

Energibestemmelse i afgrøder, ensilage og gødning ved kalorimetri

Determination of energy in crops, silage and faeces by calorimetry

E. J. NØRGAARD PEDERSEN og NORMAN WITT

Resumé

Til kalorimetrisk energibestemmelse bør prøver af afgrøder, ensilage og gødning findeles og udtages i frisk eller frossen tilstand. De fleste afgrøder kan efter afvejning tørres i kort tid uden energitab og derefter afbrændes uden tilsætning af primer. Prøver af ensilage og gødning tåler derimod ikke

tørring, uden at dette medfører tab af flygtige forbindelser, og de må derfor afbrændes efter tilsætning af primer (polyethylen). Ved formaling af tørrede prøver sker et større eller mindre tab af støvpartikler – afhængig af mølletype. Det støv, der går tabt har et højt energiindhold, hvorfor den energiværdi, der bestemmes, bliver for lav.

Nøgleord: Kalorimetrisk energibestemmelse.

Summary

To avoid energy loss during the drying and milling it is essential that fresh or frozen samples are used for the determination of the calorific values.

The frozen samples are, without thawing, comminuted in a cutter. After thorough mixing, samples corresponding to 0.5–1.5 g DM are weighed into pergamine capsules, which are ignited together with the samples. Complete combustion is in all cases obtained in samples with a DM-content of 35% or more, probably partly because the capsule prevents the samples from sticking to the crucible and partly because the capsule acts as a primer. Samples with a lower DM-content than

35% involves the use of a high energy primer (polyethylene).

Most samples of crops can after weighing be dried for a short time without energy loss, and can afterwards be burnt without the use of polyethylene as a primer. Samples of silage and faeces cannot be dried because of losses of volatile substances and should be burnt with a primer (polyethylene).

There is a loss of dust particles when milling dried samples. The loss depends upon the type of mill. The dust which is lost has a large energy content, therefore the determined energy value is too low.

Key words: Energy by calorimetry.

Indledning

Ved alle former for grovfoderforsøg – dyrkning, opbevaring, ensilering – benyttes kg tørstof som den basale enhed for udbytte og tab.

Formelt er det let at definere, hvad tørstof er, idet det er alt, som ikke er vand. Men tørstofbestemmelsen er forbundet med betydelige praktiske vanskeligheder. Tørringen kan være ufuldstændig. Der kan ske oxidation, hvorved tørstofmængden kan såvel øges som formindskes. Under tørringen kan fordampe flygtige stoffer, hvilket især er et problem ved ensilage. Konsekvensen er, at tørstof reelt er defineret ved den anvendte analysemetode (4).

I mange forsøg bestemmes udbyttet eller tabet af organisk stof. Organisk stof kan naturligt defineres som den del af tørstoffet, der ikke er mineralstof. I praksis betragtes askeindholdet imidlertid som identisk med mineralstofindholdet. Men det er sjældent, at der består en sådan identitet. Bl.a. kan karbonatindholdet i asken variere stærkt – fra 0 til ca. 30 pct. (3).

Såvel bestemmelsen af tørstof som organisk stof er altså behæftet med betydelig usikkerhed. Der er udfoldet store anstrengelser for at finde frem til mere præcise analysemetoder. Men formodentlig er det helt urealistisk at forvente, at det er muligt at komme frem til en metodik, der sikrer præcise resultater. Selv om organisk stof kunne bestemmes helt eksakt, ville problemerne ved bestemmelse af udbytte og tab ikke være løst, da værdien af det organiske stof som foder vil være stærkt afhængig af dets kemiske sammensætning. I forbindelse med forsøgene udføres derfor oftest mere eller mindre omfattende kemiske analyser. I nogle tilfælde udføres fuldstændig foderanalyse, dvs. bestemmelse af tørstof, aske, råprotein, fedt, træstof og kvælstoffrie ekstraktstoffer. Undertiden suppleres med bestemmelse af det organiske stofs og de enkelte stofgruppers fordøjelighed ved forsøg med får. Herved fås et grundlag for bestemmelse af udbytte eller tab i foderenheder. Men resultatet kan være behæftet med betydelige fejl.

Principielt er foderenheder defineret på basis af fordøjelig energi bestemt ved kalorimetri. Imidlertid har man betragtet kalorimetrisk energibestemmelse som en så kompliceret analyse, at det var urealistisk at benytte dette grundlag i praksis. Derfor beregnes foderenheder sædvanligvis ved, at det fordøjelige stof i de fire stofgrupper tillægges bestemte energiværdier. Disse ener-

giværdier er formodentlig rimeligt rigtige for et gennemsnitsfoder, men anvendt på et specifikt foder kan de være endog meget forkerte, da energien af de stoffer, der indgår i grupperne, kan være stærkt varierende, hvilket især gælder gruppen kvælstoffrie ekstraktstoffer (4).

Hertil kommer, at det reelt ikke er muligt at bestemme de fire stofgruppers fordøjelighed uafhængigt af hinanden. Dette beror på, at ved partiel fordøjelse af stof i en stofgruppe kan restproduktet i gødningen blive bestemt som tilhørende en anden stofgruppe. Dette forhold bevirker, at man i meget træstoffrige fodermidler finder det helt absurde, at træstoffet er lettere fordøjeligt end de kvælstoffrie ekstraktstoffer (4). Hertil kommer, som allerede omtalt, de rent analytiske fejl. Det samlede resultat bliver, at den beregnede energiværdi vil være mere eller mindre fejlbehæftet. Og fejlsens størrelse vil være ukendt.

Da den beregnede energi har været meget anvendt i forbindelse med fodringsforsøg, må det formodes, at værditallene korrigerer for en del af de fejlvurderinger, der er ved energiberegningen.

Det er indlysende, at hvis man ønsker at bestemme et foders indhold af foderenheder, er kalorimetrisk energibestemmelse langt at foretrække fremfor beregningsmetoden. Dog må man være opmærksom på, at de fastlagte værdital muligvis ikke er anvendelige (jf. ovenfor).

Da en foderafgrødes værdi er bestemt af dens indhold af energi og ikke af dens indhold af tørstof eller organisk stof, vil det også i alle former for grovfoderforsøg være rationelt at basere bestemmelsen af udbytte og tab på kalorimetrisk bestemt energi.

Den direkte energibestemmelse har hertil den store fordel, at den er fri for næsten alle de mange analytiske problemer, som bestemmelsen af tørstof og organisk stof er forbundet med. Dog vil forurening med jord stadig være et problem, da energiindholdet i jordens humus ikke er helt ubetydeligt ved stærkt forurenende afgrøder. Dette kan der naturligvis korrigeres for efter de samme retningslinier, som ved korrigeret af tørstof (3).

En forudsætning for at basere på kalorimetri i større omfang er, at analysen ikke er for omstændelig. Med det apparatur, som var til rådighed indtil omkring 1970, var bestemmelsen så arbejdskrævende, at metoden kun blev brugt i forbindelse med særlige grundlæggende studier.

Med de adiabatisk kalorimetre lettedes arbejdet meget betydeligt. I 1968 anskaffedes ved

Ødum forsøgsstation et sådant kalorimeter (Julius Peters) med henblik på at belyse energibestemmelsens muligheder. Ved hjælp af dette apparat, der, efter at nogle mangler var afhjulpet, fungerede udmærket, vandt vi megen erfaring. I en forsøgsrække med ensilering af mere eller mindre stærkt fortørret græs var tolkningen af forsøgsresultaterne stærkt afhængig af, om der vurderedes på grundlag af tørstof-tab eller energitab. I god overensstemmelse med, hvad vi havde forventet, var energitabet uafhængig af afgrødens tørstofprocent og meget nær nul, mens tørstof-tabet faldt med 3 procentenheder, når tørstofprocenten steg fra 35 til 60. Der var ingen korrelation mellem tørstof-tab og energitab (5). Resultatet betyder faktisk, at tørstof-tabet er uegnet som mål for ensileringstab.

I de fleste tilfælde kunne energiindholdet bestemmes med en tilfredsstillende præcision. Imidlertid skønnede vi, at analysen stadig var for arbejdskrævende for rutineformål, hvorfor udviklingsarbejdet blev stillet delvis i bero.

De elektroniske, isokalorimetriske kalorimetre betød imidlertid en så stor arbejdslettelse, at det forekom os realistisk at forvente, at analysen nu kunne blive så rutinepræget, at kalorimetri kunne få en mere fremtrædende plads i forskningsarbejdet. Ved Afdeling for Grovfoder anskaffedes derfor et sådant kalorimeter i 1985, hvorefter udviklingsarbejdet fortsatte.

I nærværende beretning gives en beskrivelse af de fremgangsmåder, vi benytter ved bestemmelsen. Endvidere bringes resultaterne af nogle undersøgelser, som er gennemført for at belyse nogle af de problemer, som energibestemmelsen er behæftet med. På baggrund heraf diskuteres den kalorimetriske energibestemmelses fremtidsmuligheder.

Metodebeskrivelse

Forbehandling af prøver

En forudsætning for en præcis energibestemmelse er en meget omhyggelig prøveudtagning og en sådan behandling af prøverne, at tab under forberedelse til analyse bliver undgået. Vi benytter her følgende fremgangsmåde, som vi mener kommer nær dette ideal:

Af grønt- eller ensilageprøver, der er findelt maskinelt med en snitlængde på ca. 2 cm, udtages efter grundig sammenblanding en prøve på ca. 1

kg, der straks fryses ved -25°C . Prøver af roer o.l. findeles i frisk tilstand på en hurtighakker på skånsom måde før prøveudtagning til nedfrysning. Gødningsprøver (fra får) blandes i frossen tilstand på en røremaskine. En portion herfra findeles, stadigvæk i frossen tilstand, på en kødhakker og fryses herefter straks igen.

De udtagne repræsentative, frosne prøver behandles forskelligt inden prøveudtagning til energibestemmelse. Grønt- eller ensilageprøver findeles uden optøning på en lynhakker og umiddelbart derefter blandes prøven i røremaskine, og der udvejes prøver til analyse. Fra frosne gødningsprøver udtages analyseprøver efter behandling i røremaskine. Frosne roep prøver og andet fugtigt, frossen materiale løsnes først fra »klump-tilstand« med slag med en gummihammer, hvorefter prøven forsigtig behandles på hurtighakker, inden materialet blandes i røremaskinen og analyseprøven udtages.

Generelt om prøveudvejning

Af de stadigvæk let frosne materialer udvejes analyseprøverne i pergamynkapsler, der afbrændes sammen med prøven. Ved forbrænding af friske prøver er det ofte nødvendigt at tilsætte et antændelsesmiddel – primer – for at opnå så høj forbrændingstemperatur, at der opnås fuldstændig forbrænding. Vi har prøvet forskellige stoffer, hvoraf den mest velegnede primer har vist sig at være polyethylen (0,05 mm tykke standardposer med ca. 46.200 KJ/g). Energiindholdet i primer, både pergamynkapsler og polyethylenposer kontrolleres jævnlige. Fordelen ved brug af kapslen består i, at tørt materiale med over 40 pct. tørstof (der kan afbrændes uden brug af primer) bedre kan holdes sammen i forbrændingsdiglen og dermed også sikres fuldstændig forbrænding. Ved prøver mellem 35 og 40 pct. tørstof fungerer kapslerne tillige som den nødvendige mængde primer, for at forbrændingen kan lykkes. Pergamynkapslens vægt er ca. 0,280 g, energi 16.200 KJ/g. Kapslens fortrin ved afbrænding af fugtige prøver, hvor der yderligere må tilsættes polyethylen for at opnå forbrænding, ligger i, at prøverne forhindres i at klæbe til diglen. Når prøverne indeholder mellem 20 og 35 pct. tørstof, klippes den forbrændingen nødvendige mængde polyethylen i strimler og tilsættes prøven før kapslen lukkes om prøven. Under 20 pct. tørstof i prøven bliver den nødvendige mængde primer, der må tilsættes, så stor, at prøven med fordel kan udvejes direkte i en

til primermængden svarende tilklippet polyethylenpose.

Til brændværdibestemmelse udvejes en stofmængde svarende til 0,5–1,5 g tørstof. Mængden afhænger både af materialets struktur og tørstofindhold. Med et stigende tørstofindhold i grøntprøver, forårsaget af afgrødens tiltagende alder eller ved fortørring, øges vanskelighederne med findeling af prøven til analyse. Desto grovere analysematerialet er, desto mindre mængde stof kan der presses i diglen. Med aftagende tørstofindhold i prøven må prøvemængden ofte reduceres for at undgå, at prøvemassen bliver for hårdt pakket sammen. Er stofmængden med et lavt tørstofindhold for kompakt, kan det blive årsag til en ufuldstændig forbrænding.

Prøverne udvejes altså altid i frisk tilstand. Fugtige materialer, der tåler tørring uden energitab, tørres ved 80°C i kort tid, ca. 1 time, hvorefter prøverne kan forbrændes uden brug af primer, hvilket giver en mere sikker energibestemmelse. Nogle materialer tåler ikke tørring og må derfor forbrændes uden tørring.

Apparatur

Til bestemmelse af brændværdi bruger vi et Leco AC 300 isotermisk elektronisk kalorimeter. Kalorimetret består af en operationsenhed til håndte-

ring af afbrændingsbomberne samt et måle- og beregningsudstyr. Printereren angiver resultaterne direkte i MJ/kg indvejet stof. Med to kar og fire bomber kan otte enkeltbestemmelser gennemføres i en time. Kalorimetret kan operere med tre karsystemer i alt, hvormed analysekapaciteten kan øges.

Forud for analyseringen bliver bomberne kalibreret med benzoesyre med kendt brændværdi. Kalibreringsfaktoren for hver bombe lagres i processoren, som derefter automatisk holder rede på kalibreringsværdierne.

Gennem skruelåget på den trykfaste bombe er ført to isolerede poler og ved hjælp af ventiler, lukbare kanaler til gastilledning og -afledning. I bomben er den ene pol forsynet med en ring, hvori diglen med analysematerialet anbringes. Polerne forbindes med en tændtråd således, at tråden rører analysematerialet. Tændtrådens rigtige placering kontrolleres af en enhed på fyldestationen, inden bomben lukkes. Bomben fyldes nu med ilt ved 30 atm. og anbringes i holdere på karrets topdel. De nødvendige prøvedata, g indvejet prøve og primer, indtastes i microprocessoren, og startknappen aktiveres. Nu overtager microprocessoren styringen af analysens gennemførelse. Automatikken styrer bombens nedsænkning i karret og påfyldningen af den præcise

Table 1. Tørstof- og energiindhold i forskellige prøvematerialer efter forskellige tørringsbetingelser.

a. Pct. tørstof b. MJ/kg frisk materiale

DM and energy value in different materials dried in different time at different temperatures.

a. % DM b. MJ/kg fresh material

Temp. °C		80		100		Fryse- tørring Freeze drying
		Tid, t		4	27	
<i>Time, hr</i>		4	20	4	27	
Græs	a	17,29	17,09	16,61	16,45	17,25
Grass	b	2,952	2,962	2,946	2,916	2,974
Kløver	a	18,61	17,70	16,95	16,97	18,20
Clover	b	3,178	3,130	3,099	3,127	3,138
Bederoer	a	18,87	18,19	17,76	17,74	18,47
Fodderbeets	b	2,854	2,856	2,845	2,847	2,817
Kålroer	a	10,48	10,61	9,68	9,57	–
Swedes	b	1,660	1,619	1,603	1,601	–
Gødning,	a	43,45	42,63	41,89	41,13	43,37
får	b	8,662	8,553	8,538	8,367	8,618
Fæces, sheep						

mængde vand. Efter opnåelsen af temperaturlige-vægten afbrændes prøven. Analysen afsluttes med udskrivning af resultatet. Karret tømmes for vand, og bomben løftes op af karret. Herefter tømmes bomben manuelt for gas og gøres klar til næste prøve.

Resultater

Der er udført et ret omfattende arbejde med henblik på at belyse metodernes rigtighed og reproducerbarhed. For at opnå et sikkert sammenligningsgrundlag er der i de fleste tilfælde anvendt fem fællesbestemmelser pr. prøve.

I tabel 1 er vist resultater fra en undersøgelse, hvor forskelligt frisk materiale blev udvejet i pergamynkapsler og afbrændt efter forskellig tør-ringstid og -temperatur.

Energiindholdet (b) i prøver fra foder viser kun en faldende tendens ved lang tørningstid og høj temperatur. I prøver fra gødning (fra får) sker der derimod et tydeligt energitab under tørringen. Tørstofindholdet i fåregødning er så højt, at prøverne – med få undtagelser – kan afbrændes direkte. Til sammenligning med ovntørring er også vist resultaterne efter frysetørring.

I tabel 2 er vist resultater for en forsøgsserie, hvor energibestemmelse i friske prøver tilsat pri-

mer blev sammenlignet med energibestemmelse efter henholdsvis 1 og 4 timers tørring ved 80°C.

Som det ses, tåler ensilage og fåregødning ingen tørring, men skal afbrændes frisk med tilsætning af den nødvendige mængde primer. Derimod kan almindelige grøntprøver afbrændes efter en kortvarig tørring uden brug af primer. Det bemærkes, at for disse prøver er analyseresultaterne praktisk taget ens for de to metoder, hvilket indebærer, at systematiske fejl er meget små.

Ved tidligere undersøgelser er det fundet, at der ved formaling af tørrede prøver kan ske et stoftab, og at det især er protein, der tabes (6). Dette er bekræftet fra anden side (1, 2). Det er derfor også rimeligt at antage, at materialets energikoncentration vil blive reduceret ved formaling, da protein har et højt energiindhold.

Resultater fra en undersøgelse over formalin-gens indflydelse af tørrede prøver på energiindholdet fra forskellig plantemateriale er vist i tabel 3. Energiindholdet er her foretaget på frisk materiale tilsat primer og efter 1 times tørring sammenlignet med energibestemmelse i prøver efter tørring (18 t, v. 80°C) og formaling på laboratoriemøller af fabrikaterne Christy og Tecator.

Som det fremgår af tabellen, kan der ske væsentlige energitab under formalingen af tørrede prøver. Disse tabstørrelser vil også være afhæn-

Tabel 2. Energiindhold i prøver afbrændt frisk tilsat primer og efter 1 og 4 timers tørring.
Energycontent in samples combusted fresh added primer and after a short period of drying.

Materiale <i>Material</i>	n	Pct. tørstof % <i>DM</i>	MJ/kg frisk materiale, gns. <i>MJ/kg fresh material, average</i>		
			tilsat primer added <i>primer</i>	efter tørring <i>after drying</i>	
				1 time <i>1 hour</i>	4 timer <i>4 hours</i>
Græs og kløver <i>Grass and clover</i>	6	21,96	4,204	4,226	4,227
Græs og kløver <i>Grass and clover</i>	19	21,11	3,920	-	3,901
Bederøer <i>Fodderbeets</i>	4	11,37	1,817	1,811	1,801
Ensilage <i>Silage</i>	12	24,01	4,579	4,430	4,236*
Gødning, får <i>Faeces, sheep</i>	3	37,90	7,521	7,467	7,423

* 12 timer *12 hours*

Table 3. Energiindhold (MJ/kg tørstof) i prøver bestemt i frisk materiale tilsat primer (a) og efter 1 times tørring (b) og i tørret materiale efter formaling på Christy (c) og Tecator mølle (d) samt de procentiske forskelle a-b, a-c og a-d. *Energycontent (MJ/kg DM) in samples determined in fresh material added primer (a) and after 1 hour drying (b) and after drying and milling on Christy (c) and Tecator mill (d) and the percentage difference a-b, a-c and a-d.*

Prøve Sample	Pct. tørstof % DM	Frisk Fresh		Formalet Milled		Forskel mellem frisk og Difference between fresh and		
		tilsat primer a added primer	tørret 1 t. b dried 1 hr.	Chri- sty c Chri- sty	Teca- tor d Teca- tor	tør- ret a-b dried	Chri- sty a-c Chri- sty	Teca- tor a-d Teca- tor
<i>Græs Grass</i>								
1	12,68	18,557	18,510	18,178	18,417	0,25	2,04	0,75
2	13,50	18,119	18,126	18,007	18,032	-0,04	0,62	0,48
3	18,34	18,173	18,370	17,860	17,994	-1,08	1,72	0,99
<i>Kløver Clover</i>								
4	11,53	19,046	18,942	18,504	18,413	0,55	2,85	3,32
5	12,44	18,384	18,441	17,934	18,064	-0,31	2,45	1,74
<i>Helsæd Whole crop</i>								
6	28,57	17,308	17,308	16,788	17,046	0,00	3,00	1,51
<i>Bederoer Fodderbeets</i>								
7	18,33	14,678	14,642	14,327	14,567	0,25	2,39	0,76
8	15,88	14,574	14,484	14,435	14,481	0,62	0,95	0,64
<i>Kålroer Swedes</i>								
9	9,97	16,108	16,112	15,924	16,086	-0,02	1,14	0,14
Gennemsnit Average		17,217	17,215	16,884	17,011	0,01	1,93	1,20

gige af den til formalingen af tørrede prøver anvendte mølletype.

Den beskrevne metode er tilfredsstillende, idet reproducerbarheden er lige så god som ved sædvanlig tørstofbestemmelse, når afbrændingen kan ske uden brug af primer. I nedenstående oversigt er anført resultater fra dobbeltbestemmelser, hvor spredningen (s) på en enkeltbestemmelse er beregnet i pct.:

	n	s (pct.)
Prøver + kapsel	131	0,68
Prøver + kapsel + polyethylen	76	1,50
Total	207	1,06

Som det fremgår af tallene, fordobles spredningen på enkeltbestemmelsen i de tilfælde, hvor anvendelse af polyethylen som primer er nødvendig.

Ved afbrænding af friske prøver med et tørstofindhold mellem 10–20 pct., udgør energimængden i den tilsatte primer omkring 80 pct. af den totale energimængde. Med stigende tørstofindhold i den friske prøve (20–35 pct.) er primerens andel af den totale energimængde jævnt aftagende til 30 pct. Pergamynkapslens energiindhold udgør ved afbrænding af friske prøver med over 20 pct. tørstof mellem 20–25 pct. af den totale energimængde.

Konklusion

I modsætning til indholdet af tørstof og organisk stof er energiindholdet en præcist defineret egenskab hos et foder. Den stokastiske fejl ved kalorimetrisk energibestemmelse er af samme størrelsesorden som den stokastiske fejl ved tørstofbestemmelsen, når forbrænding kan ske uden brug

af primer. Må der tilsættes primer, bliver fejlen noget større. De systematiske fejl ved energibestemmelsen synes at være helt ubetydelige. Hertil kommer, at et foders energiindhold er et langt mere rationelt grundlag for bestemmelse af fodrets værdi end tørstofindholdet.

Da kalorimetrisk energibestemmelse ved hjælp af et elektronisk kalorimeter er en relativt enkel analysemetode, bør analysen derfor have en langt mere fremtrædende plads i forskningen, end det hidtil har været tilfældet.

Især ved ensileringsforsøg og fordøjelighedsforsøg er energibestemmelsens fordele iøjnefaldende, men principielt burde energibestemmelsen helt afløse bestemmelsen af tørstof og organisk stof som grundlag for vurdering af udbytte og tab i hvert fald i den grundlæggende forskning.

Litteratur

1. *Anonym* 1961. Research Techniques in use at the Grassland Research Institute, Hurley. Bulletin 45, part VI, chapter 21.
2. *Bailey, P. H.; Hughes, M. & Mc. Donald, A. N. C.* 1957. Differential loss of dry matter in the laboratory grinding of herbage samples. J. Brit. Grassl. Soc. 12, 157-165.
3. *Pedersen, E. J. Nørgaard* 1961. Om aske- og sandbestemmelse i roetop. Tidsskr. Planteavl 65, 435-458.
4. *Pedersen, E. J. Nørgaard* 1975. Bestemmelse af ensileringsstab. Tidsskr. Planteavl 79, 561-608.
5. *Pedersen, E. J. Nørgaard, & Witt, N.* 1972. Investigations into calorimetry II. Acta Agr. Scand. 22, 167-168.
6. *Witt, N., & Pedersen, E. J. Nørgaard* 1975. Sammenligning af råproteinbestemmelse udført i friske, tørrede samt tørrede og formalede prøver af græsmarksafgrøder. Tidsskr. Planteavl 80, 188.

Manuskript modtaget den 10. februar 1989.