

Korrektion for tab af flygtige syrer ved tørstofbestemmelse i ensilage

Af E. J. Nørgaard Pedersen og Erik Møller

Indledning

Ensilage indeholder betydelige mængder flygtige syrer, hovedsagelig eddikesyre. Ved sædvanlig tørstofbestemmelse ved tørring i tørreskab fordampes den største del af disse syrer, der herved unddrages ensilagens indhold af tørstof og organisk stof. Korrigeres der ikke for dette syretab, vil stoftabet blive beregnet noget for højt.

Disse vanskeligheder kan imødegås ved, at tørstof eller rettere vand bestemmes ved destillation med toluol, idet der ved denne metode tilsættes ensilagen en passende mængde tørt CaCO_3 , hvorved de flygtige syrer bindes (en sådan metode er f.eks. beskrevet i »Kemiske analysemetoder II« 1944). I rutinearbejde betragtes denne metode dog oftest som værende for besværlig. I stedet kan man udføre tørstofbestemmelse på sædvanlig vis og derpå indføre en passende korrektion for de fordampede syrer.

I Sverige har man i mange år benyttet en sådan fremgangsmåde ved ensileringsforsøgene. Oprindeligt regnede man med, at 80% af eddikesyren og 100% af smørsyren fordampede ved tørstofbestemmelsen (*Jarl og Helleday* 1948), senere er regnet med 85 og 100% (*Jarl og Hellberg* 1954).

Ved engelske forsøg er bekræftet, at fordampningen er af denne størrelsesorden (*Mc. Donald og Dewar* 1960). Ved forsøg med 28 ensilager, der tørredes i rundkolber, således at de fordampede stoffer kunne opsamles kvantitativt, fandtes, at 72.7-98.4% af eddikesyren og 57.3-104% af smørsyren fordampede, i gennemsnit henholdsvis 87.9 og 89.4%. Også en betydelig mængde mælkesyre, der ellers regnes for ikke flygtig, fordampede ved tørringen, gennemsnitlig 8.7%.

I hidtil offentliggjorte danske forsøg har der ikke været korrigeret for syrefordampningen. En sådan korrektion forudsætter kvantitativ bestemmelse af de flygtige syrer, og sådanne analyser har man af forskellige årsager kun ønsket udført i begrænset omfang. De relative mål for flygtige syrer (Fst) og smørsyre (St), der gennem en årrække har

dannet grundlag for såvel forsøgsarbejdet som vejledningen i praksis, er ikke egnede for korrektion.

Efter at man ved Statens Forsøgsvirksomhed i Plantekultur i sommeren 1963 gik over til kvantitativ syrebestemmelse, er forudsætningen for korrektion til stede, og fra foråret 1964 er der foretaget korrektion i de fleste forsøg. Da forsøgsvirksomheden imidlertid udfører tørstofbestemmelsen ved 80°, kunne der ikke uden videre bruges fordampningskvotienter fra udenlandske forsøg, hvor tørringen sker ved anden temperatur. Man var derfor nødsaget til at korrigere ud fra egne analyser.

Metodik

Korrektionen har hidtil været udført på den simple måde, at flygtige syrer (og mælkesyre) er bestemt i såvel frisk som tørret ensilage, hvorefter fordampningen er beregnet som differens. Fremgangsmåden var følgende: Samtidig med udvejning af ensilageprøver til syrebestemmelse udvejedes prøver af samme størrelse - 100 g - i pergamynbakker. Disse prøver tørredes på tilsvarende måde som ved tørstofbestemmelsen i ca. 20 timer ved 80°. I de således tørrede prøver bestemtes flygtige syrer og mælkesyre på samme måde som i den friske ensilage. Syrebestemmelsen blev foretaget efter den af *Nørgaard Pedersen* (1965) beskrevne metode.

Resultater

Bestemmelse af syrer i den tørrede ensilage er en ret betydelig forøgelse af analysearbejdet, hvorfor der ud fra bestemmelse af fordampningstab i 136 ensilager er undersøgt muligheden for en beregningsmæssig korrektion. Da langt de fleste af ensilageprøverne var smørsyrefri eller kun indeholdt ganske små mængder smørsyre, blev det ikke forsøgt at bestemme fordampningen af smørsyre og eddikesyre hver for sig, men blot fordampningen af flygtige syrer under ét.

Tabel 1. Fordampning af flygtige syrer (136 forsøg)

x = pH i ensilage, y = % tørstof/% flygtige syrer, z = % af flygtige syrer fordampet

Antal	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	$s_{\bar{x}}$	$s_{\bar{y}}$	$s_{\bar{z}}$	Regressionsligning	r eller	
								R	s_z
136	4.394	40.39	70.24	0.619	26.51	15.73	Z = 151.75 + 18.55x Z = 83.34 + 0.3740y Z = 153.79 + 16.20x + 0.3061y	+0.730*** +0.630*** 0.889***	10.79 12.25 7.24

Gennemsnitlig fordampede 70.2% af de flygtige syrer. Men variationen var meget stor, fra 0 til 93%, og at korrigerede tørstofprocenten med en fast procentdel af de flygtige syrer er derfor ikke en tilfredsstillende fremgangsmåde.

For almindelig god ensilage var fordampningstabt 70-80% af de flygtige syrer, for dårlig ensilage ofte betydeligt mindre. Da ensilage meget almindeligt indeholder 1.5-8.0 g flygtige syrer pr. 100 g tørstof, vil man, hvis der ikke korrigeres,

ofte beregne stoftabet ved ensileringen 1-6% for højt.

Selv om den største del af de flygtige syrer fordampes under tørringen, er det dog betydelige mængder, der tilbageholdes i ensilagens tørstof. Det kan antages, at denne mængde er proportional med tørstofmængden, og i så fald vil den relative fordampning aftage retlinet med forholdet mellem ensilagens tørstofindhold og dens indhold af flygtige syrer (altså den reciprokke værdi af ind-

Tabel 2. Fordampning af flygtige syrer i ensilage inddelt i grupper efter forskellig pH eller % tørstof/%flygtige syrer

x = pH i ensilage, y = % tørstof/% flygtige syrer, z = % af flygtige syrer fordampet

Ant.	pH i ensilage	\bar{x}	\bar{y}	\bar{z}	$s_{\bar{x}}$	$s_{\bar{y}}$	$s_{\bar{z}}$	Regressionsligning	r eller	
									R	s_z
43	3.15-4.00	3.791	37.82	80.86	0.191	13.59	5.91	Z = 36.382 + 11.73x	0.360*	5.51
								Z = 89.607 + 0.2313y	+0.532***	5.06
								Z = 87.262 + 0.22x + 0.1475y	0.428*	5.47
57	4.01-4.75	4.349	38.73	73.44	0.247	16.32	8.68	Z = 142.352 + 15.85x	+0.450***	7.82
								Z = 82.396 + 0.2313y	+0.446***	7.84
								Z = 159.460 + 17.15x + 0.2615y	0.665***	6.60
36	4.76-7.23	5.186	46.12	52.47	0.490	44.91	17.65	Z = 134.389 + 15.79x	+0.545**	16.09
								Z = 68.814 + 0.3544y	+0.902***	7.77
								Z = 90.000 + 5.62x + 0.1815y	0.696***	13.28
42	8.1-25.9	4.615	18.90	71.38	0.453	4.25	11.91	Z = 177.100 + 22.91x	+0.872***	5.90
								Z = 56.854 + 0.7688y	0.274	11.59
								Z = 198.907 + 25.40x + 0.5468y	0.889***	5.60
42	26.0-39.9	4.132	33.60	77.88	0.474	3.91	8.37	Z = 136.276 + 14.13x	+0.801***	5.08
								Z = 90.588 + 0.3781y	+0.177	8.34
								Z = 138.082 + 14.03x + 0.0660y	0.801***	5.14
45	40.0-74.9	4.306	53.97	69.16	0.726	9.55	11.07	Z = 119.229 + 11.63x	+0.763***	7.24
								Z = 86.491 + 0.3212y	+0.277	10.76
								Z = 131.666 + 11.36x + 0.2517y	0.793***	6.90
7	75.0-192.9	5.207	122.84	24.14	0.400	45.27	16.89	Z = 208.515 + 35.41x	+0.814*	11.05
								Z = 64.634 + 0.3296y	+0.859*	9.75
								Z = +41.630 + 24.38x + 0.4979y	0.811	12.44

holdet af flygtige syrer i % af tørstof). Ligeledes ligger det nær at antage, at ensilagens pH øver indflydelse på fordampningen. Det kunne således forventes, at den relative fordampning af de flygtige syrer kunne bestemmes ved en regressionsberegning med en af de to eller begge de nævnte faktorer som uafhængigt variable. Resultatet af sådanne beregninger er vist i tabel 1.

Det ses, at der er sikker korrelation mellem fordampningen af flygtige syrer og begge de nævnte faktorer, og at den bedste korrelation opnås ved dobbeltregressionen.

Ved opdeling af materialet efter pH eller det nævnte forhold inden regressionsberegningen kan fås regressionsligninger med en noget mindre spredning. I tabel 2 er givet en oversigt over således beregnede regressionsligninger.

Ved den anvendte analysemetode bestemtes også mælkesyre, og i overensstemmelse med Mc. Donalds og Dewars resultater fandtes, at der var et mindre tab ved tørringen, i gennemsnit ca. 4%.

Med den anvendte teknik kan tabet dog også skyldes andre forhold end fordampning, og da resultaterne iøvrigt er meget varierende, kan videregående slutninger ikke drages.

Resumé

Analyser i 136 ensilageprøver viste, at en betydelig del af de flygtige syrer - eddikesyre og smørsyre - fordampede ved tørstofbestemmelsen. I gennemsnit fordampede 70.2%, varierende fra 0 til 93%. For almindelig god ensilage udgjorde tabet 70-90%, hvilket medfører, at stoftabet ved ensileringen ofte beregnes 1-6% for højt.

Den procentdel af de flygtige syrer, der fordampes, afhænger af ensilagens pH og forholdet mellem tørstofindhold og indhold af flygtige syrer og afhængigheden kan udtrykkes ved

$$Z = 153.79 \div 16.20x \div 0.3061y,$$

hvor Z = procent af flygtige syrer fordampet, x = pH og y = % tørstof/% flygtige syrer.

Summary

Analysis in 136 samples of silage have shown that the loss of volatile acids during drying depends on pH and the ratio: dry matter/volatile acids in silage. Quantitatively the relationship may be expressed by the regression equation

$$Z = 153.79 - 16.20x - 0.3061y,$$

where Z = per cent of volatile acids lost during drying, x = pH and y = per cent dry matter/per cent volatile acids.

Litteratur

- Jarl, F. og Hellberg, A. 1954. Ensileringsförsök med sura natriumsalter av fosforsyra och svavelsyra. Stat. Husdjursf. Medd. nr. 54.
- Jarl, F. og Helleday, T. 1948. Ensileringsförsök och utfodringsförsök med ensilage II. Husdjursförsöksanstalten, Medd. nr. 37.
- Kemiske Analysemetoder II*, 1944. Forsøgslaboratoriets dyrefysiologiske afdeling.
- Mc. Donald, P. og Dewar, W. A. 1960. Determination of dry matter and volatiles in silage. J. Sci. Food Agric. 11, 566.
- Nørgaard Pedersen, E. J. 1965. Bestemmelse af flygtige syrer, mælkesyre og ammoniak i ensilage. T. f. P. 69: 418-425.