

RESUMÉ

Klimaforandringerne har udviklet sig til en global udfordring og gylle er blevet udpeget som en af de største udledere af drivhusgasser. Den danske regering ser gylle som en central biomasse i produktionen af vedvarende energi og gyllehåndteringen som et af de vigtigste områder, i forbindelse med reduktion af landbrugets udledning af drivhusgasser. Man har derfor besluttet at 50 % af al gylle skal bruges til biogasproduktion inden 2020. Grundet det lave energipotential i gylle kræves cosubstrater for at forbedre biogasudbyttet. Da Danmark står over for en dramatisk forøgelse af biogasproduktionen, og der på samme tid er mangel på industrielle organiske cosubstrater er det nødvendigt at finde alternative biomasser til de danske biogasanlæg. For mange af de endnu ikke udnyttede biomasser gælder det at deres egnethed i forhold til energipotential og økonomi i forbindelse med biogasproduktion ikke er kendt.

Bestemmelse af det biokemiske metanpotential, BMP, er den vigtigste metode til at vurdere substraters egnethed i biogasproduktionen og bliver normalt brugt som en indikator for energipotential. På grund af den tidskrævende metode der i dag anvendes til at bestemme metanpotential, kan metoden ikke bruges i driften af biogasanlæg. På trods af dette og på grund af årtiers erfaring i brugen af de nuværende biomasser i biogasanlæggene er driften stabil under daglige og årstidsbestemte variationer. Integrationen af nye biomasser med ukendte karakteristika kræver at metanpotential -bestemmes og at hurtige analysemetoder udvikles.

Første del af PhD-studiet bygger hovedsageligt på forfatterens indledende arbejde i PhD-studiet, hvor effekten af lignocellulose på udvalgte biomassers metanpotential. *Determinationskoefficienten* mellem metanpotential og ligninindholdet blev bestemt til 0,908 for gylle og 0,763 for de undersøgte energiafgrøder. BMP havde en signifikant korrelation ($p < 0,05$) til celluloseindholdet i de to førnævnte modeller, men korrelationen var ikke så god som mellem metanpotential og ligninindholdet. *Determinationskoefficienterne* for korrelationen mellem BMP og celluloseindholdet var meget lavere end de tilsvarende for ligninmodellerne ($R^2 = 0,485$ for gylle, $R^2 = 0,407$ for energiafgrøder). Adskillige regressionsanalyser viste at når lignin- og celluloseindholdene blev anvendt som to selvstændige variable blev R^2 marginalt forbedret fra 0,763 til 0,766 (energiafgrøder), fra 0,908 til 0,941 (gylle) og fra 0,883 til 0,885 (kombineret model). Der var et lille fald i relative fejl, hvilket betød at fejlmarginen gik fra 7,4% til 6,1 % (energiafgrøder), fra 9,1 % til 7,4 % (gylle) og fra 9,8 % til 7,4 % (kombineret model). Korrelationen mellem BMP og det teoretiske BMP forudsagt på baggrund af ligninindholdet var en anelse højere end BMP-modellen og viste 0,775 (fejlmargen 7,4 %) for energiafgrøder, 0,923 (fejlmargen 10,6) for gylle og 0,905 (fejlmargen 10,7%) for den kombinerede model. Validering af modellen på baggrund af litteraturdata var ikke tilfredsstillende, da der var store afvigelser, som muligvis var forårsaget af modellens svaghed og referencemetodernes høje usikkerhed. Ikke desto mindre viser studiet at ligninindholdet er den, af de undersøgte faktorer, der har den største indflydelse på BMP og bionedbrydeligheden. Information om fiberfraktionernes sammensætning i biomasse kan dermed bruges til at forudsige BMP og bionedbrydeligheden for biomassen.

Anden del af PhD-studiet fokuserede på biogaspotential for 57 forskellige plantebiomasser, som f.eks. grønt haveaffald, energiafgrøder, græs fra parker og enge og diverse træaffald. Græs fra plæner var den mest lovende biomasse med hensyn til energipotential, kun overgået af energiafgrøder; 288.7(± 3.5) til 388.9 (± 10.2) CH₄ NL kg VS⁻¹. Energipotential var sammenligneligt med gylle fra slagtesvin. BMP fra de testede vilde planter lå mellem 104,0($\pm 12,9$) og 302,3(± 6.1) CH₄ NL kg VS⁻¹. Ikke-urteagtige planteprøver producerede mindre metan end de andre grupper, men der var stadig en signifikant produktion med værdier fra 46,6 ($\pm 12,0$) til 249,5($\pm 6,3$) CH₄ NL kg VS⁻¹ for hæk-affald og fra 142,5($\pm 15,3$) til 239,9 ($\pm 23,1$) CH₄ NL kg VS⁻¹ for træaffald. Koncentrationen af lignocellulose varierede meget inden for de forskellige plantegrupper, der blev testet. Plæneaffald havde et lavt indhold af lignocellulose (50,7($\pm 10,4$)% af VS), og koncentrationen af lignin i lignocellulosen var for det meste meget lav (4,4($\pm 2,4$)% af VS). Vilde planter havde det højeste indhold af lignocellulose (72,2($\pm 3,9$)% of VS) og deres ligninkoncentration (15,2($\pm 4,7$)% af VS) var betydeligt højere end for plæneaffald. Graden af lignifikation (lignin/lignocellulose) af urteagtige planteprøver var lav. Cellulose-krystallinitetsindeks-målinger viste at den lave omsættelighed af ikke-urteagtige fytomasse ikke kun er forårsaget af det høje indhold af lignin men også af et lavt indhold af amorf cellulose og et højere indhold af krystallinsk cellulose. Plæneaffald og afgrøder havde en høj anaerob omsættelighed, mens hæk-affald, træ-affald og vilde planter havde en lav anaerob omsættelighed. Det blev påvist at afgrøders og plæne-affalds BMP blev betydeligt påvirket af koncentrationen af lignin, hvorimod BMP for hæk-affald, træ-affald og vilde planter var stærkere forbundet med koncentrationen af lignocellulose. Der var indikationer på, at en

koncentration af plante-lignin på 100 g kg VS⁻¹ er det kritiske punkt for omsættelighed ved anaerob forgæring af fytomasse.

Tredje del af Ph.D.-studiet fokuserede på en kritisk vurdering af gylles karakteristika ved biogasproduktion. Dette blev opnået ved at studere 10 landbrug, som står for leverancer til Fangel Biogas, og ved at studere gylle undersøgt af Triolo *et al.* (1). Fraktionen af lignocellulose i VS i gylle er på mellem 30 – 80%. Koncentrationen af lignin i VS for de fleste former for gylle var større end 10% på nær for gylle fra slagtesvin. Det højeste indhold af lignin i svinegylle fandt man hos gylle fra søer. For at være mere præcis, så var lignin-indholdet for smågrise 8.6(±6.0)%, 4.8(±5.5)% for slagtesvin, 12,5(±1,2)% for søer og 10,6(±1,1) for en blanding af so- og smågrise-gylle. For kvæg-gylle gjaldt, at gylle fra malkekvæg det højeste indhold af lignin med 18,0 (±2,1)%, hvor kødkvæg og kalves gylle indeholdt henholdsvis 13,1(±2,1)% og 10,1(±2,2)%. Resultaterne fra lignocellulose-karakteriseringen og BMP bestemmelsen stemmer klart overens med første del af studiet, som viste at ligninindhold og metanpotentiale er omvendt korrelerede. Studiet fremhæver det kritiske ved VS-kvaliteten i ko- og svinegylle, som ydermere resulterer i lav økonomisk bæredygtighed ved brug af gylle i biogasproduktion. Det meget høje indhold af lignin i kvæg-gylle indikerer, at der er behov for forbehandling eller en reduktion af indvirkningen af lignin ved frigørelse af lignocellulose-bindinger eller ved nedbrydning af lignin. Medens omsætteligheden af kogylle er problematisk grundet for høje koncentrationer af lignin, er koncentrationen af lignin i svine- og minkgylle relativt lav. Men til trods for den favorable omsættelighed af svine- og minkgylle, så har disse et højt indhold af vand og en lav VS-koncentration, hvilket ydermere indikerer et behov for kvalificeret kontrol af vandindhold under behandlingen. Det viser, at fokus på at højne tørstofindholdet er mere afgørende end kontrol af omsættelighed fra substrat, hvis man vil forbedre udbyttet af metan.

Den sidste del af PhD-studiet anvender en spektroskopisk metode og en kemometrisk tilgang til hurtig vurdering af metanpotentialet af en lang række plante-biomasser. Denne metode bruges med det formål at udvikle en robust og stabil metode til vurdering af metanpotentialet ud fra nærinfrarødspektroskopi (NIRS). BMP-modellen omfatter en indirekte PLS-modellering, og metanproduktionskapaciteten for biomasseprøverne afhænger af karakteristika for de organiske fraktioner i prøverne, såsom indholdet af protein, fedt, kulhydrater og koncentrationen af ikke-omsættelig lignin, langsomt omsættelig lignocellulosisk cellulose og hemicellulose. Biomasseprøvernes NIR spektre indeholder informationer om de molekylære vibrationer i prøverne, og det betyder, at de indeholder informationer vedrørende prøvernes sammensætning. Med en PLS-model kan man få informationer fra NIR spektrene om prøvens sammensætning, som kan kædes sammen med biomasseprøvernes metanproduktionskapacitet. Derfor er fordelene ved NIRS spectra sammenlignet med den eksisterende BMP-vurdering ved kemiske analyser, at der ikke er behov for yderligere modeller til transformation fra biomassekarakterisering til biogasproduktion, for metanpotentialet bliver direkte indikeret. Præcisionen af den bedste PLS-model som brugte NIRS var en moderat succes. Fejlmarginen var 37 CH₄ NL kg VS⁻¹, R²_{pred} var 0,84 og RPD var 2,49. Fejlmarginen af den bedste model var 14,6%. Da to afvigere blev udelukket fra modellen, var modelfejlen 40 CH₄ NL kg⁻¹ VS og RPD faldt til 2,30. Udfordringen ligger i opbygningen af en model, hvor man bruger data fra en referencemetode, som har en høj usikkerhed. Den store forskelligartethed i substraterne og deres heterogene kemiske karakteristika gør det også svært at lave en robust kalibrering. På trods af dette, var undersøgelsens bedste model tilfredsstillende og kan bruges i førstehåndsestimering af BMP, hvor den leverer moderat succesfulde resultater.