen sker normalt ved, at bakterierne binder sig til de partikler, der skal hydrolyseres (Malik *et al.*, 1989). Når partiklerne er dækket med bakterier kan nedbrydningshastigheden ikke forøges yderligere ved tilstedeværelse af flere bakterier. Derfor er koncentrationen af hydrolytiske bakterier ofte konstant, og de udgør kun en yderst beskeden andel af den totale bakteriepopulation (Tong *et al.*, 1990). Ved undersøgelse af en hydrolyserende bakteriepopulation i svinegylle fandt Sleat & Mah (1987), at denne kun udgjorde 0,1 pct. af den totale population.

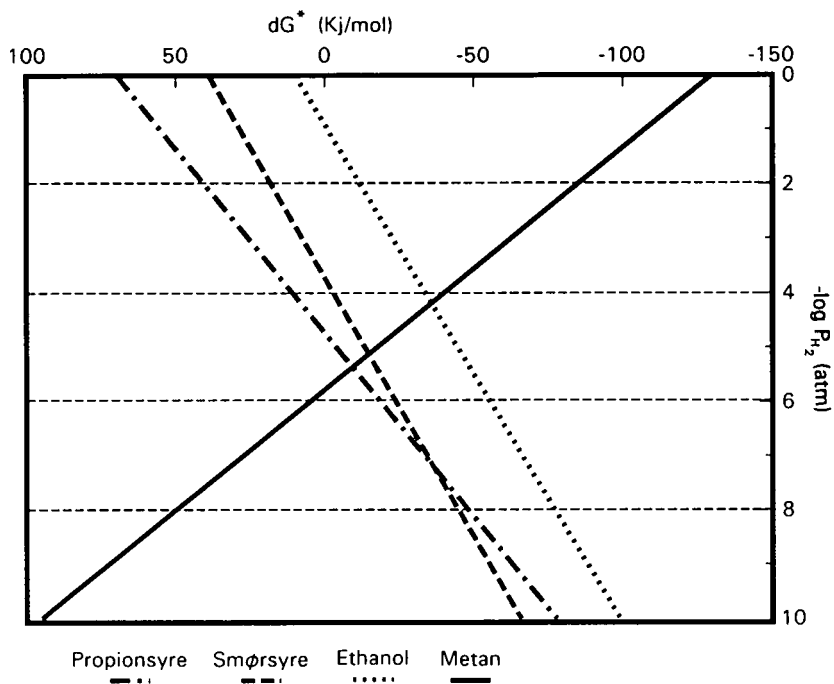
De opløselige nedbrydningsprodukter fra hydrolysen assimileres og forgæres dernæst af den samme gruppe bakterier (gruppe I), som er aktive i hydrolysen, under dannelse af en lang række forskellige flygtige fede syrer (VFA), alkoholer, brint og kuldioxid (Cooper & Cornforth, 1978; Patni & Jui, 1985).

De hydrolytiske og forgærende bakterier er karakteriseret ved at have en forgrenet metabolisme, der sætter dem i stand til at skifte omsætningsmekanisme afhængig af brintpartialtrykket (P_{H_2}). Ved lavt P_{H_2} ($P_{H_2} < 10^{-3}$ atm) produceres overvejende brint, kuldioxid og eddikesyre, mens der ved højt P_{H_2} fortrinsvist dannes reducerede forbindelser som f.eks. propionsyre, smørsyre og ethanol (McInerney *et al.*, 1981). Ud over disse 3 fede flygtige syrer er der i gylle også fundet mindre koncentrationer af andre organiske syrer f.eks. mælkesyre, myresyre, capronsyre, ravsyre og valerianesyre (Wohlt *et al.*, 1990).

3.2 Brint- og eddikesyredannelse

En del af de ovennævnte nedbrydningsprodukter, der dannes ved hydrolyse og forgæring, kan ikke umiddelbart anvendes som substrater af de metandannende bakterier. Disse produkter må først oxideres af de brint- og eddikesyredannende bakterier (gruppe II) til eddikesyre, kuldioxid og brint, der er de 3 hovedsubstrater i metandannelsen. Myresyre, methanol og visse methylerede aminer kan også benyttes af mange metandannere, dog uden at være af kvantitativ betydning (Bryant, 1979; Wolf, 1986).

Brint- og eddikesyre-dannende bakterier er kun i stand til at oxidere VFA og ethanol, hvis P_{H_2} i deres omgivelser holdes lavt. Det skyldes de termodynamiske forhold, som medfører at processerne først bliver spontane ($dG^\circ < 0$), når partialtrykket er under et vist niveau. Figur 2 viser ændringen i fri energi som funktion af P_{H_2} for nogle af de vigtigste omsætninger i metandannelsen. Hverken oxidationen af propionsyre, smørsyre eller ethanol synes at være termodynamisk mulige ved høje P_{H_2} (f.eks. skal $P_{H_2} < 10^{-4}$ atm. for, at propionsyre kan nedbrydes i det givne eksempel). Bliver P_{H_2} for stor ophobes der altså VFA, idet oxidationen blokeres. Resultatet er en indirekte inhibering af metandannelsen, da der ikke er den fornødne mængde substrat til rådighed.



Figur 2. Effekt af hydrogenpartialtrykket (P_{H_2}) på ændringen i den frie energi (dG^*) for metandannelsen samt for den anaerobe nedbrydning af 1 mM propionsyre, smørsyre og ethanol ved pH 7,0 og 25 °C. Processerne er termodynamisk mulige når dG^* er negativ.

Effect of hydrogen partial pressure on free energy change for methanogenesis and the degradation of 1 mM propionic acid, butyric acid and ethanol by pH 7,0 and 25 °C. Reactions are spontaneous when dG^ is negative*

Metandannelsen kan også inhiberes direkte, idet metanbakterierne ikke kan udnytte substraterne ved for lave P_{H_2} (jvf. figur 2). Figur 2 viser altså med al tydelighed, at en optimal metandannelse stiller meget strenge krav til P_{H_2} .

Da anaerob nedbrydning af organisk stof producerer brint, vil en for kraftig tilførsel af letnedbrydeligt organisk materiale forøge P_{H_2} så meget, at der ophobes VFA. En sådan ophobning finder ofte sted i gyllebeholdere, der momentant belastes med en stor mængde organisk stof, f.eks. i forbindelse med tømning af beholdere under staldgulve til en udendørs gylletank (Donham *et al.*, 1985).

3.3 Metandannelse

Det sidste trin i den anaerobe nedbrydning af det organiske materiale varetages af de metandannende bakterier (gruppe III). Disse bakterier er kun i stand til at udnytte relativt få substrater såsom eddikesyre, kuldioxid/brint, myresyre, methanol og forskellige methylaminer (jvf. figur 3). Næsten alle metanbakterier kan benytte brint/kuldioxid som substrat. Evnen til at kunne anvende de øvrige substrater benyttes som kriterium for en inddeling af bakterierne i to undergrupper - henholdsvis de hydrogenforbrugende (hydrogenotrofe) og de eddikesyreforbrugende metanbakterier (aceticlastiske). De eddikesyreforbrugende metanbakterier kan benytte eddikesyre, methanol og methylerede aminer, mens de hydrogenforbrugende anvender brint/kuldioxid og i visse tilfælde myresyre (Ferguson & Mah, 1987). De metandannende reaktioner er vist i figur 3.

I husdyrgødning er eddikesyre hovedsubstrat i dannelsen af metan. Andelen af eddikesyre som omdannes til metan, varierer i takt med, at nedbrydningen skrider frem. I kvæg- og svinegylle kan eddikesyre være grundlag for op mod ca. 70 pct. af det dannede metan. Resten dannes hovedsageligt ud fra kuldioxid og brint (Mountforth & Asher, 1978; Svendsen & Blackburn, 1986).

Populationen af metanbakterier varierer i forhold til husdyrgødningens lagringstid. Nozhevnikova *et al.* (1989) fandt flest hydrogenforbrugende metanbakterier i frisk kvæggylle, mens de eddikesyreforbrugende metanbakterier dominerede i udrådnnet gylle.

1. Hydrogen

$$4 \text{ H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
2. Eddikesyre
 Acetic acid

$$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$$
3. Myresyre
 Formic acid

$$4 \text{ HCOOH} \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
4. Methanol

$$4 \text{ CH}_3\text{OH} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$$
5. Methylamin
 Methyl amine

$$4 \text{ CH}_3\text{NH}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 4 \text{ NH}_3$$
6. Dimethylamin
 Dimethyl amine

$$2 (\text{CH}_3)_2\text{NH} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2 \text{ NH}_3$$
7. Trimethylamin
 Trimethyl amine

$$4 (\text{CH}_3)_3\text{N} + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 9 \text{ CH}_4 + 3 \text{ CO}_2 + 4 \text{ NH}_3$$
8. Dimethylsulfid
 Dimethyl sulfide

$$2(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$$

Figur 3. Oversigt over de dominerende metandannende reaktioner i husdyrgødning.

Outline of methanogenic reactions occurring in livestock manure.

Som det fremgår af figur 3 kan metandannende bakterier kun benytte sig af et meget begrænset antal substrater. Metanbakterier er derfor afhængige af de brint- og eddikesyredannende bakteriers evne til at producere egnede substrater. For de to bakteriegrupper vedkommende er der dog tale om en gensidig afhængighed, idet metanbakterierne udnytter brinten, der dannes ved nedbrydningen af det organiske stof. Metanbakterierne sørger altså for opretholdelse af et tilpas lavt P_{H_2} således, at der er balance mellem produktion af substrat og metandannelse. Denne mekanisme kaldes "inter-species hydrogen transfer" (Ferguson & Mah, 1987). Gujer & Zehnder (1982) har beregnet, at et brintmolekyle gennemsnitligt forbruges inden 5 sekunder efter, at det er produceret under stabil metandannelse. Dette betyder, at diffusionsvejen er mindre end 100 μm og antyder samtidig, at en effektiv og stabil metandannelse kræver tæt fysisk kontakt mellem brintproducerende og brintforbrugende bakterier. En stor del af den brintforbrugende metandannelse formodes derfor at foregå i nogle mikromiljøer (flocks), hvor bakterierne sidder så tæt sammen, at H_2 direkte kan overføres fra brintproducenten til den brintforbrugende metanbakterie.

4. Faktorer der påvirker metandannelsen

4.1 Temperatur

I naturlige økosystemer kan metan dannes over et usædvanligt bredt temperaturinterval. Metanbakterier er fundet i et temperaturområde, der strækker sig fra 0 °C i gletschere til 117 °C i varme kilder. Generelt set, er der til dato kun isoleret ganske få metanbakterier med optimum i det psychrophile område (Romesser *et al.*, 1979; Svensson *et al.*, 1984). I gylle er der udelukkende identificeret meso- og thermophile metanbakterier med optimum i området fra 30-60 °C (Nozhevnikova *et al.*, 1989). Dette optimum ligger væsentligt højere end de temperaturer man normalt måler i gyllebeholdere herhjemme, og den metandannende bakteri-epopulation vil derfor aldrig udvise optimal metanproduktion under vore klimaforhold.

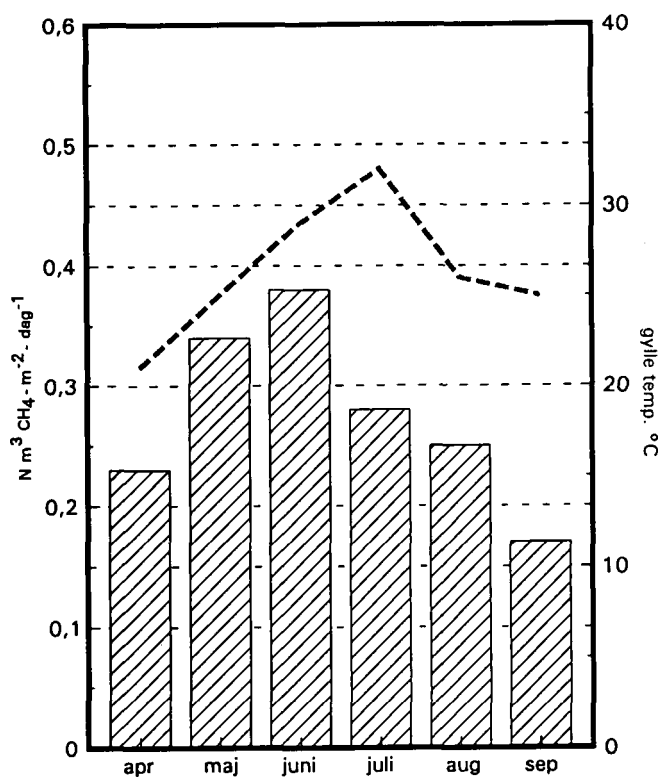
Temperaturen i en gyllebeholder følger stort set udetemperaturen dog således, at temperaturen nederst i beholderen typisk er lavere om sommeren (ca. 9°C), men højere om efteråret og om vinteren (ca. 2°C). (Kofoed *et al.*, 1969). På trods af den store forskel mellem temperaturoptimum for metanbakterier og de aktuelle temperaturer i gyllebeholdere kan man ofte konstatere en livlig metanproduktion. Den aktive flora af metanbakterier i gylle, der lagres i tempererede egne, må derfor være meso- og thermophile arter, der er tilpasset psychrophile forhold (Cullimore *et al.*, 1985; Safley & Westerman, 1990; Zeeman *et al.*,

1988). Det bør dog understreges, at tilpasningen ikke kun gælder metanbakterierne men alle de involverede bakteriepopulationer. For at påvise bakteriefloraens adaption til lave temperaturer, inkuberede Zeeman *et al.* (1988) frisk kvæg- og svinegylle ved temperaturer fra 5-30 °C. I løbet af 6 måneder dannedes der kun metan i prøver, som var inkuberet ved temperaturer større end 25 °C. Hvis prøverne i stedet blev inoculerede med en portion udrådneth gylle, der havde været opbevaret i en gyllebeholder under psychrophile forhold gennem lang tid, startede metandannelsen allerede ved 5 °C. I forsøg udført af Wellinger & Kaufmann (1982a; 1982b) steg den specifikke gasproduktion ($\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$) kontinuerligt i 18 måneder ved 15-21 °C. Tilpasningen til psychrophile forhold kan altså tage ekstrem lang tid (Sutter & Wellinger, 1985; Zeeman, 1991) og tilpasningen vil formentlig tage længere tid des lavere temperaturen er.

Det har længe været kendt, at temperaturen er en af de mest betydningsfulde parametre, der kontrollerer produktionshastigheden af metan i gyllebeholdere. Flere undersøgelser viser en nøje sammenhæng mellem gylletemperaturen og metanproduktionen (Cullimore *et al.*, 1985; Safley & Westerman, 1988). Et eksempel på denne sammenhæng fremgår af figur 4.

Cullimore *et al.* (1985) fandt en lineær sammenhæng mellem metanproduktionen og temperaturen i intervallet fra 4-26 °C med en Q_{10} værdi på 5,4-5,8 for svinegylle, der opbevares i en gyllebeholder. Til sammenligning finder man på vore breddegrader ofte Q_{10} værdier på 2-5 for anaerobe økosystemer såsom aquatiske sedimenter og hydromorphe jorde.

Udetemperaturen er i visse tilfælde dårligt korreleret med metandannelsen. Det skyldes at mange gyllebeholdere er gravet relativt dybt ned i jorden, hvorved de isoleres. Ved en lufttemperatur på -22°C fandt Balsari & Bozza (1987) således, at gylletemperaturen på bunden var tilstrækkelig høj til, at der kunne dannes $0,04 \text{ Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$. Selv i streng frost må man altså regne med, at der kan dannes metan i visse gyllebeholdere, da det kan tage lang tid inden kulden forplanter sig ned i beholderen.



Figur 4. Sammenhængen mellem gylleteperaturen (linie) og metanproduktionen (søjle) i en gyllebeholder med kvæggylle. (Efter data af Safley & Westerman, 1988).

Relationship between slurry temperature (line) and methane production (bar) in a tank with cattle slurry.

4.2 Flygtige fede syrer (VFA)

De flygtige fede syrer er vigtige intermediære forbindelser i metandannelsen. Produktionen af VFA ved anaerob nedbrydning af organisk stof er resultatet af en yderst følsom balance mellem syreproduktion og metandannelse (jvf. afsnit 2.3). Metanbakterierne er sammenlignet med de syredannende bakterier langsomt voksende samt meget krævende mht. deres vækstbetingelser (Bryant, 1979; Wolf, 1986, Koster & Koomen, 1989). Balancen mellem syreproduk-

tion og metandannelse kan forstyrres af en lang række faktorer såsom lave temperaturer, temperatursvingninger og kraftig tilførsel af organisk materiale (Cooper & Cornforth, 1978; Kroeker *et al.*, 1979).

En af de første symptomer på, at den anaerobe nedbrydning er ude af balance, giver sig til kende ved, at der akkumuleres VFA. Indholdet af VFA (især propionsyre) er indenfor biogasindustrien blevet en af de vigtigste parametre til styring og overvågning af den anaerobe proces (Hobson *et al.*, 1974; Van Velsen, 1977; Ahring & Westermann, 1983).

En litteraturgennemgang viser, at VFA indholdet også har stor betydning for metanproduktionen under lagring af gylle (Donham *et al.*, 1988; Zeeman *et al.*, 1988; Safley & Westerman, 1989). I litteraturen er der uenighed om, hvorvidt det er selve koncentrationen af visse VFA komponenter, der virker inhiberende på metanbakteriernes aktivitet, eller om akkumulationen af disse komponenter blot er et symptom på, at den anaerobe nedbrydning er ude af balance. Der er dog flere undersøgelser der tyder på, at den udissocierede form af flere VFA komponenter (f.eks. eddikesyre og propionsyre) direkte kan virke som inhibitor på metanbakterierne (Fukazaki *et al.*, 1990a; 1990b).

På grundlag af data fra forskellige litteraturkilder fandt Kroeker *et al.* (1979) en markant tendens til ustabil forgæring ved en udissocieret VFA koncentration (VFA_{nondiss}) på 10 mg $\text{CH}_3\text{COOH l}^{-1}$, når der omregnes til eddikesyre ækvivalenter. Ved $\text{pH} = 7$ svarer denne værdi til en VFA totalkoncentration (VFA_{tot}) på ca. 1800 mg $\text{CH}_3\text{COOH l}^{-1}$. Malik *et al.* (1989) angiver at metanbakterier typisk forgiftes ved VFA_{tot} på 2000-4000 mg l^{-1} . Da metanbakterierne kan adaptere til høje VFA koncentrationer, er det ikke muligt at angive en eksakt grænseværdi for den VFA koncentration hvor metandannelsen inhiberes og forgiftes ved en pH-værdi. Ovenstående værdier forekommer dog repræsentative under de forhold, der gør sig gældende i gyllebeholdere.

Donham *et al.* (1985) undersøgte 23 gyllebeholdere under staldgulve i 3 forskellige staldsystemer med svin og fandt, at 80 pct. af disse havde et VFA_{tot} indhold på over 2000 mg $\text{CH}_3\text{COOH l}^{-1}$. I en senere undersøgelse af Donham *et al.* (1988) blev metandannelsen målt i nogle af disse gyllebeholdere, der modtager gylle fra hhv. farestalde, klimastalde og opfædningsstalde, hvor dyrene vejer ca. 0-25 kg, 25-50 kg og 50-100 kg. I tabel 2 er metandannelsen og VFA indholdet fra denne analyse sammenstillet. Undersøgelsen viser, at VFA indholdet i gyllen stiger og metanproduktionen falder med svinenes alder. Ved et VFA_{tot} indhold på 26100 mg $\text{CH}_3\text{COOH l}^{-1}$ produceres kun 0,007 $\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{dag}^{-1}$ mod 0,15 $\text{Nm}^3 \text{CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{dag}^{-1}$ ved 360 mg $\text{CH}_3\text{COOH l}^{-1}$.

VFA_{nondiss} ligger ofte i intervallet 20-50 mg l^{-1} i gylle når der omregnes til eddikesyre ækvivalenter (jvf. Cooper & Cornforth, 1978; Spoelstra, 1979; Japenga & Harmsen, 1990), hvilket svarer til 3500-9000 mg l^{-1} ved pH 7,0. På grundlag af ovenstående må man konkludere, at VFA hyppigt forekommer i inhiberende koncentrationer i gylle.

Tabel 2. Sammenhængen mellem VFA indhold og metandannelse i svinegylle målt over 12 mdr. (data efter Donham *et al.*, 1988).

Relationship between VFA content and methane production in pig slurry. Measurements were done over a 12 month period.

	temperatur temperature	VFA (mg CH ₃ COOH l ⁻¹)		metan methane Nm ³ m ⁻³ day ⁻¹	
	°C	VFA _{tot}	VFA _{nondiss}	vinter winter	sommer summer
smågrise nursery pigs	18	360	2	0,05	0,15
søer sows	20	18900	309	0,005	0,01
fedesvin fattening pigs	14	26100	253	0,001	0,007

Anaerobt opbevaret svinegylle indeholder normalt mere VFA end kvæggylle (Cooper & Cornforth, 1978; Zeeman, 1991). En væsentlig årsag til dette er, at frisk svinegylle indeholder en stor fraktion af letnedbrydeligt organisk materiale, der er yderst velegnet som substrat for de syredannende bakteriegrupper. Kvæg er derimod langt bedre til at udnytte foderet end svin, og den uudnyttede foderrest, der udskilles med fæces, er vanskeligere nedbrydelig, hvorved syredannelsen reduceres. Da de syredannede bakterier har højere vækstrater end de edikkesyreforbrugende metanbakterier, medfører en for stor tilførsel af letnedbrydeligt organisk materiale en ophobning af VFA. Akkumulationen af organiske syrer medfører et pH fald, og da de metandannende bakterier er mere følsomme for lave pH-værdier end de syredannende bakterier, resulterer en for høj tilførsel af organisk stof i, at metanbakteriernes aktivitet falder drastisk.

De metandannende bakterier har pH-optimum ved neutralt pH og inhiberes ved pH-værdier mindre end 6,5 (Bryant, 1979; Gujer & Zehnder, 1982; Koster, 1989a). I forsøg med anaerob nedbrydning af spildevandsslam fandt Ghosh & Klass (1978), at optimum for de hydrolytiske og fermentative bakterier lå på pH = 5,8. Man kan derfor konkludere at syredannelsen favoriseres frem for metandannelse ved lave pH værdier.

Størrelsen af det pH-fald, der induceres ved overbelastning med organisk stof afhænger af gyllens bufferkapacitet. Bufferkapaciteten er et udtryk for et systems evne til at modstå pH-ændringer, og en høj bufferkapacitet medfører således, at metandannelsen kan forløbe stabilt. Bufferkapaciteten er som regel lavere i svinegylle end i kvæggylle (Donham *et al.*, 1988; Husted *et al.*, 1991), hvorfor den anaerobe nedbrydning af kvæggylle ofte forløber mere stabil end tilfældet er med svinegylle.

I et forsøg med frisk kvæggylle fandt Zeeman (1988), at VFA produktionen startede allerede ved 5°C, mens metan ikke kunne dannes ved temperaturer mindre end 25°C. Dette forsøg viser, at metanbakterier generelt er mindre produktive (har lavere vækstrater) end de hydrolytiske og fermentative bakterier ved lave temperaturer. Dette fænomen er velkendt fra anaerobe økosystemer såsom rismarker og søsedimenter, hvor de eddikesyredannende bakterier oftest er bedre til at adaptere til psychrophile temperaturer (Conrad *et al.*, 1989).

Flere undersøgelser har vist, at VFA koncentrationen i gyllebeholdere stiger efterhånden som temperaturen falder i løbet af efteråret og vinteren (Zeeman, 1988; Safley & Westerman, 1989). I de kølige perioder af året må man altså forvente en reduceret metanemission fra gyllebeholdere, dels fordi temperaturen nedsætter metanbakteriernes aktivitet, og dels fordi VFA akkumuleres og virker inhiberende. Det skal dog understreges, at metandannelsen kan stabiliseres i løbet af foråret, efterhånden som temperaturen atter tiltager. I en lagerbeholder med hønsegylle kunne Safley & Westerman (1989) således konstatere, at koncentrationen af det vinter akkumulerede VFA blev reduceret ved stigende temperaturer om foråret og ledsaget af en stor, men kortvarig stigning i metanproduktionen.

4.3 Ammonium og ammoniak (TAN)

Kvæggylle og svinegylle der produceres i Danmark indeholder hhv. 2000-3500 mg TAN l⁻¹ og 2500-4000 mg TAN l⁻¹ alt afhængig af staldsystem og opbevaringsforhold. Mellem 50-70 pct. af TAN indholdet i gylle stammer fra urea, der fortrinsvis findes i urinen (Steffens & Benedetti, 1991) og den resterende del dannes ved anaerob nedbrydning af peptider, aminosyrer samt andre organiske kvælstofforbindelser under lagring. Ammonium (NH₄⁺) og ammoniak (NH₃) er essentielle næringsstoffer for de bakteriegrupper, der er involveret i metandannelsen, men ved for høje koncentrationer virker stofferne inhiberende eller måske endda toksiske. Den inhiberende virkning af TAN er specielt knyttet til ammoniak hvilket skyldes, at NH₃ er et relativt lille molekyle, der nemt kan diffundere ind i bakteriecellens cytoplasma og derved destabilisere cellens pH-værdi og de biokemiske processer (Koster, 1989b).

Ammoniakkoncentrationen er afhængig af TAN, pH og temperaturen således, at ligevægten

mellem ammonium og ammoniak forskydes til fordel for NH_3 ved stigende pH og temperatur. For at kunne sammenligne grænseværdier for inhibering og toksitet af TAN, er det derfor nødvendigt at have kendskab til både pH og temperatur under forsøgenes udførelse - disse oplysninger er desværre ikke altid opgivet i litteraturen.

Det er ikke muligt at angive en eksakt grænseværdi for den TAN koncentrationen hvor inhibering af metandannelsen starter. Det skyldes at de involverede bakterier er i stand til at adaptere til høje TAN koncentrationer. En lang række undersøgelser angiver 1500 mg TAN l^{-1} og 3000 mg TAN l^{-1} som grænseværdi for den koncentration hvor hhv. inhibering og toksitet indtræder for ikke-adaptede bakteriekulturer (McCarty, 1964; Kroeker, 1979; Koster & Lettinga, 1984). Alle de nævnte undersøgelser er foretaget under mesophil nedbrydning ($t \approx 38^\circ\text{C}$) af spildevandsslam eller husdyrgødning ved en gennemsnitlig pH-værdi på ca. 7,5 hvilket svarer til en fri ammoniak koncentration på hhv. 75 mg $\text{NH}_3\text{-N l}^{-1}$ og 150 mg $\text{NH}_3\text{-N l}^{-1}$ (jvf. Husted & Jensen, 1991).

Ved akklimatisering af bakteriefloraen i bl.a. gylle er det i flere forsøg vist, at grænseværdierne for inhibering og toksitet kan forøges ganske betydeligt. I et forsøg af Kroeker *et al.* (1979) blev bakterierne i svinegylle adapteret til høje TAN koncentrationer ved 35°C i 2 mdr., hvorefter gyllen blev portionsudrådnings i 3 mdr. uden tegn på forgiftning af metandannelsen ved en fri ammoniakkoncentration på 257 mg $\text{NH}_3\text{-N l}^{-1}$. I et lignende forsøg med akklimatiseret kvæggylle fandt Hashimoto (1986) ingen inhibering ved en fri ammoniakkoncentration på 390 mg $\text{NH}_3 \text{l}^{-1}$. I forsøg med en blanding af akklimatiseret fast hønse- og kvæggødning fandt Koster (1989) ingen forgiftning af den anaerobe nedbrydning under mesophile forhold ved et indhold på hele 589 mg $\text{NH}_3\text{-N l}^{-1}$.

Donham *et al.* (1988) undersøgte metanproduktionen i 3 forskellige gyllebeholdere med svinegylle i løbet af perioden fra juni til januar og fandt, at et indhold af fri ammoniak på 72 mg $\text{NH}_3\text{-N l}^{-1}$ gav en gennemsnitlig metanproduktion på $0,10 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ ved 18°C , mens 378 mg $\text{NH}_3\text{-N l}^{-1}$ og 527 mg $\text{NH}_3\text{-N}$ resulterede i en produktion på hhv. $0,008 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ ved 21°C og $0,001 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ ved 16°C . I disse undersøgelser ser det altså ikke ud til, at bakteriefloraen i den opbevarede svinegylle har været i stand til at adaptere til det høje ammoniakindhold. Ved portionsudrådnings af spildevandsslam fandt Van Velsen (1979), at akklimatisering til toksiske koncentrationer kunne tage 50 dage. Tilføres der jævnligt frisk gylle med et meget højt indhold af TAN til en gyllebeholder, må man formode at akklimatiseringen kan tage meget lang tid eller måske endda slet ikke indtræde. I danske gyllebeholdere ligger gennemsnitstemperaturen omkring 9°C , og benytter man den ikke-akklimatiserede grænseværdi på 75 mg $\text{NH}_3\text{-N l}^{-1}$, kan man beregne grænseværdien for lagret gylle til ca. 2750 mg TAN l^{-1} . Denne grænseværdi ligger altså under gennemsnittet for indholdet af TAN i dansk gylle, hvorfor det tyder på, at ammoniakindholdet ofte forekommer i koncentrationer, der virker hæmmende på metandannelsen.

4.4 Antibiotika, desinfektionsmidler og foderadditiver

Undersøgelser af Varel & Hashimoto (1981) og Hashimoto *et al.* (1981) har vist at foderadditivet monensin, der i Danmark også forhandles under navnet rumensin (Eli Lilly & Co.), er i stand til at inhibere den anaerobe nedbrydning af organisk stof til metan. I forsøgene blev fast kvæggødning, der var fodret med en normal dosis monensin, portionsudrånnet ved 55 °C. Forsøgene viste en fuldstændig inhibering af metandannelsen i 40 dage, hvorefter metanproduktionen gradvist tiltog. Efter 180 dage var der ikke signifikant forskel på behandlingerne og kontrolforsøgene.

I Danmark anvendes monensin i stor udstrækning som foderadditiv i kraftfoder til ungdyr, idet foderudnyttelsen herved kan forbedres ganske betragteligt. Amerikanske forsøg har vist, at anvendelsen af monensin er i stand til at reducere foderforbruget med 15-30 pct. (Nissen & Trenkle, 1976). Det er endnu uvist, hvorledes monensin og dets metabolitter er i stand til at inhibere metandannelsen i kvæggødning, men flere undersøgelser påpeger, at der formentlig er tale om en indirekte inhibering af metandannelsen, dvs. at den mikrobielle syntese af substrater såsom eddikesyre og brint reduceres (Van Nevel & Denmeyer, 1977; Chen & Wolin, 1979).

Der er ikke udført nogen danske forsøg med metandannelse i monensinholdig husdyrgødning, men ovennævnte forsøg viser, at de anbefalede doser for fodertil sætninger er tilstrækkelige til en inhibering af metanproduktionen i længere tid, inden monensin inaktiveres. I betragtning af den udbredte anvendelse af monensin i kraftfoder til ungdyr er det nærliggende, at husdyrgødning fra disse dyr vil producere en relativ beskeden mængde metan under opbevaring.

Rengøring og desinfektion af især svinestalde foregår normalt op til flere gange om året og medfører, at der blandes desinfektionsmidler i husdyrgødningen. Poels *et al.* (1984) undersøgte 4 hyppigt anvendte desinfektionsmidler, og fandt ingen inhiberende effekt på metandannelsen ved mesophil udrånning af svinegylle, når midlerne blev anvendt i de anbefalede mængder. For visse phenolholdige desinfektionsmidler (Dettol og Creolin) fandtes en inhibering på 50-100 pct., når der blev anvendt en dosis på 10 gange den anbefalede mængde.

Flere undersøgelser har vist, at anvendelsen af antibiotika i husdyrbruget sjældent giver anledning til en reduceret metandannelse under lagring. Varel & Hashimoto (1981) og Poels *et al.* (1984) viste, at anvendelsen af chlortetracyclin, der er et bredspektret og meget benyttet antibiotika til både svin og kvæg, havde hhv. minimal eller ingen effekt på produktionen af metan i husdyrgødningen, når det blev anvendt i normale doser. Poels *et al.* (1984) undersøgte 6 forskellige antibiotika (bl.a. chloramphenicol, erythromycin og tylosin) og fandt for dem alle, at kun mængder langt over den anbefalede dosis gav anledning til en reduktion

af metanproduktionen. Det må derfor konkluderes, at normal brug af desinfektionsmidler og antibiotika ikke har nogen effekt på metandannelsen under anaerob nedbrydning af husdyrgødning, når midlerne anvendes i de foreskrevne doseringer.

5. Metanproduktion i gyllebeholdere

Den del af energiindholdet i husdyrenes foder, der ikke benyttes til at producere varme, danne nyt væv eller udføre arbejde, udskilles med fæces og urin i form af kemiske forbindelser eller tabes som fermentationsgasser fra dyret. Størrelsen af dette energitab afhænger af forhold som f.eks: Dyrearten, dyrets alder, evt. mælkeydelse, fodersammensætning og fodringsintensitet (Crutzen *et al.*, 1986; Christensen & Thorbek, 1987; Kirchgessner *et al.*, 1991a; Kirchgessner *et al.*, 1991b). Af det totale energiindtag tabes fra dyret 0,4-2 pct. og 5-9 pct. i form af metan hos hhv. svin og kvæg (Crutzen *et al.*, 1986).

På basis af et litteraturstudium fandt Crutzen *et al.*, (1986), at kvæg i den industrialiserede del af verden gennemsnitligt producerer 55 kg CH₄ dyr⁻¹ år⁻¹, mens svin producerer 1,5 kg CH₄ dyr⁻¹ år⁻¹. Disse værdier er i god overensstemmelse med en dansk undersøgelse, hvor man vurderer, at kvæg- og svinebestanden producerer hhv. 57 CH₄ dyr⁻¹ år⁻¹ og 0,8 CH₄ dyr⁻¹ år⁻¹ (Fenger *et al.*, 1990). Værdierne er gennemsnit for husdyrpopulationerne som helhed, og dækker over en betydelig variation mellem de enkelte dyrearter og mellem forskellige alderstrin. Ifølge af Hvelplund (1983) og Crutzen *et al.* (1986) kan malkekøer i højproduktive besætninger producere op til 95-130 kg CH₄ dyr⁻¹ år⁻¹, mens kødkvæg og ungdyr (6-24 mdr.) til sammenligning kun producerer henholdsvis 65 og 51 kg CH₄ dyr⁻¹ år⁻¹. Kalve der er yngre end 6 mdr. fodres næsten udelukkende med mælk og andet letomsætteligt foder, hvorfor de kun producerer en ubetydelig mængde metan.

Efter at de mere eller mindre fordøjede foderkomponenter har forladt husdyrene i form af fæces og urin indeholder det stadig store energimængder, der kan omdannes til metan og andre gasser under anaerob opbevaring i f.eks. gylletanke.

5.1 Potentiell metanproduktion

Ligesom der er betydelig forskel på metanemissionen fra forskellige husdyr, er der også forskel på metanproduktionen under lagring af husdyrgødningen, alt efter om den stammer fra f.eks. kvæg eller svin. I tabel 3 er der samlet en række resultater fra undersøgelser over den potentielle metanproduktion i forskellige typer af husdyrgødning. Den potentielle metan-

produktion er defineret som den samlede mængde metan, der kan dannes hvis den anaerobe nedbrydning, teoretisk set fik lov at fortsætte i uendelig lang tid (Hashimoto, 1981; Safley & Westerman, 1990). Af tabel 3 fremgår det, at den potentielle metanproduktion i svinegylle, målt på basis af flygtigt tørstof (Volatile Solids: VS), i visse tilfælde er mere end dobbelt så stor som i kvæggylle. Det skyldes at kvæg har en mere effektiv fordøjelse af fodret, end tilfældet er for svin. Dette resulterer i, at gødning fra kvæg som regel indeholder en større fraktion af tungt nedbrydeligt organisk stof og uorganiske salte end gødning fra svin (jvf. tabel 1). Desuden er der en tendens til, at gødning fra kødkvæg har en højere metanproduktion end gødning fra malkekvæg, hvilket skyldes forskelle i fodringsintensitet, fodersammensætning og foderudnyttelse.

Tabel 3 antyder altså, at der eksisterer en omvendt proportionalitet mellem de forskellige gødningstypers potentielle metanproduktion og metanemissionen fra de enkelte husdyrarter. Det skyldes, at en god foderudnyttelse (hos f.eks kvæg) giver anledning til en relativ lav potentiel metanproduktion, mens en dårlig foderudnyttelse (hos f.eks svin) giver en høj potentiel metanproduktion i husdyrgødning under anaerob lagring.

Hashimoto *et al.* (1984) har vist, at den potentielle metanproduktion falder i takt med, at foderets indhold af ensilage stiger. I tabel 3 kan man se, at den potentielle metanproduktion for kødkvæg ved et ensilage indhold på 92 pct. af foderets tørstof, er ca. 50 pct. mindre end den potentielle metanproduktion ved et ensilage indhold på 7-9 pct. Det skyldes at en del af det let nedbrydelige tørstof er blevet omsat under ensileringsprocessen, og derfor ikke er tilgængelig for bakterierne i husdyrgødningen.

Udover dyrearten afhænger den potentielle metanproduktion af fodring, gyllens alder, opbevaringsform og den tilstedeværende mængde af fremmedstoffer såsom jord, strøelse, desinfektionsmidler, antibiotika og foderadditiver (Hashimoto, 1981; Varel & Hashimoto, 1981; Chen, 1983; Safley & Westerman, 1990).

Antager man at kvæggylle indeholder 5-7 pct. VS og svinegylle 0,5-1,5 pct. VS får man en potentiel metanproduktion på ca. $10-25 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3}$ kvæggylle ($7-18 \text{ kg CH}_4 \text{ m}^{-3}$) og $2-8 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3}$ svinegylle ($1,5-6 \text{ kg CH}_4 \text{ m}^{-3}$).

Tabel 3. Potentiel metanproduktion i forskellige gylletyper. Note #) Den potentielle metanproduktion er i disse tilfælde beregnet af Chen, (1983) på grundlag af værdier, der er angivet i de nævnte referencer. *Potential methane production in different slurry types. Note #) designates values predicted by Chen, (1983) from reported data.*

gylletype slurry type	foder feed composition	potentiel metanproduktion potential methane production		ref. ^{*)}
		Nm ³ kg VS ⁻¹	g kgVS ⁻¹	
svin pig	korn corn	0,52	372	1 [#]
svin pig	korn corn	0,48	343	2 [#]
svin pig	korn corn	0,48	343	3
svin pig	korn corn	0,44	314	4 [#]
svin pig	korn corn	0,36	257	5 [#]
kødkvæg beef cattle	92 % ensilage (silage) 0 % korn (corn)	0,17	121	6
kødkvæg beef cattle	40 % ensilage (silage) 53 % korn (corn)	0,23	164	6
kødkvæg beef cattle	7 % ensilage (silage) 88 % korn (corn)	0,29	207	6
kødkvæg beef cattle	9 % ensilage (silage) 88 % korn (corn)	0,35	250	6
malkekvæg dairy cattle	-	0,18	128	7
malkekvæg dairy cattle	-	0,20	143	8

^{*)} 1) Kroeker *et al.*, (1979); 2) Stevens & Schulte, (1979) 3) Hashimoto, (1984); 4) Ianotti *et al.*, (1979) 5) Summers & Bousfield, (1980); 6) Hashimoto *et al.*, (1981) 7) Converse *et al.*, (1977); 8) Hashimoto *et al.*, (1980)

5.2 Aktuel metanproduktion

I tabel 4 er der sammenstillet en række resultater af undersøgelser vedrørende metanproduktion i gyllebeholdere. Det fremgår, at den gennemsnitlige metanproduktionen kan variere meget mellem forskellige undersøgelser. Den store variabilitet er ikke overraskende i betragtning af, hvor meget den kemiske sammensætning kan variere mellem diverse gylletyper. Desuden er de fysiske, kemiske og mikrobiologiske forudsætninger for metandannelsen meget forskelligartede, alt efter hvordan husdyrgødningen håndteres, og under hvilke omstændigheder opbevaringen finder sted på den enkelte gård.

Af tabel 4 fremgår det, at der produceres $0,02-0,19 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$. Der synes ikke at være nogen god korrelation mellem metanproduktionen og gylletemperaturen, når man sammenligner på tværs af undersøgelserne. Balsari & Bozza (1987) fandt således en relativ høj metanproduktion i svinegylle ($\text{TS}=0,8 \text{ pct.}$) på $0,19 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ om sommeren ved 22°C , mens Safley & Westerman, (1989) ved en gennemsnitstemperatur på 19°C kun fandt en metanproduktion i svinegylle ($\text{TS}=0,7 \text{ pct.}$) på $0,03 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ år}^{-1}$. I betragtning af, at der kun er 3°C til forskel på gylletemperaturen og endvidere kun $0,1 \text{ pct.}$ forskel i de to gylletypers tørstofindhold forekommer variationen meget stor. Balsari & Bozza (1987) undersøgte en gyllebeholder på 1000 m^3 , der dagligt tilføres 100 m^3 svinegylle fra en mesophil biogasreaktor. Den undersøgte gyllebeholder er forbundet med en anden beholder via en overløbskanal. Da tørstoffet mere eller mindre kontinuerligt sedimenterer medfører dette en opkoncentrering, idet overløbsgylle altid vil være tyndere end den gylle, der befinder sig dybt nede i beholderen. Således blev der på bunden og ca. 40 cm over bunden målt et tørstofindhold på hhv. 33 pct. og 16 pct. Opkoncentreringen er formentlig en væsentlig årsag til, at Balsari & Bozza (1987) fandt en meget høj metanproduktion på $0,19 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ år}^{-1}$ - en værdi, der med en enkelt undtagelse adskiller sig markant fra de øvrige forsøgsresultater (jvf. tabel 4).

Af tabel 4 fremgår det, at gennemsnitsværdierne for metanproduktionen er bestemt med meget stor usikkerhed - flere gennemsnit har en relativ usikkerhed mellem $80-100 \text{ pct.}$ Tager man den store variation i betragtning ved sammenligning af forsøgsresultaterne ses det, at der med få undtagelser ikke er signifikant forskel på metanproduktionen undersøgelserne imellem. En stor del af usikkerheden skyldes en svaghed ved de metoder, der er anvendt til at opsamle den dannede metan. Balsari & Bozza (1987), Safley & Westerman (1988) og Donham *et al.* (1988) benyttede forskellige flydende konstruktioner til opsamling af metan, der kun dækker en mindre del af gylleoverfladen. Da tørstoffet imidlertid ikke er jævnt fordelt i gyllebeholderen, medfører dette en uensartet metanproduktion i de forskellige områder af beholderen, hvilket gav anledning til stor variation i de udførte målinger.

Tabel 4. Litteraturangivelser af metanproduktionen i gyllebeholdere samt i beholdere under staldgulve. Gennemsnit og min-max intervaller i parenteser.

Reported values of methane production in slurry tanks and in pits under slatted floors.

gylletype slurry type	gylletemperatur slurry temperature °C	metanproduktion methane production		ref. ^{*)}
		Nm ³ m ⁻³ day ⁻¹	g m ⁻³ day ⁻¹	
svin pig	19 (10-29)	0,03 (0,01-0,06)	21,5	1
svin pig	28 (27-29)	0,03 (0,01-0,04)	21,5	2a
svin pig	30 (26-33)	0,03 (0,01-0,06)	21,5	2b
svin pig	27 (24-30)	0,04 (0,02-0,07)	28,6	2c
svin pig	13 (11-16)	0,05 (0,03-0,09)	35,8	3a
svin pig	9 (-)	0,07 (-)	50,1	4a
svin pig	13 (-)	0,09 (-)	64,4	5
svin pig	23 (18-28)	0,15 (0,09-0,24)	107,4	3b
svin pig	22 (-)	0,19 (-)	136,0	4b
kvæg pig	30 (27-33)	0,02 (0,01-0,03)	14,3	2d

^{*)} 1) Safley & Westerman, 1989; 2) Safley & Westerman, 1988; 3) Donham *et al.*, (1988); 4) Balsari & Bozza, (1987) 5) Wellinger & Kaufmann, 1982.

I nærheden af gylleindløbet er der ofte ophobet en stor mængde tørstof, hvilket forøger den specifikke metanproduktion i dette område (målt på volumenbasis). Balsari & Bozza (1987) målte en metanproduktion på $0,22 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ i en afstand af 10 meter fra indløbsstudsens, mens den kun var på $0,04 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ i 30 meters afstand. Safley & Westerman (1988) undersøgte en række forskellige gyllebeholdere og fandt, at metanproduktionen inden for samme beholder kunne variere med en faktor 2-10, alt efter hvor på overfladen målingen blev foretaget. Denne ret markante variation understreges af, at Safley & Westerman (1988) rent visuelt kunne konstatere en livlig opkogning af gasser på overfladen (bobbeldannelse) i ét område af gyllebeholderen, mens overfladen i nærheden kunne være i fuldstændig ro.

I løbet af sommermånederne i 1985 og 1986 undersøgte Safley & Westerman (1988) metanproduktionen i den samme gyllebeholder med kvæggylle. I 1985 udførte man adskillige metanmålinger flere steder på gylleoverfladen, mens man i 1986 nøjedes med at udføre en enkelt måling nær gylleindløbet, hvor tørstofindholdet er stort. Det er formentlig årsagen til, at der i sommeren 1986 blev målt en produktion på $0,15 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ mod kun $0,03 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ i sommeren 1985, selvom lagringsbetingelserne og tilførslen af organisk stof var helt identiske i 1985 og 1986. Bestemmelse af metanproduktionen i gyllebeholdere, der er baseret på måling af et mindre areal og med få gentagelser, er derfor forbundet med stor usikkerhed, hvilket gør det vanskeligt at sammenligne resultater fra forskellige undersøgelser.

Ved at sammenligne værdierne fra tabel 4 med metanproduktionen i konventionelle gyllebaserede biogasanlæg finder man, at der i en gyllebeholder produceres helt op til 20-30 pct. af den mængde metan, der fremstilles ved afgang i en biogasreaktor. En metanproduktion af denne størrelsesorden vil dog være sjælden i konventionelle danske gyllebeholdere. De store metanproduktioner på $0,15$ og $0,19 \text{ Nm}^3 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ er målt ved høje temperaturer på hhv. 22 og 23 °C, og forekommer derfor ikke realistiske under vore forhold. Desuden blev der i sidstnævnte forsøg anvendt opkoncentreret gylle. Værdierne på $0,03$ - $0,09 \text{ Nm}^3 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$, der er målt ved temperaturer i intervallet fra 9-19 °C (jvf. tabel 4), giver formentlig et bedre udtryk for den gennemsnitlige metanproduktion i danske gyllebeholdere.

Biogasanlæggene i Ribe (thermophil) og Davinde (mesophil) modtager biomasse, der består af ca. 90 pct gylle og 10 pct. organisk affald. Til sammenligning med metandannelsen i gyllebeholdere produceres der på disse anlæg hhv. $0,6 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ ($430 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$) og $0,9 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$ ($640 \text{ g CH}_4 \text{ m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$) (Energistyrelsen, 1991).

Ud fra resultaterne i tabel 3 vedrørende potentiel metanproduktion, må der forventes en forskel på metanproduktionen i hhv. svine- og kvæggylle. De tilgængelige data for aktuel metanproduktion gør det dog ikke muligt at konstatere denne forskel i praksis, dels fordi der kun er én anvendelig undersøgelse af metanproduktionen i kvæggylle og dels fordi

usikkerheden på de øvrige målinger er for stor.

6. Metanemission fra gyllebeholdere i danmark

I tabel 5 er metanemissionen fra kvæg- og svinegylle opgjort på grundlag af forsøgsresultaterne i tabel 4. For svinegylle er der set bort fra de meget høje metanproduktioner på 107 og 132 g CH₄ m⁻³ dag⁻¹ bestemt af hhv. Donham *et al.* (1988) samt Balsari & Bozza (1987). Det anslås derfor, at metanproduktionen ligger i intervallet fra 21-64 g CH₄ m⁻³ dag⁻¹. For kvæggylle er der desværre kun ét enkelt anvendeligt forsøgsresultat på 14 g CH₄ m⁻³ dag⁻¹, hvorfor dette nødvendigvis må benyttes i opgørelsen.

Det er antaget, at gyllen opbevares i en beholder med plads til 9 måneders produktion samt, at beholderen tømmes i hhv. marts og juni. Ud fra disse forudsætninger kan det beregnes, at gyllen har en gennemsnitlig opholdstid på ca. 4 måneder i tanken inden udbringning. Antager man, at den årlige produktion af svine- og kvæggylle er på hhv. 0,6-0,7 m³ år⁻¹ dyr⁻¹ og 19-25 m³ år⁻¹ dyr⁻¹ (Kofoed, 1985; Laursen, 1987) kan den årlig metanemission beregnes til 2-6 kg CH₄ pr. svin og 35-46 kg CH₄ pr. ko.

For 1990 er den danske kvæg- og svinebestand opgjort til hhv. 2,24 mill. og 9,50 mill. individer (Kyed & Thomsen, 1991), hvorved den årlige danske metanemission fra husdyrgødning kan beregnes til 79.000-104.000 t CH₄ fra kvæg og 16.000-55.000 t CH₄ fra svin, hvis alt gødning blev håndteret som gylle. I Danmark håndteres imidlertid kun 62 pct. af husdyrgødningen som gylle, mens den resterende del opbevares som fast husdyrgødning og ajle (Miljøstyrelsen, 1992). Der findes ingen undersøgelser af metanproduktionen i fast husdyrgødning og ajle, hvorfor de ovenstående værdier nødvendigvis må korrigeres for den del af husdyrgødningen, der håndteres som fast husdyrgødning. Herved får man en samlet emission fra gyllebeholdere på 59.000-98.000 t CH₄ år⁻¹.

Med undtagelse af Donham *et al.* (1988) har man i de undersøgelser, der er refereret i tabel 4 ønsket at undersøge metanproduktionen med henblik på at udvinde biogas fra gyllebeholdere. I ovenstående beregning er det antaget, at metanemissionen er ækvivalent med metanproduktionen, men i konventionelle gyllebeholdere er der en række betydningsfulde faktorer, som påvirker den andel af metanproduktionen der emitteres. Det bør derfor understreges, at emissionen ikke er af samme størrelse som den målte produktion.

Tabel 5. Opgørelse af metanemissionen fra kvæg- og svinegylle i Danmark baseret på data fra undersøgelser af metanproduktionen i gyllebeholdere. Ved beregning af den samlede metanemission er det antaget at 62 pct. håndteres som gylle.

Budget of methane emission from cattle and pig slurry tanks in Denmark. It is assumed that slurry production represents 62 pct. of the total livestock manure production.

	gylletype slurry type	
	svinegylle pig slurry	kvæggylle cattle slurry
metanproduktion (g m ⁻³ dag ⁻¹) methane production (g m ⁻³ day ⁻¹)	21,5-64,4	14,3
opholdstid (dage) retention time (days)	129	129
gylleproduktion (m ³ dyr ⁻¹ år ⁻¹) slurry production (m ³ head ⁻¹ y ⁻¹)	0,6-0,7	19-25
metanemission (kg dyr ⁻¹ år ⁻¹) methane emission (kg head ⁻¹ y ⁻¹)	1,7-5,8	35,1-46,2
husdyrbestand (mill. stk.) livestock population (mill. heads)	9,5	2,24
samlet metanemission (kt år ⁻¹) total methane emission (kt y ⁻¹)	10,0-34,2	48,7-64,2

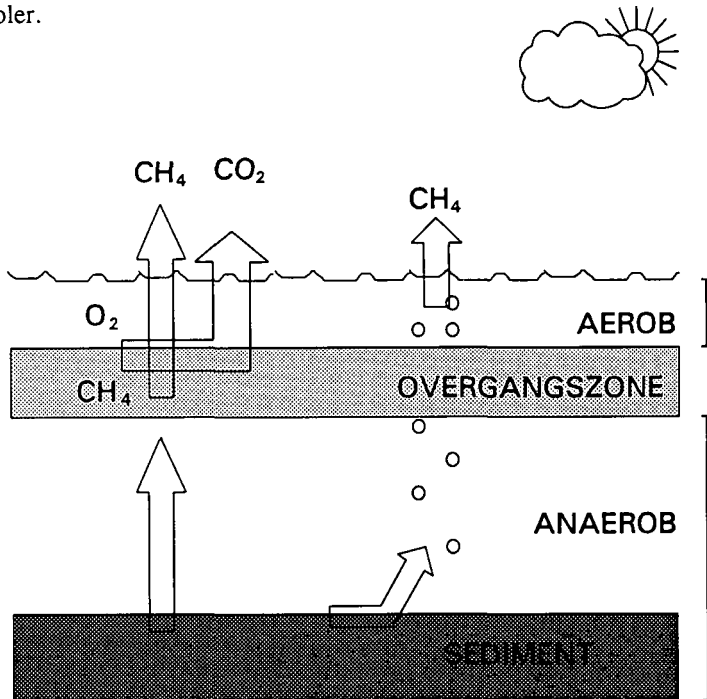
6.1 Effekt af flydelag og metanoxidation

Ingen af de refererede undersøgelser gør rede for, om der er dannet et naturligt flydelag over gyllen, hvilket ofte forekommer i danske gyllebeholdere. Tilstedeværelsen af et flydelag virker som en effektiv diffusionsbarriere for de gasser, der dannes under lagring, og vil derfor minimere den del af metanproduktionen, der emitteres til atmosfæren.

Fra adskillige metandannende økosystemer er det velkendt, at en stor del af den producerede metan kan oxideres i overgangen mellem den aerobe og anaerobe zone. Det naturlige flydelag

på overfladen af en gyllebeholder er utvivlsomt effektivt med hensyn til at oxidere den dannede metan. Det skyldes, at flydelaget udgør en porøs overgang mellem det anaerobe og aerobe zone, hvor en stor specifik overfalde giver god kontakt mellem ilt og de metanoxiderende bakterier. Det skal dog understreges, at der ikke er udført forsøg med metanoxidation i flydelag, men fra undersøgelser af adskillige metandannende økosystemer ved man, at metanoxidation spiller en afgørende rolle for metanemissionens størrelse. Undersøgelser af f.eks rismarker, tørvejorde og ferskvandssedimenter har vist at metanoxidationen kan reducere metanemissionen med 70-90 pct. (King *et al.*, 1990; Conrad & Rothfuss, 1991; Yavitt *et al.*, 1991).

I figur 5 er der vist en skitse af, hvorledes metan transporteres og oxideres i gylle. Da der kontinuerligt produceres metan i gylle vil koncentrationen i vandfasen altid være højere end atmosfærens partialtryk af gassen. Dette resulterer i, at der vil være en opadgående transport af metan fra sedimentet til gyllebeholderens overflade. En del af denne transport foregår ved molekylær diffusion, men i perioder kan metanproduktionen være så stor, at diffusionsprocessen ikke er i stand til at borttransportere hele metanproduktionen hvilket medfører, at der dannes bobler.



Figur 5. Skitse af transportvejen for metan i gylle.
Transport pathways of methane in a slurry tank.

Der er ikke foretaget undersøgelser af hvor stor en andel af metanemissionen, der transporteres ved hhv. diffusion og bobbeldannelse, men fra andre højproduktive biologiske systemer ved man, at denne andel kan være betydelig. I en rismark fandt Schütz *et al.* (1989), at 100 pct. af den emitterede metan i visse perioder blev transporteret gennem vandfasen ved bobbeldannelse.

Transportmekanismen har stor betydning for den andel af metanproduktionen der oxideres. Det skyldes at transporthastigheden skal være afbalanceret i forhold til hastigheden af metanoxidationen. Derfor vil metanoxidationen være mest effektiv når metan transporteres ved diffusion over en lang afstand fra sediment til overflade.

6.2 Effekt af vindhastighed

I de refererede undersøgelser i tabel 4 har man elimineret virkningen af vindhastigheden ved gennem længere tid at placere en gastæt plasticmembran eller et kammer på gylleoverfladen for at opsamle den dannede metan. Herved isoleres luftrummet over gyllen fra den omgivende atmosfære. Undersøgelser af Sebacher & Hariss (1982) samt Sebacher *et al.* (1983) har vist, at metanemissionen fra en vandoverflade stiger kvadratisk med stigende vindhastighed i intervallet fra 0-4 m sek⁻¹. Dette antyder, at der er en meget stærk effekt af vindhastigheden således, at metanproduktionen der måles i et lukket kammer, vil være mindre end metanemissionen, når der måles ved stigende vindhastigheder. Udover at man udelukker den naturlige luftturbulens ved at placere et lukket kammer over gyllen, reduceres metanemissionen af det forøgede partialtryk af metan, der opbygges efterhånden som metankoncentrationen i kammeret stiger (Schütz og Seiler, 1989; Mattson & Likens, 1990). De ovenfor nævnte effekter af vindhastighed og metanpartialtryk, vil resultere i en større metanemission end den, der anslås på grundlag af de refererede undersøgelser i tabel 4.

7. Konklusion

På grundlag af det udførte litteraturstudie kan det konkluderes, at der årligt emitteres 59.000-98.000 t CH₄ fra gyllebeholdere i Danmark. De anslåede værdier er dog meget usikre på grund af følgende væsentlige forhold:

- *) Der er stor variation mellem de forskellige undersøgelser af metanproduktionen i gylle.

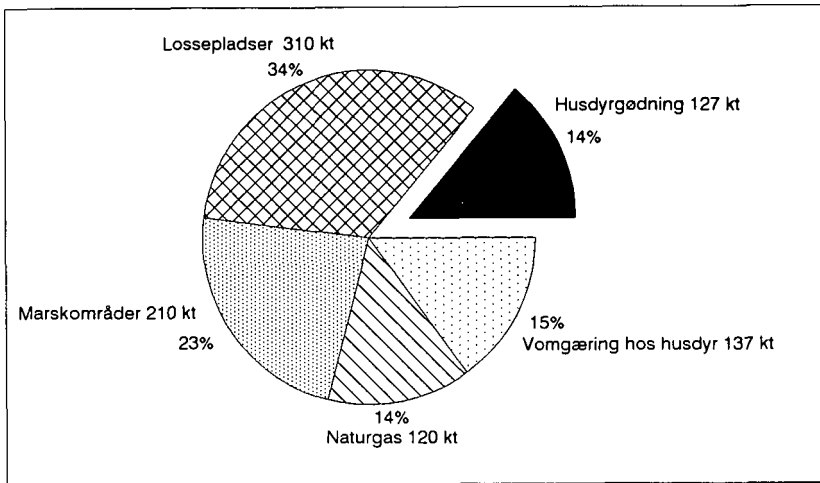
- *) Metanproduktionen i gylle er bestemt ved temperaturer, der er højere end gennemsnitstemperaturen i danske gyllebeholdere.
- *) Der er ikke taget hensyn til en eventuel tilstedeværelse af flydelag på gylleoverfladen og dennes effekt på metanemissionen.
- *) Metanproduktionen er målt med eksperimentelle metoder, der reducerer metanemissionen.

8. Perspektivering

Indtil for ganske få år siden regnede man ikke med, at opbevaring af husdyrgødning gav et væsentligt bidrag til den globale emission af metan. Bingemer & Crutzen (1987) konkluderede som nogle af de første, at opbevaring af husdyrgødning er en væsentlig metanemitterende kilde. Forfatterne havde dog ikke de fornødne oplysninger til at kunne kvantificere metanemissionen fra gyllebeholdere og lagre af fast husdyrgødning.

I de senere år er der fremkommet undersøgelser, der vurderer metanemission på grundlag af den potentielle metanproduktion i husdyrgødning (Fenger *et al.*, 1990, Svensson *et al.*, 1991, Safley *et al.*, 1992). Resultaterne af disse undersøgelser er forbundet med store usikkerheder, da der kun findes et meget begrænset antal eksperimentelle undersøgelser, som kan underbygge de antagelser, der er foretaget vedrørende den andel af den potentielle metanproduktion, som emitteres. Da man imidlertid på nuværende tidspunkt har erkendt, at metanemissionen fra husdyrgødning er væsentlig set i et globalt perspektiv (Hogan *et al.*, 1991), må man formode, at der i de kommende år vil fremkomme eksperimentelle undersøgelser af emissionen fra denne kilde. Herved vil man få et langt bedre grundlag for at kvantificere metanemissionen, end tilfældet er i øjeblikket.

Figur 6 viser den samlede danske metanemission fordelt på de enkelte kilder. I figuren er det antaget at fast husdyrgødning bidrager med den samme metanemission som gylle målt på volumenbasis. Herved får man, at der i Danmark gennemsnitligt emitteres 127.000 t år⁻¹ (jvf. afsnit 6). Det landbrugsmæssige bidrag (vombæring + husdyrgødning) til den samlede danske metanemission kan herved anslås til ca. 29 pct. Denne andel er kun overgået af metanemissionen fra lossepladser, men bidraget herfra er særdeles usikkert bestemt. Ifølge Fenger *et al.* (1990) anslås metanemissionen fra lossepladser til 30.000-600.000 t år⁻¹.



Figur 6. Den danske metanemission fordelt på de enkelt kilder.
Methane emission in Denmark divided on sources.

9. Erkendtlighed

Der skal rettes en stor tak til Sven Gjedde Sommer (Askov Forsøgsstation), Lars Stouman Jensen (Den Kongelige Veterinær- og Landbohøjskole) og Niels Iversen (Aalborg Universitetscenter) for råd og kritik ved udarbejdelsen af denne rapport. Undersøgelsen er gennemført med økonomisk støtte fra Miljøstyrelsen.

10. Referencer

- Ahring, B. K. & Westermann, P. 1983.
Toxicity of heavy metals to thermophilic anaerobic digestion.
Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 17, 365-370.
- Ahring, B. & Westermann, P. 1991.
Mikrobiologien bag biogasprocessen med betoning af hydrogenpartialtrykkets regulerende rolle.
Afdeling for Generel Mikrobiologi, Københavns Universitet. pp. 10.
- Balsari, P. & Bozza, E. 1987.
Fertilizers and biogas recovery installation of a slurry lagoon.
In: *Agricultural waste management and environmental protection*, vol. 2. 4th International Symposium of CIEC, Braunschweig, Federal Republic of Germany. Edited by Welte, E. & Szabolcs, I. p. 71-80.
- Barlaz, M.A., Ham, R.K. & Schaefer, D.M. 1990.
Methane production from municipal refuse: A review of enhancement techniques and microbial dynamics.
Critical Rev. Environ. Control, 19, 557-584.
- Baross, J.A., Marvin, L.D. & Gordon, L.I. 1982.
Is the CH_4 , H_2 and CO venting from submarine hydrothermal systems produced by thermophilic bacteria.
Nature, 298, 366-368.
- Bingemer, H.G. & Crutzen, P.J. 1987.
The production of methane from solid wastes.
J. Geophys. Res., 92, 2181-2187.
- Blake, D.R. & Rowland, F.S. 1988.
Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987.
Science, 239, 1129-1131.
- Bouwman, A.F. 1990.
Soils and the greenhouse effect. *Proceedings of the international conference: Soils and the greenhouse effect.*
John Wiley and Sons. pp. 575.

- Bryant, M.P. 1979.
Microbial methane production - Theoretical aspects.
J. Anim. Sci., 48, 193-201.
- Chandler, J.A., Hermes, S.K. & Smith, K.D. 1983.
A low-cost 75-kW covered lagoon biogas system. Report from the conference: Energy from biomass and wastes VII, Lake Buena Vista, FL., pp. 23.
- Chen, Y.R. 1983.
Kinetic analysis of anaerobic digestion of pig manure and its design implications.
Agric. Wastes, 8, 65-81.
- Chen, M. & Wolin, M.J. 1979.
Effect of monensin and lasalocid-sodium on growth of methanogenic and rumen saccharolytic bacteria.
Appl. Environ. Microbiol., 38, 72-77.
- Christensen, K. & Thorbek, G. 1987.
Methane excretion in the growing pig.
British Journal of Nutrition, 57, 355-361.
- Cicerone, R.J. & Oremland, R.S. 1988.
Biogeochemical aspects of atmospheric methane.
Global Biogeochemical Cycles, 2(4), 299-327.
- Conrad, R., Bak, F., Seitz, H.J., Thebrath, B., Mayer, H.P. & Schütz, H. 1989.
Hydrogen turnover by psychrotrophic homoacetogenic and mesophilic methanogenic bacteria in anoxic paddy soil and lake sediment.
FEMS Microbiol. Ecol., 62, 285-294.
- Conrad, R. & Rothfuss, F. 1991.
Methane oxidation in soil surface layer of a flooded field and the effect of ammonium.
Biol. Fertil. Soils, 12, 28-32.
- Converse, J.C., Zeikus, J.G., Graves, R.E. Ewans, G.W. 1977.
Anaerobic degradation of dairy manure under mesophilic and thermophilic temperatures.
Transac. ASAE., 20, 336.
- Cooper, P. & Cornforth, I.S. 1978.
Volatile fatty acids in stored animal slurry.
J. Sci. Fd. Agric., 29, 19-27.

- Crutzen, P.J., Aselman, I. & Seiler, W. 1986.
Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna and humans.
Tellus, 33B, 271-284.
- Cullimore, D.R., Maule, A. & Mansuy, N. 1985.
Ambient temperature methanogenesis from pig manure waste lagoons: Thermal gradient incubator studies.
Agric. Wastes, 12, 147-157.
- Dalsgaard, I. 1982.
Bakteriologiske undersøgelser af den naturlige flora i kvæg- og svinegylle. Licentiaafhandling, Institut for Veterinær Mikrobiologi og Hygiejne, Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskole, København.
- Donham, K.J., Yeggy, J. & Daque, R.R. 1985.
Chemical and physical parameters of liquid manure from swine confinement facilities: Health implications for workers, swine and the environment.
Agric. Wastes, 14, 97-113.
- Donham, K.J., Yeggy, J. & Daque, R.R. 1988.
Production rates of toxic gasses from liquid swine manure: Health implications for workers and animals in swine confinement buildings.
Biological Wastes, 24, 161-173.
- Ehhalt, D.H. & Schmidt, U. 1978.
Sources and sinks of atmospheric methane.
Pure Appl. Geophys, 116, 452-464.
- Energistyrelsen, 1991.
Biogasfællesanlæg. Hovedrapport fra koordineringsudvalget for biogasfællesanlæg.
Energistyrelsen, København. pp. 149.
- Fenger, J. & Laut, P. 1989.
Drivhuseffekten. Global luftforurening og klimaændringer.
Fiskers Forlag. pp. 186.
- Fenger, J., Fenhann, J. & Kilde, N. 1990.
Danish budget for greenhouse gases.
Nord 1990:97. Nordic Council of Ministers, Copenhagen, DK. pp. 116.
- Ferguson, T. & Mah, R. 1987.
Methanogenic bacteria. Anaerobic digestion of biomass. Edited by D.P. Chynoweth and R. Isaacson. Elsevier Applied Science, London, p. 49-63.

- Friss-Christensen, E. & Lassen, K. 1991
Length of the solar cycle: An indicator of solar activity closely associated with climate.
Science, 254, 698-700.
- Fukuzaki, S. Nishio, N. & Nagai, S. 1990a.
Inhibition of the fermentation of propionate to methane by hydrogen, acetate and propionate.
Appl. Environ. Microbiol., 56, 719-723.
- Fukuzaki, S. Nishio, N. & Nagai, S. 1990b.
Kinetics of the methanogenic fermentation of acetate.
Appl. Environ. Microbiol., 56, 3158-3163.
- Ghosh, S. & Klass, D. L. 1978.
Two-Phase Anaerobic Digestion.
Process. Biochem. 13(4), 15-24.
- Gujer, W. & Zehnder, A.J.B. 1982.
Conversion processes in anaerobic digestion.
In: Anaerobic treatment of wastewater in fixed film reactors. IAWPR, Specialised Seminar, Copenhagen. pp. 414.
- Hashimoto, A.G. 1984.
Methane from swine manure: Effect of temperature and influent substrate concentration on kinetic parameter (K).
Agric. Wastes, 9, 299-308.
- Hashimoto, A.G. 1986.
Ammonia inhibition of methanogenesis from cattle wastes.
Agric. Wastes, 17, 241-261.
- Hashimoto, A.G., Varel, V.H. & Chen, Y.R. 1981.
Ultimate methane yield from beef cattle manure: effect of temperature, ration constituents, antibiotics and manure age.
Agric. Wastes, 3, 241-256.
- Hashimoto, A.G., Chen, Y.R. & Varel, V.H. 1980.
Theoretical aspects of methane production: State-of-the-art.
In: Livestock waste: a renewable source; proceedings, 4th International Symposium on Livestock Wastes - 1980, April 15-17, 1980, Amarillo Civic Center, Amarillo, Texas. St. Joseph, Mich., American Society of Agricultural Engineers. p. 86-91, 95.

- Hobson, P.N., Bousfield, S. & Summers, R. 1974.
Anaerobic digestion of organic matter.
CRC Critical Reviews in Environmental Control, june 1974, 131-191.
- Hogan, K.B., Hoffman, J.S. & Thompson, A.M. 1991.
Methane on the grennhouse agenda.
Nature, 354, 181-182.
- Hollinger, D.Y. & Hunt, J.E. 1990.
Anthropogenic emissions of carbon dioxide and methane in New Zealand.
Journal of the Royal Society of New Zealand, 10(4), 337-348.
- Husted, S & Jensen, L.S. 1991.
Reduktion af ammoniakfordampning fra kvæggylle ved tilsætning af syrer eller salte.
Miljøstyrelsen, Arbejdsrapport nr. 26. pp. 67.
- Husted, S., Jensen, L.S. & Storgaard Jørgensen, S. 1991.
Reducing ammonia loss from cattle slurry by the use of acidifying additives: the role of the buffer system.
J. Sci. Food Agric., 57, 335-349.
- Hvelplund, T. 1983.
Kvantitative aspekter af fordøjelsen hos malkekoen.
Statens Husdyrbrugsforsøg. Beretning nr. 511, p. 11.1-11.23.
- Iannotti, E.L., Porter, J.H., Fischer, J.R. & Sievers, D.M. 1979.
Changes in swine manure during anaerobic digestion.
Dev. Ind. Microbiol., 20, 519-529.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change. 1990.
The IPCC scientific assessment. Edt: J.T. Houghton, G.J. Jenkins, J.J. Ephrams.
Cambridge University Press, Cambridge. pp. 365.
- Japenga J. & Harmsen, K. 1990.
Determination of mass balances and ionic balances in animal manure.
Neth. Agric. Sci., 38, 353-367.
- King, G.M., Roslev, P. & Skovgaard, H. 1990.
Distribution and rate of methane oxidation in sediments of the Florida Everglades.
Appl. Environ. Microbiol. 2902-2911.
- Kirchgessner, M., Kreuzer, M., Müller, H. L. & Windisch, W. 1991a.
Release of methane and of carbon dioxide by pig.
Agriobiol. Res., 44(2-3), 103-113.

- Kirchgessner, M., Windisch, W. Müller, H. L. & Kreuzer, M. 1991b.
Release of methane and of carbon dioxide by dairy cattle.
Agribiol. Res., 44, 2-3, 91-102.
- Kofoed, A.D. 1985.
Husdyrgødningen og dens anvendelse.
Statens Forsøgsstation, Askov. pp. 11.
- Kofoed, A. D., Meincke, J. & Højmark, J.V. 1969.
Opbevaring og virkning af flydende staldgødning.
Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur. Beretning nr. 836, p. 618-634.
- Koster, I.W. 1989a.
Microbial, chemical and technological aspects of toxicity in anaerobic digestion.
Thesis, Agricultural University of Wageningen, Netherlands. p. 2-23.
- Koster, I. W. & Lettinga, G. 1984.
The influence of ammonium-nitrogen on the specific activity of pelletized methanogenic sludge.
Agric. Wastes, 9, 205-216.
- Koster, I.W. 1989b.
Ammonia inhibition of methanogenesis during anaerobic digestion of concentrated manure slurries.
Thesis, Agricultural University of Wageningen, Netherlands. p. 99-113.
- Koster, I.W. & Koomen, E. 1989.
Ammonia inhibition of the maximum growth rate of hydrogenotrophic methanogens at various pH-levels and temperatures.
Appl. Microbiol. Biotechnol., 28, 500-505.
- Kroeker, E.J. 1979.
Anaerobic treatment process stability.
J. Water Poll. Control Fed., 51(4), 718-727.
- Kyed, K. & Thomsen, C. 1991.
Landbruget i 1990.
Tidskrift for landøkonomi, 1, 10-24.
- Laursen, B. 1987.
Normtal for husdyrgødning.
Statens Jordbrugsøkonomiske Institut. Rapport nr. 28.

- Malik, R.K., Singh, R. & Tauro, P. 1989.
Fuel gases from biogas digesters.
Advances in Biotechnological Processes, 12, 1-34.
- Mattson, M.D. & Likens, G.E. 1990.
Air pressure and methane fluxes.
Nature, 347, 718-719.
- McCarty, P.L. & McKinney, R.E. 1961.
Salt toxicity i anaerobic digestion.
J. Water Pollut. Control Fed., 33, 399-415.
- McCarty, P.L. 1964.
Anaerobic waste treatment fundamentals: Part 3. Toxic materials and their control.
Public Works, nov, 91-94.
- McInerney, M.J., Bryant, M.P. & Pfennig, N. 1981.
Anaerobic bacterium that degrades fatty acids in syntrophic association with methanogens.
Arch. Microbiol., 122, 129-135.
- Miljøstyrelsen, 1992.
Personlig meddelelse.
- Miljøministeriet, 1992.
Drivhuseffekt og klimaændringer - hvad kan det betyde for Danmark. Red: Fenger, J. & Torp, U. Statens Information, København. pp. 288.
- Mountfort, D.O. & Asher, R.A. 1978.
Changes in proportions of acetate and carbon dioxide used as methane precursors during the anaerobic digestion of bovine waste.
Appl. Environ. Microbiol., 35, 648-654.
- Munch, B. 1978.
Mikrobielle omsætninger i gylle - Herunder dannelse af toksiske luftarter ved forskellige håndteringsformer.
Ugeskrift for agronomer, hortonomer og licentiater, 33, 755-761.
- Nissen, S. & Trenkle, A. 1976.
Rumensin: a new feed additive for feedlot cattle.
Iowa State Univ. Vet., 1, 10-13.

- Nozhevnikova, A.N., Zhilina, T.N. & Sokolova, T.G. 1989.
Species composition of methane bacteria in fermented cattle manure.
Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya, 24(4), 555-560.
- Patni, N.K. & Jui, P.Y. 1985.
Volatile fatty acids in stored dairy-cattle slurry.
Agric. Wastes, 13, 159-178.
- Pearman, G.I., Etheridge, D., de Silva, F. & Fraser, P.J. 1986.
Evidence of changing concentrations of atmospheric CO₂, N₂O and CH₄ from air bubbles in Antarctic ice.
Nature, 320, 248-250.
- Poels, J. Van Assche, P. & Verstraete, W. 1984.
Effects of disinfectants and antibiotics on the anaerobic digestion of piggery waste.
Agric. Wastes, 9, 239-247.
- Priemé, A. & Christensen, S. 1991.
Emission of methane and non-methane volatile organic compounds in Denmark.
NERI, Technical Report No. 19. pp. 74.
- Rasmussen, R.A. & Khalil, M.A.K. 1984.
Atmospheric methane in recent and ancient atmospheres: Concentrations, trends, and interhemispheric gradient.
J. Geophys. Res., 89(11), 599-605.
- Robbins, J.E., Gerhardt, S.A., & Kappel, T.J. 1989.
Effect of total ammonia on anaerobic digestion and an example of digester performance from cattle manure protein mixtures.
Biological Wastes, 27, 1-14.
- Romesser, J. A., Wolfe, R. S., Mayer, F., Spiess, E. & Walther-Mauruschat A. 1979.
Methanogenium, a new genus of marine methanogenic bacteria and characterization of *Methanogenium cariaci* sp. nov. and *Methanogenium marisnigri* sp. nov.
Arch. Microbiol., 121, 147-153.
- Safley Jr., L.M. & Westerman, P.W. 1988.
Biogas production from anaerobic lagoons.
Biological Wastes, 23, 181-193.
- Safley Jr., L.M. & Westerman, P.W. 1990.
Psychrophilic anaerobic digestion of animal manure: Proposed design methodology.
Biological Wastes, 34, 133-148.

- Safley Jr., L.M. & Westerman, P.W. 1989.
Anaerobic lagoon biogas recovery systems.
Biological Wastes, 27, 43-62.
- Safley Jr., L.M., Casada, M.E., Woodbury, J.W. & Roos, K.F. 1992.
Global methane emissions from livestock and poultry manure.
United States Environmental Protection Agency.
Report No. 400/1-91/048.
- Schütz, H. & Seiler, W. 1989.
Methane flux measurements: methods and results. In: Exchange of trace gases between terrestrial ecosystems and the atmosphere. Editors: M.O. Andreae & D.S. Schimel.
John Wiley & Sons. p. 209-228.
- Schütz, H. & Seiler, W. & Conrad, R. 1989.
Processes involved in formation and emission of methane in rice paddies.
Biogeochem., 7, 33-53.
- Sebacher, D.I., Harriss, R.C. & Bartlett, K.B. 1983.
Methane flux across the air-water interface: air velocity effects.
Tellus, 35B, 103-109.
- Sebacher, D. I. & Harriss, R. C. 1982.
A system for measuring methane fluxes from inland and coastal wetland environments.
J. Environ. Qual., 11, 1, 34-37.
- Sleat, R. & Mah, R. 1987.
Hydrolytic bacteria. In: Anaerobic digestion of biomass. Editors: D.P. Chynoweth & R. Isaacson. Elsevier Applied Science, London.
- Spoelstra, S.F. 1979.
Volatile fatty acids in anaerobically stored piggery wastes.
Neth. J. Agric. Sci., 27, 60-66.
- Steffens, G. & Benedetti, A. 1991.
Utilisation of animal wastes: Nitrogen.
Report from the European colloquium: Scientific basis for an environmentally safe and efficient management of livestock farming, Mantova, Italy. pp. 34.
- Stevens, M.A., Schulte, D.D. 1979.
Low temperature anaerobic digestion of swine manure.
J. Environ. Eng. Div., 105, 33-42.

- Summers, R. & Bousfield, S. 1980.
A detailed study of piggery-waste anaerobic digestion.
Agric. wastes, 2, 61-78.
- Sutter, K. & Wellinger, A. 1985.
Methane production from cow manure at low temperatures.
Experientia, 41, 554.
- Svendsen, E.K., & Blackburn, T.H. 1986.
Sequential phases in the anaerobic degradation of swine manure.
Agric. Wastes, 16, 47-65.
- Svensson, B.H., Lantsheer, J.C. & Rodhe, H. 1991.
Sources and sinks of methane in Sweden.
Ambio, 20(3-4), 155-160.
- Svensson, B.H. 1984.
Different temperature optima for methane formation when enrichments from acid peat are supplemented with acetate or hydrogen.
Appl. Environ. Microbiol., 48(2), 389-393.
- Taiganides, E.P., Baumann, E.R., Johnson, H.P. & Hazen, T.E. 1963.
Anaerobic digestion of hog wastes.
J. Agric. Eng. Res., 8, 327-333.
- Tong, X., Smith, L.H. & McCarty, P.L. 1990.
Methane fermentation of selected lignocellulosic materials.
Biomass, 21, 239-255.
- Wahlen, M., Tanaka, N., Henry, B., Deck, J., Zeglen, J.S. Vogel, J. Southon, A., Shemesh, R., Fairbanks, R. & Broecker, W. 1989.
Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: The contribution from fossil carbon.
Science, 245, 286-290.
- Van Nevel, C.J. & Denmeyer, D.I. 1977.
Effect of monensin on rumen metabolism in vitro.
Appl. Environ. Microbiol., 34, 251-257.
- Van Velsen, A.F.M. 1977.
Anaerobic digestion of piggery waste. 1. The influence of detention time and manure concentration.
Neth. J. Agric. Sci., 25, 151-169.

- Van Velsen, A.F.M. 1979.
Adaptation of methanogenic sludge to high ammonia-nitrogen concentrations.
Water Research, 13, 995-999.
- Varel, V.H., Isaacson, H.R. & Bryant, M.P. 1977.
Thermophilic methane production from cattle waste.
Appl. Environ. Microbiol., 33, 298-307.
- Varel, V.H. & Hashimoto, A.G. 1981.
Effect of dietary monensin or chlortetracycline on methane production from cattle waste.
Appl. Environ. Microbiol., 41(1), 29-34.
- Wellinger, A. & Kaufmann, R. 1982a.
Psychrophilic methane generation from pig manure.
Process Biochem., 9, 26-30.
- Wellinger, A. & Kaufmann, R. 1982b.
Biogasproduktion aus Schweinegülle in nicht beheizten Anlagen.
Blätter für Landtechnik, 198, 450-451.
- Wellinger, A. 1984.
Anaerobic digestion: A review comparison with two types of aeration systems for manure treatment and energy production on the small farm.
Agric. Wastes, 10, 117-133.
- Wohlt, J.E., Frobish, R.A., Davis, C.L., Bryant, M.P. & Mackie, R.I. 1990.
Thermophilic methane production from dairy cattle waste.
Biological Wastes, 32, 193-207.
- Wolf, W. 1986.
Beitrag zur anaeroben Behandlung von Schweinegülle und organisch hochverschmutzten Abwässern aus der Tiermehlherstellung.
Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover.
pp. 376.
- Yavitt, J.B., Down, D. M. Lancaster, E. & Lang, G.E. 1990.
Methane consumption in decomposing sphagnum-derived Peat.
Soil Biol. Biochem., 22(4), 441-447.
- Zeeman, G., Sutter, K. Vens, T. Koster, M. Wellinger, A. 1988.
Psychrophilic digestion of dairy cattle and pig manure: Start-up procedures of batch, fed-batch and CSTR-type digesters.
Biological Wastes, 26, 15-31.

Zeeman, G. 1991.

Mesophilic and psychrophilic digestion of liquid manure.

Thesis, Agricultural University of Wageningen, Netherlands. pp. 124.

Afdelinger under Statens Planteavlsvforsøg

Direktionen

Direktionssekretariatet, Skovbrynet 18, 2800 Lyngby	45 93 09 99
Afdeling for Biometri og Informatik, Lottenborgvej 24, 2800 Lyngby	45 93 09 99

Landbrugscentret

Centerledelse, Fagligt Sekretariat, Forskningscenter Foulum, Postbox 23, 8830 Tjele	86 65 25 00
Afdeling for Grovfoder og Kartofler, Forskningscenter Foulum, Postbox 21, 8830 Tjele	86 65 25 00
Afdeling for Industriplanter og Frøavl, Ledreborg Allé 100, 4000 Roskilde	42 36 18 11
Afdeling for Sortsafprøvning, Teglværksvej 10, Tystofte, 4230 Skælskør	53 59 61 41
Afdeling for Kulturteknik, Flensborgvej 22, Jyndeved, 6360 Tinglev	74 64 83 16
Afdeling for Jordbiologi og -kemi, Lottenborgvej 24, 2800 Lyngby	45 93 09 99
Afdeling for Planteernæring og -fysiologi, Vejervej 55, Askov, 6600 Vejen	75 36 02 77
Afdeling for Jordbrugsmeteorologi, Forskningscenter Foulum, Postbox 25, 8830 Tjele	86 65 25 00
Afdeling for Arealdata og Kortlægning, Enghavevej 2, 7100 Vejle	75 83 23 44
Borris Forsøgsstation, Vestergade 46, 6900 Skjern	97 36 62 33
Lundgård Forsøgsstation, Kongeåvej 90, 6600 Vejen	75 36 01 33
Rønhave Forsøgsstation, Hestehave 20, 6400 Sønderborg	74 42 38 97
Silstrup Forsøgsstation, Oddesundvej 65, 7700 Thisted	97 92 15 88
Tylstrup Forsøgsstation, Forsøgsvej 30, 9382 Tylstrup	98 26 13 99
Ødum Forsøgsstation, Amdrupvej 22, 8370 Hadsten	86 98 92 44
Laboratoriet for Biavl, Lyngby, Skovbrynet 18, 2800 Lyngby	45 93 09 99
Laboratoriet for Biavl, Roskilde, Ledreborg Allé 100, 4000 Roskilde	42 36 18 11

Havebrugscentret

Centerledelse, Fagligt Sekretariat, Kirstinebjergvej 10, 5792 Årsløv	65 99 17 66
Afdeling for Grønsager, Kirstinebjergvej 6, 5792 Årsløv	65 99 17 66
Afdeling for Blomsterdyrkning, Kirstinebjergvej 10, 5792 Årsløv	65 99 17 66
Afdeling for Frugt og Bær, Kirstinebjergvej 12, 5792 Årsløv	65 99 17 66
Afdeling for Planteskoleplanter, Kirstinebjergvej 10, 5792 Årsløv	65 99 17 66
Laboratoriet for Forædling og Formering, Kirstinebjergvej 10, 5792 Årsløv	65 99 17 66
Laboratoriet for Gartnertechnik, Kirstinebjergvej 10, 5792 Årsløv	65 99 17 66
Laboratoriet for Levnedsmiddelforskning, Kirstinebjergvej 12, 5792 Årsløv	65 99 17 66

Planteværnscentret

Centerledelse, Fagligt Sekretariat, Lottenborgvej 2, 2800 Lyngby	45 87 25 10
Afdeling for Plantepatologi, Lottenborgvej 2, 2800 Lyngby	45 87 25 10
Afdeling for Jordbrugszoologi, Lottenborgvej 2, 2800 Lyngby	45 87 25 10
Afdeling for Ukrudtsbekæmpelse, Flakkebjerg, 4200 Slagelse	53 58 63 00
Afdeling for Pesticidanalyser og Økotoxikologi, Flakkebjerg, 4200 Slagelse	53 58 63 00
Bioteknologigruppen, Lottenborgvej 2, 2800 Lyngby	45 87 25 10

Centrallaboratoriet

Centrallaboratoriet, Forskningscenter Foulum, Postbox 22, 8830 Tjele	86 65 25 00
--	-------------