

M E D E D E L I N G 401

BROEIBESTRIJDING MET CHEMISCHE MIDDELEN IN VOORDROOGKUIL,
IN VERS- EN IN VOORGEDROOGD GRAS

Ir. S. Schukking

en

A.G. Hengeveld

Instituut voor Bewaring en Verwerking van Landbouwprodukten - IBVL
Bornsesteeg 59 - tel. 08370-19043 - Wageningen.

augustus 1972

INLEIDING

Als inkuilmethode heeft het voordrogen een aantal aantrekkelijke kanten. Een nadeel van de voordroogmethode, dat het geconserveerde produkt aan de lucht maar beperkt houdbaar is, omdat er dan in vele gevallen als gevolg van het ter ontwikkeling komen van diverse aërobe mikroörganismen, broei optreedt. In de praktijk leidt deze broei tot een waardevermindering van het kuilvoer, omdat aldus een deel van het voer verloren gaat en de smakelijkheid ervan terugloopt en soms zover dat vervoeding niet meer mogelijk is.

In 1966 werd door het IBVL begonnen met het onderzoek naar de factoren; die een rol spelen bij het optreden van broei in voordroogkuil, terwijl tevens werd nagegaan in hoeverre broei kon worden voorkomen of bestreden. Dit laatste aspekt van het broeionderzoek is op twee wijzen benaderd, n.l. het voorkomen of bestrijden van broei middels praktische maatregelen die bij de bewaring en tijdens de vervoeding worden genomen (mededeling 351) en broeipreventie m.b.v. chemische middelen. Dit laatste onderzoek dat in 1969 begon, betrof aanvankelijk alleen voordroogkuil, maar werd later uitgebreid naar vers- en voorgedroogd gras, omdat zich hier ook identieke problemen kunnen voordoen. Het verslag betreft alleen de proeven op laboratoriumschaal. De proeven op semi-praktijk- en praktijkschaal zullen in een latere mededeling worden verslagen.

UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

Bij de broeibestrijding in voordroogkuil werd bij de proeven steeds uitgegaan van een doorgaans broeigevoelige voordroogkuil, waarvan dan diverse middelen werden toegevoegd en waarin vervolgens het temperatuurverloop werd geregistreerd.

Voor dit doel is gebruik gemaakt van geïsoleerde plastic bakken, waarin het temperatuurverloop van een hoeveelheid voordroogkuil, al dan niet behandeld en later ook van vers- en voorgedroogd gras, kon worden nagegaan. Deze methode is uitvoerig beschreven in Mededeling 379 van het IBVL.

Aanvankelijk was voor het onderhavige onderzoek maar een klein aantal bakken beschikbaar zodat het aantal objecten per proef beperkt was. Er zijn derhalve een heel aantal proeven na elkaar genomen, met als gevolg dat de voordroogkuilen die hierbij werden gebruikt, nogal eens van verschillende herkomst waren, n.l. kuilen die toevallig op één der proefboerderijen beschikbaar waren. Voor proeven in de zomer van 1969 zijn twee partijen kuilvoer met resp. 42 en 53 % droge-stof, afkomstig van de C.R. Walboerhoeve in balen geperst en op Droevendaal opnieuw ingekuild en wel onder alleen plastic, zodat op elk gewenst ogenblik kuilvoer beschikbaar was.

Afhankelijk van het aantal aan te leggen objecten, werd een bepaalde hoeveelheid materiaal (voordroogsilage, vers gras of voorgedroogd gras) intensief gemengd. Vervolgens werd per object (dus per geïsoleerde bak) een hoeveelheid afgewogen overeenkomend met ca. 1800 gram droge-stof, waaraan het te testen middel werd toegevoegd.

Na het afwegen en toevoegen werden de porties eerst in plastic zakken gedurende een bepaalde tijd in een cel van 20°C bewaard. Zodra het materiaal een temperatuur van 20°C had verkregen werd het in de testbakken gedaan, die ook in deze cel stonden opgesteld.

Bij deze proeven zijn chemische middelen in gasvorm, in poedervorm en als vloeistof toegevoegd. Achtereenvolgens zal in het kort worden omschreven hoe de middelen in deze drie verschillende vormen zijn toegevoegd.

H e t t o e v o e g e n v a n g a s (SO₂)

Alvorens het gas toe te voegen, werden de plastic zakken met de afgewogen hoeveelheid materiaal dichtgeseald, waarna d.m.v. een waterstraalpompe de lucht uit de zakken werd gezogen tot een onderdruk werd bereikt van ca. 10 cm kwik. De waterstraalpompe was hiervoor aangesloten op een ventiel dat van tevoren in het midden van de plastic zak was aangebracht. Vervolgens werd een hoeveelheid gas door het ventiel naar binnen geleid.

Om een juiste hoeveelheid gas te kunnen doseren werd gebruik gemaakt van een tweetal glazen flessen inh. ca. 10 liter, welke d.m.v. een rubberslang als communiserende vaten met elkaar waren verbonden. Fles nr. I was aan de bovenkant verbonden met de gascylinder (bij deze proef werd SO_2 -gas toegevoegd). Deze fles was verder gevuld met ca. 3 liter water, waarop een laag glycerine van ca. 1.5 cm. Door het water van fles I na fles II te doen lopen werd het gas dus aangezogen, waarbij de laag glycerine een reactie tussen water en SO_2 -gas voorkwam. Op de buitenkant van fles I was een liter-verdeling aangebracht, zodat het volume van de aangezogen hoeveelheid gas kon worden afgelezen. Het gas werd steeds eerder atmosferische druk afgemeten. De afgemeten hoeveelheid gas werd vervolgens, door de bovenkant van fles I aan te sluiten op het ventiel in de plastic zak en het water van fles II naar fles I te laten lopen, overgeheveld naar het materiaal in de plastic zak.

Het toevoegen van vloeibare middelen en van middelen in vaste vorm:

Bij het doseren hiervan werd als volgt te werkgegaan. De afgewogen hoeveelheid materiaal werd in een aantal porties op een oppervlakte van ca. 0.5 m^2 uitgespreid. Per laag werd een evenredig deel van het middel aan het materiaal toegevoegd. Bij de poedervormige middelen gebeurde dat met een stroibusje (soort zoutstrooien) terwijl bij de vloeibare middelen gebruik werd gemaakt van een bloemenspuit. Bij een enkele proef is het middel in vaste vorm eerst opgelost in water en daarna d.m.v. de verstuiver laagsgewijs aan het materiaal toegevoegd.

BROEIBESTRIJDING MET CHEMISCHE MIDDELEN, TOEGEVOEGD AAN VOORDROOGKUIL

In het volgende zal de invloed van een aantal chemische middelen, op de warmteontwikkeling van voordroogkuil per middel of per groep van middelen nader worden besproken.

Z w a v e l d i o x y d e (SO_2)

Aanvankelijk werd van de veronderstelling uitgegaan dat middelen in gasvorm zich, zowel op kleine schaal als ook in praktijkkuilen afgedekt met plastic, beter door het materiaal zouden laten verdelen dan vloeibare- of vaste middelen. De keus viel daarom in eerste instantie op het desinfectiemiddel zwaveldioxyde.

Gestart werd met een oriënterend proefje bestaande uit een controle- en een behandeld objekt. Aan dit laatste objekt (ca. 1200 gram droge-stof) werd een overmaat aan gas toegevoegd n.l.: ca. 20 liter SO_2 . Bij deze hoeveelheid gas begon de zak licht op te bollen, hetgeen echter spoedig weer terugliep, zodat de indruk werd verkregen, dat het gas deels door de voordroogkuil werd geadsorbeerd.

Tijdens het vullen van de testbakken bleek echter toch nog zoveel vrij SO_2 -gas in de zak aanwezig te zijn, dat met het oog op andere proeven die eveneens in deze ruimte stonden, het vullen van de testbakken buiten de cel bij een aanzienlijk lagere temperatuur plaatsvond. Vandaar ook dat de aanvangstemperatuur bij deze proef lager is dan 20°C .

Uit figuur 1, proef 1 blijkt wel dat deze overmaat aan SO_2 -gas de activiteit van mikroörganismen volledig heeft stilgelegd.

Zowel van het behandelde als van het onbehandelde materiaal is voor het vullen van de testbakken een monster genomen waarin de pH werd bepaald. De pH van het onbehandelde materiaal bedroeg 5.0, terwijl die na de behandeling uit SO_2 -gas tot 2.6 bleek te zijn gedaald.

Na 3 weken is het behandelde materiaal, waarvan van de temperatuur nog steeds 20°C was, uit de bak verwijderd en nogmaals bemonsterd. De pH van dit monster bedroeg toen 3.6.

Bij een eventuele praktische toepassing van SO_2 -gas voor dit doel zou een dergelijke dosering echter veel te hoog zijn.

Bij een tweede proef werden daarom veel lagere doses gekozen n.l.: 0.5; 1.0 en 1.5 liter SO_2 -gas. Deze hoeveelheden zijn toegevoegd aan porties van 4 kg broeigevoelige voordroogkuil met een droge-stofgehalte van 43 %. Alvorens de testbakken met dit materiaal te vullen zijn deze objekten wederom bemonsterd voor een pH-bepaling. Bij de laagste en de hoogste SO_2 -dosering zijn hierbij monsters genomen van de gehele partij en van de beide uiteinden en het midden van de zakken afzonderlijk.

Tabel 1 geeft hiervan een overzicht.

Tabel 1 - pH in de met SO₂ behandelde voordroogkuil (proef 2)

Objekt	Plaats van de monstername	pH
Blanko	gehele partij	5.6
0.5 lt. SO ₂ -gas	gehele partij	5.6
"	uiteinden van de partij	5.5
"	midden van de partij	5.5
1.5 lt. SO ₂ -gas	gehele partij	5.4
3.0 lt. SO ₂ -gas	gehele partij	5.2
"	uiteinden van de partij	5.6
"	midden van de partij	5.1

Alleen bij de hoogste dosering zien we een geringe pH-daling, waarbij bovendien de ongelijkmatigheid van de verdeling opvalt. Op de plaats waar het SO₂-gas werd binnengeleid, n.l. in het midden, is de pH duidelijk het laagst. Bij de laagste dosering is de hoeveelheid kennelijk te gering om verschillen te krijgen. In figuur 1, proef 2 zijn de opwarmingscurves van deze vier objecten weergegeven, waaruit blijkt, dat zelfs niet 3 liter gas toegevoegd aan deze 4 kg voordroogkuil geen enkel effect wordt verkregen.

In een derde proef, bestaande uit drie objecten, is getracht een betere verdeling te realiseren. Per object werd voor deze proef 4.8 kg voordroogkuil gebruikt met een droge-stofgehalte van 37 %.

Alvorens het SO₂-gas te doseren is zowel aan het blanco object als aan beide te behandelen objecten eerst 10 liter stikstof toegevoegd. Hierna is resp. 0.5 en 1.5 lt. SO₂-gas gedoseerd.

Evenals bij de voorgaande proef zijn ook nu op verschillende plaatsen in de behandelde partijen monsters genomen voor bepaling van de pH.

Voor een overzicht hiervan zie tabel 2.

Tabel 2 - pH in de maat SO₂ behandelde voordroogkuil (proef 3)

Objekt	Plaats van de monstername	pH
Blanko + 10 lt. N	gehele partij	4.8
10 lt. N + 0.5 lt. SO ₂	gehele partij	4.8
"	uiteinden van de partij	4.7
"	midden van de partij	4.8
10 lt. N + 1.5 lt. SO ₂	gehele partij	4.8
"	uiteinden van de partij	4.8
"	midde van de partij	4.5

Evenals bij de voorgaande proef zien we, tot een dosering van 1.5 lt. SO₂-gas, gem. pH daling van de partij. Ondanks de toegevoegde 10 lt. stikstof, blijkt dat de verdeling bij een dosering van 1.5 lt. SO₂-gas toch nog onregelmatig is. In het midden van deze partij is de pH n.l. weer wat lager, zodat hier kennelijk reeds het grootste gedeelte van de overigens kleine hoeveelheid gas aan het materiaal werd gebonden. Uit de opwarmingscurves van deze proef (zie figuur 1 proef 3) blijkt dat bij deze hoeveelheden SO₂ de broei niet wordt geremd.

In een vierde en tevens laatste proef werd de dosering verhoogd tot resp. 5 en 10 lt. SO₂-gas. Deze hoeveelheden zijn toegevoegd aan 3.1 kg voordroogkuil met een droge-stofgehalte van 50 %. Teneinde in beide gevallen dezelfde hoeveelheid gas te doseren werd bij de laagste dosering SO₂-gas tevens 5 lt. stikstof toegevoegd.

Er zijn bij deze proef geen monsters genomen voor bepaling van pH. In figuur 1 proef 4 wordt van de drie objecten een overzicht gegeven van de opwarmingscurves.

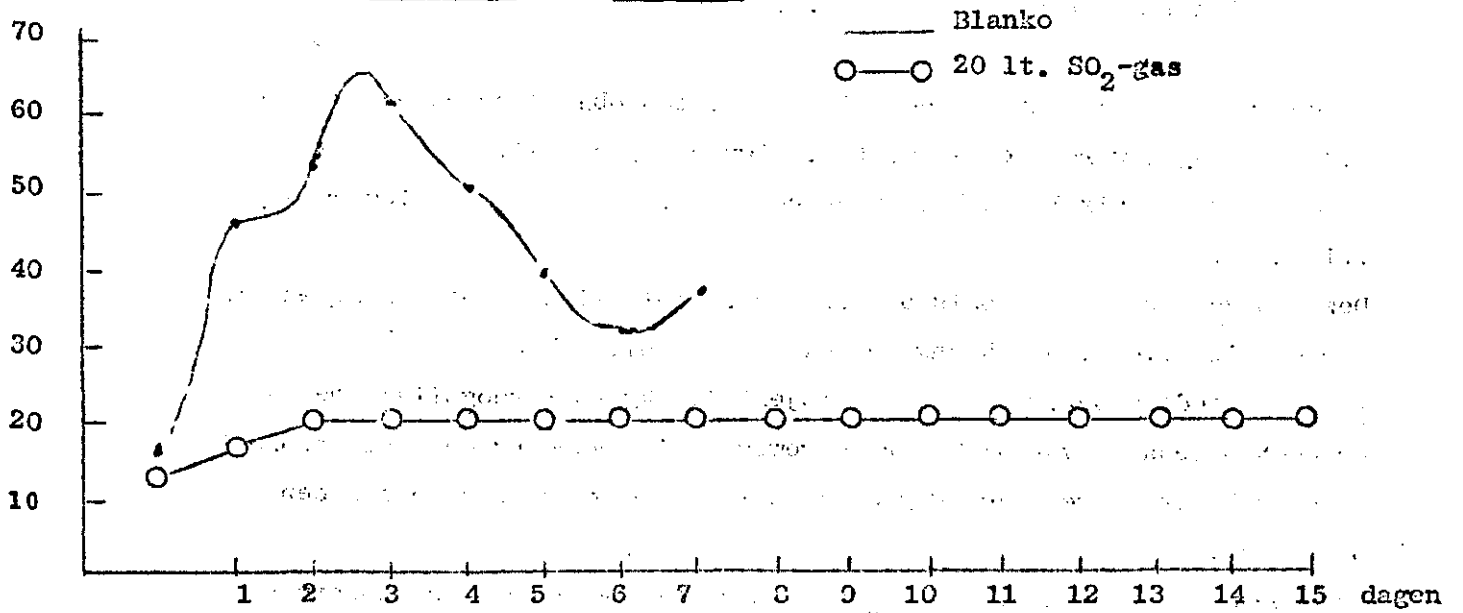
Met 10 lt. SO₂-gas werd de opwarming wel duidelijk afgeremd. Wel valt het op dat in het begin toch nog een temperatuurstijging plaatsvindt van 20 naar 32^oC, terwijl het materiaal daarna, zei het op een lager niveau, toch nog licht blijft broeien. Een toevoeging van 5 lt. SO₂ geeft slechts een gering effect.

De resultaten met zwaveldioxyde waren o.i. van dien aard dat alleen bij hoge doseringen misschien goede resultaten konden worden verwacht. Bovendien zal ook een goede verdeling van dit gas door het te behandelen materiaal moeilijk te realiseren zijn. Op grond van deze bezwaren werd besloten voorlopig met het toevoegen van SO₂-gas te stoppen.

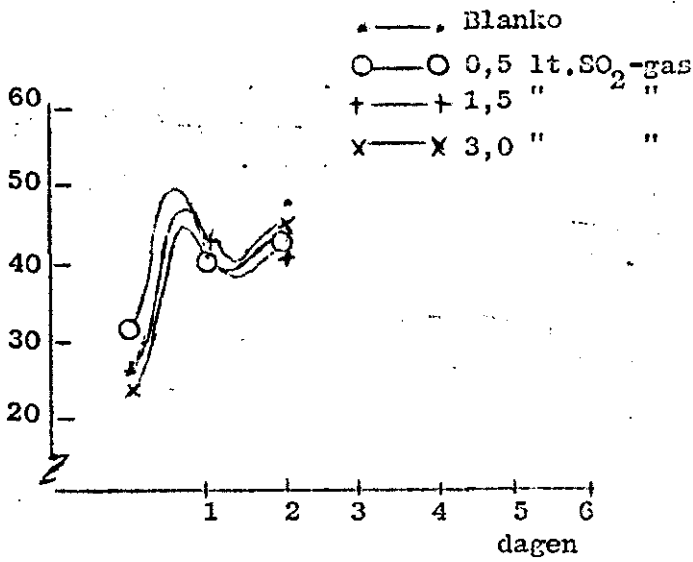
Temperatuur °C.

FIGUUR 1.

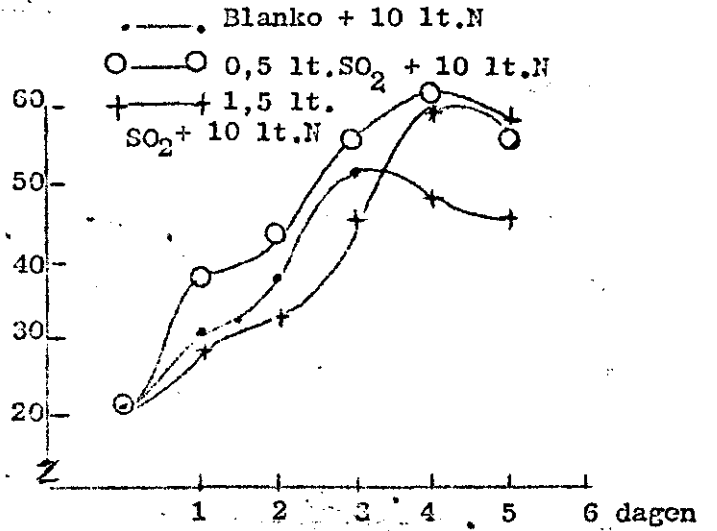
Proef 1.



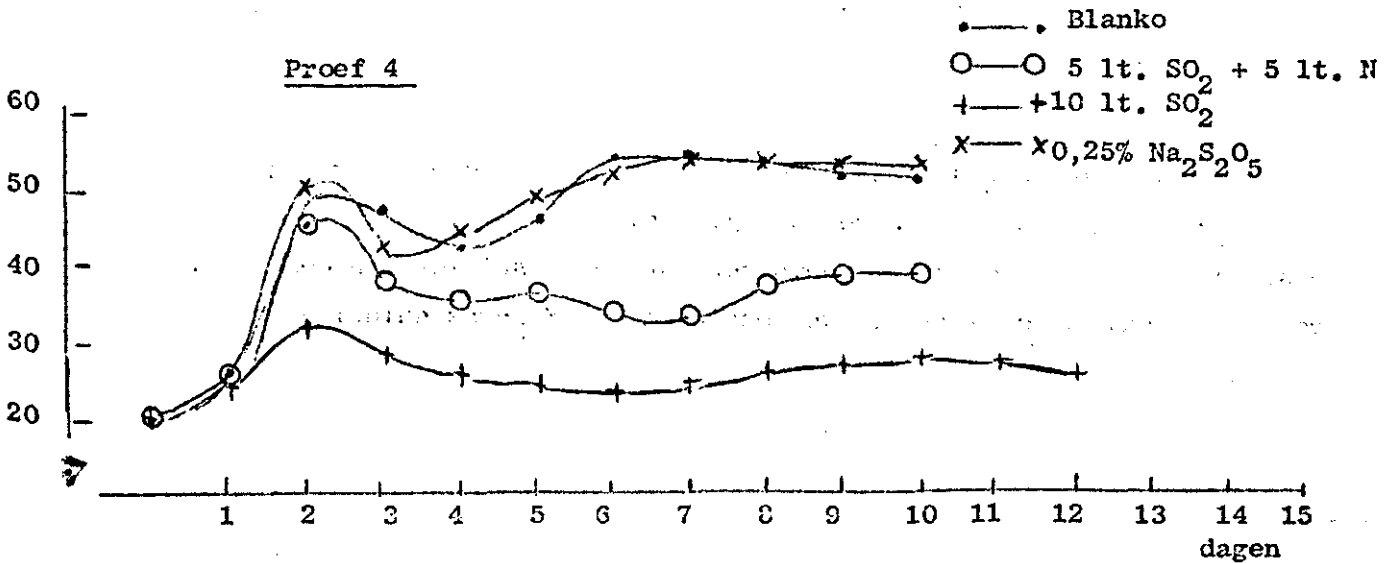
PROEF 2



Proef 3.



Proef 4



Natriummetabisulfiët ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)

In de laatste proef met SO_2 -gas is tevens een objekt opgenomen waaraan 0.25 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ werd toegevoegd (zie figuur 1 proef 4).

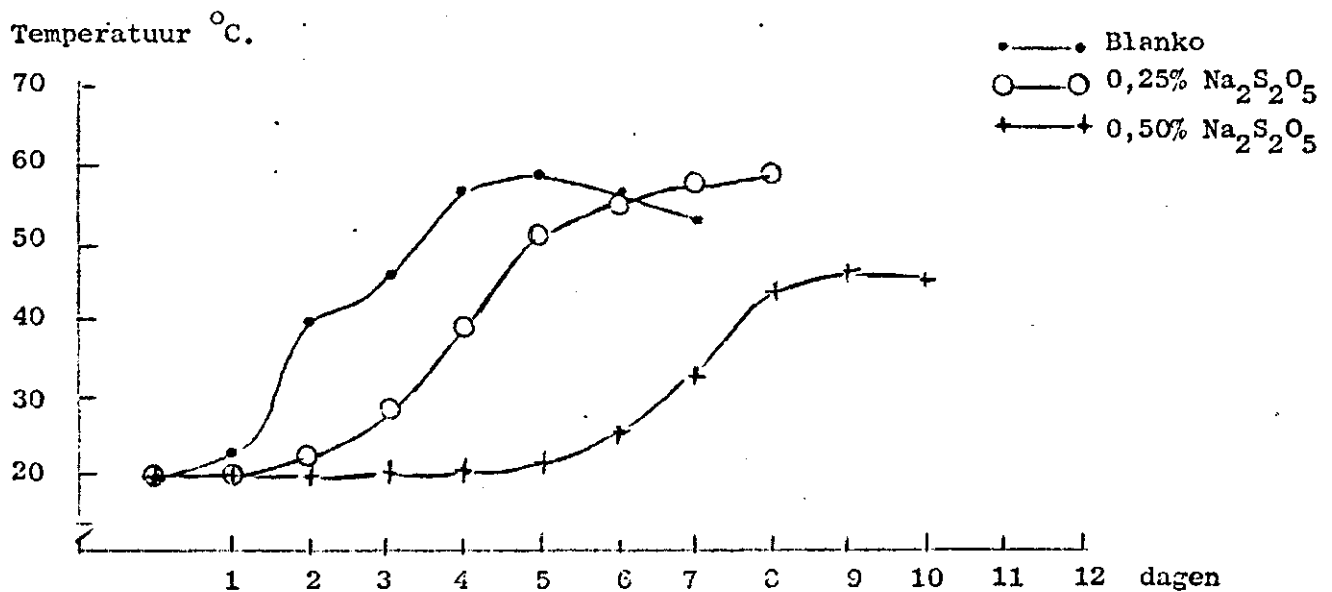
De werking van bisulfiët berust op het feit, dat er bij ontleding SO_2 vrij komt.

Deze toevoeging heeft zoals uit de figuur wel blijkt echter gem. enkele verbetering t.o.v. het blanco objekt tot gevolg gehad.

In een tweede proef, waarbij per objekt 4.8 kg voordroogsilage met een droge-stofgehalte van 37 % werd afgewogen, is eveneens een half procent metabisulfiët toegevoegd. Figuur 2 geeft van deze drie objecten een overzicht.

Met een dosering van 0.25 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ wordt bij deze proef de opwarming nauwelijks afgeremd.

FIGUUR 2.



Een verhoging van de dosering tot een half procent had een vertraging van de opwarming van 4 á 5 dagen tot gevolg.

Opvallend was, dat tijdens het toevoegen van het bisulfiët aan deze niet erg ver voorgedroogde kuil vrijwel onmiddellijk SO_2 -gas duidelijk waarneembaar was.

Het resultaat van deze laatste proef was o.i. zodanig, dat dit middel nogmaals in een aantal proeven gelijktijdig met andere middelen is getest. De resultaten hiervan zullen gelijktijdig met deze andere middelen worden besproken.

S o r b i n e z u u r e n A s c o r b i n e z u u r

Sorbinezuur werd in een tweetal proeven getest en ascorbinezuur (vit.C) slechts in één proef. Beide zuren zijn in poedervorm toegevoegd. Vooral ascorbinezuur is slecht strooibaar en daardoor moeilijk te oordelen. In een eerste proef werd naast een onbehandeld object, één object aangelegd met een toevoeging van 1 % sorbinezuur en verder één object met nogmaals bisulfiet en wel 1 %. Voor deze proef werd voordroogsilage gebruikt met een droge-stofgehalte van ca. 50 %. Per object werd hiervan 3.1 kg afgewogen. De opwarmingscurves zijn weergegeven in figuur 3 proef 1.

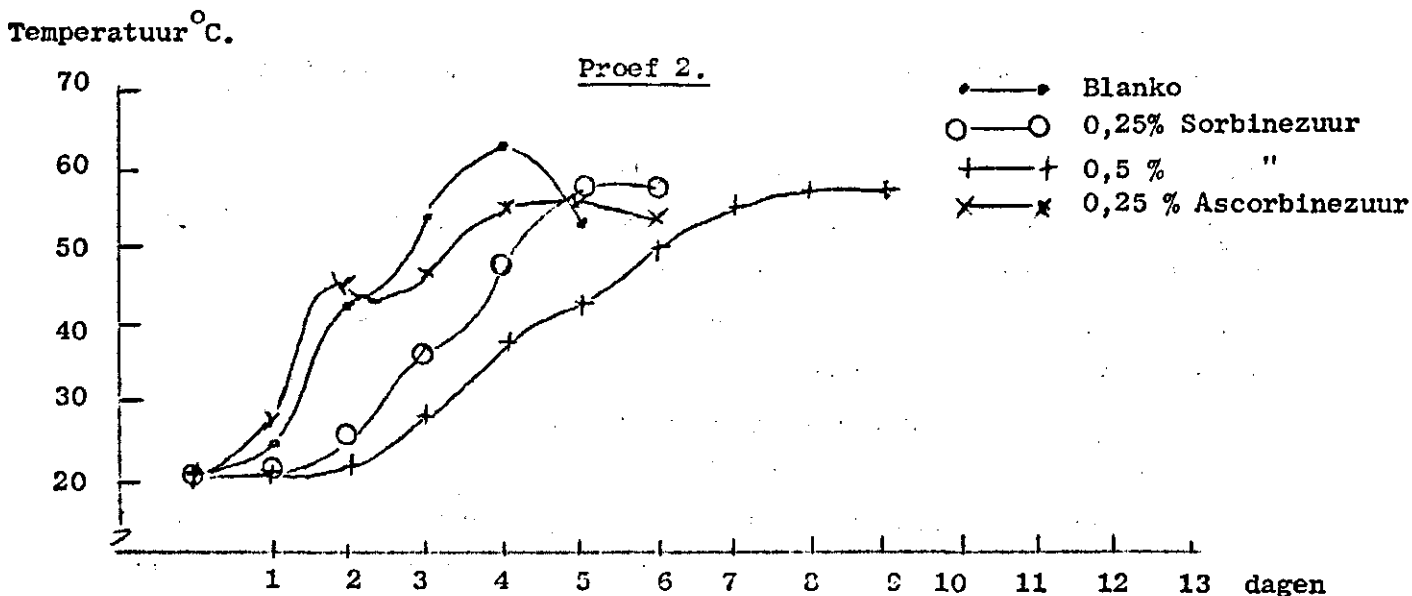
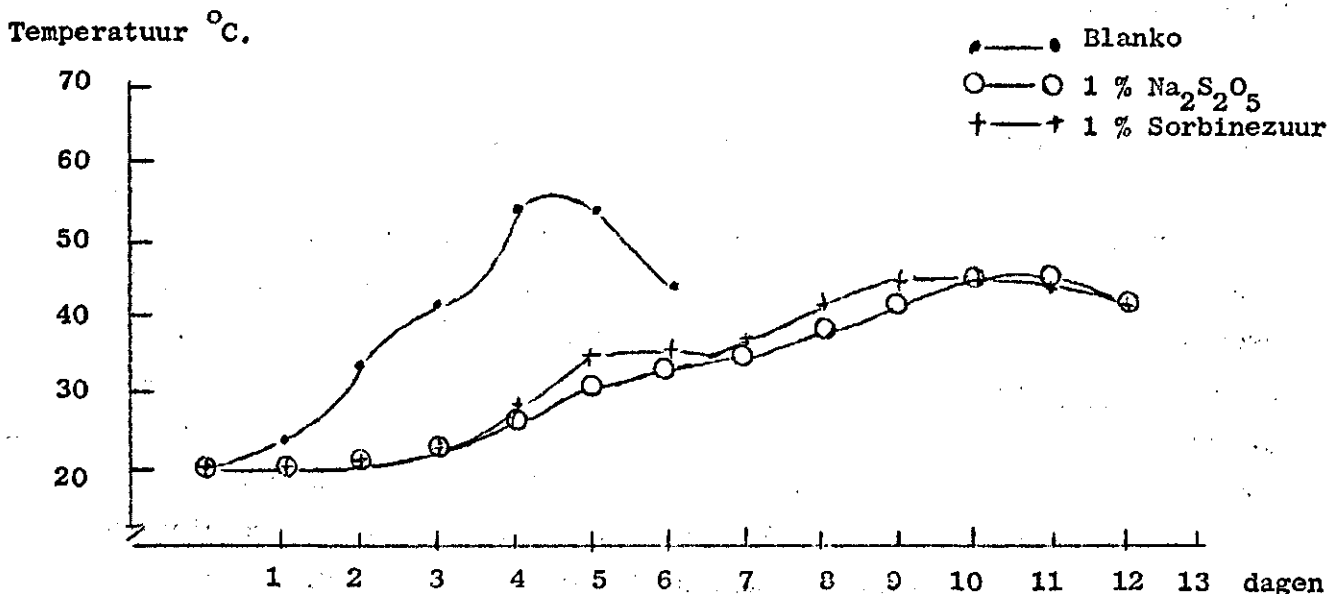
Het effect van beide middelen op de groei is nagenoeg gelijk en bepaald niet groot.

Speciaal het effect van 1 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ valt, gezien het effect van $\frac{1}{2}$ % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ in de voorgaande proef, wat tegen. Het is echter mogelijk dat bisulfiet toegevoegd aan natter materiaal beter werkt, dan wanneer het aan vrij ver voorgedroogd materiaal wordt toegevoegd. De SO_2 -ontwikkeling zou in het laatste geval wel eens veel trager kunnen zijn.

Bij de tweede proef is voordroogsilage gebruikt met een lager droge-stofgehalte n.l. ca. 37 %. Per object werd hiervan 4.0 kg gebruikt. De doseringen zijn laag gehouden, ervan uitgaande dat hogere doseringen (1 % of meer) gezien de kosten van deze middelen zo wie zo niet interessant zullen zijn.

In figuur 3 proef 2 zijn de opwarmingscurves vermeld.

FIGUUR 3. Proef 1.

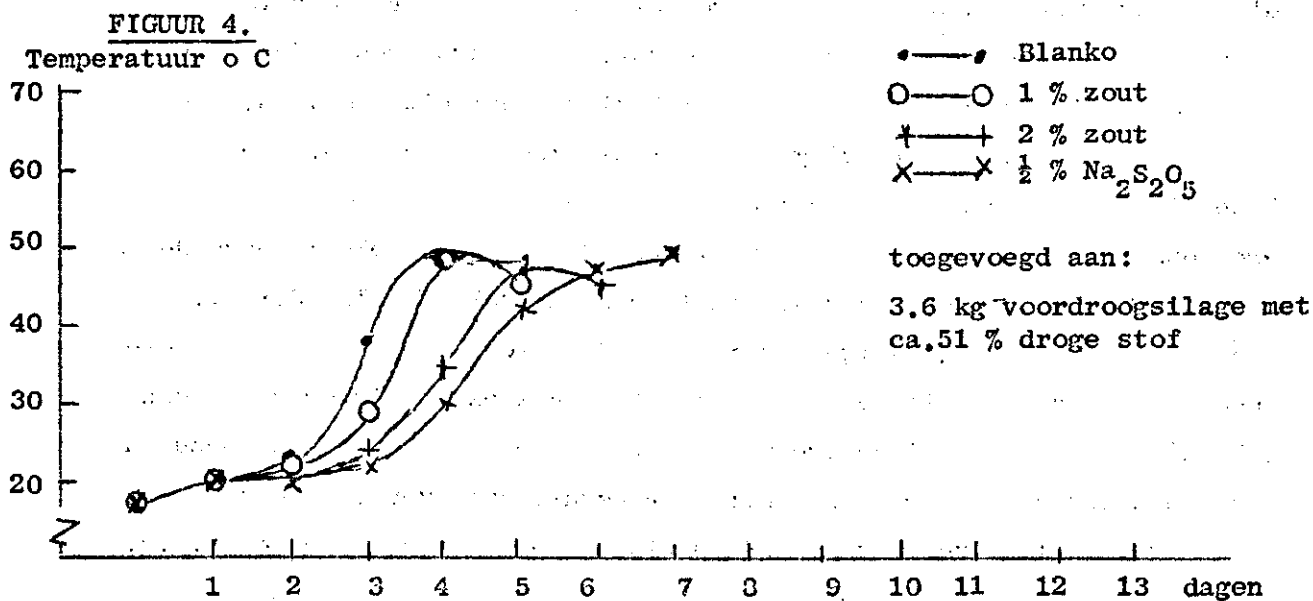


Met een toevoeging 0.25 % Ascorbinezuur wordt geen vertraging van de opwarming verkregen. Met een gelijke dosering sorbinezuur wordt de opwarming wel, zij het in geringe mate, vertraagd.

Hieruit blijkt dus dat dit laatste zuur iets beter werkt dan ascorbinezuur. Het effect van sorbinezuur was bij deze beide proeven o.i. echter ook te gering, zodat met deze middelen voorlopig geen andere proeven meer zijn aangelegd.

Landbouwzout (NaCl)

Van landbouwzout (zout) wordt nogal eens beweerd dat het broeiremmend werkt en wel speciaal bij iets vochtig hooi. Het was derhalve interessant in het kader van dit onderzoek het effect van zout op de broei ook eens te testen, hoewel de verwachtingen in dezen niet hoog gespannen waren. Met opzet zijn de doseringen daarvan aan de hoge kant gehouden. Behalve landbouwzout werd nogmaals één object aangelegd met een toevoeging van een half procent bisulfiet. (zie figuur 4)



Op het moment dat de testbakken zijn gevuld was het materiaal nog niet geheel tot 20°C opgewarmd. Het is echter niet waarschijnlijk dat dit van grote invloed zal zijn geweest op het verdere temperatuurverloop. Uit deze proef blijkt overigens dat door een toevoeging van zelfs 2 % zout de broei slechts in geringe mate wordt afgeremd.

Met natriumbisulfiet wordt bij dit drogere materiaal weer eenzelfde - zij het gering - effect verkregen als bij de voorgaande proeven, waarbij eveneens aan voordroogkuil met een hoog droge-stofgehalte werd toegevoegd. Landbouwzout lijkt derhalve weinig perspectief te bieden voor broei-bestrijding.

Organische zuren t.w.: mierenzuur, azijnzuur, propionzuur, melkzuur, boterzuur en een mengsel van propionzuur en mierenzuur.

In juli 1969 werd het aanwezige aantal van 12 geïsoleerde testbakken uitgebreid tot 24 stuks. Ook van deze 12 nieuwe testbakken kon de temperatuur continue worden geregistreerd. Dit gaf ons de mogelijkheid een groter aantal middelen tegelijk en wel bij hetzelfde materiaal te beproeven.

In een grotere proef werd vervolgens nagegaan wat de invloed is van diverse organische zuren op de microbiële groei in voordroogsilage. De aanleiding tot het testen van deze zuren voor broeibestrijding in voordroogkuil vormden een aantal publikaties, veel uit Engeland, betreffende de gunstige ervaringen met propionzuur als onderdrukker van groei in nat graan en niet volledig droog hooi.

Propionzuur en dan meestal als propionaat doet ook in vele levensmiddelen o.a. brood, dienst als schimmelwerend middel. Het lag derhalve voor de hand, na de gunstige ervaringen, dit middel ook eens aan broei-gevoelige voordroogkuil toe te voegen. Tevens leek het interessant dan gelijktijdig een aantal andere zuren uit de reeks der alkaancarbonsuren in deze proeven te betrekken t.w.: mierenzuur, azijnzuur, boterzuur en melkzuur. Aldus zou tevens informatie kunnen worden verkregen t.a.v. de broeibestrijdende werking van een aantal zuren die van nature in voordroogkuil kunnen voorkomen.

In de meeste gevallen zijn de zuren in verdunde vorm toegevoegd, dit met het oog op een betere uitvoerbaarheid van het toevoegen. In een enkel geval is geconcentreerd propionzuur toegevoegd, aangezien wel wordt beweerd dat de werking ervan dan beter zou zijn. (minder ionisatie). Ook werd in een aantal gevallen natriumpropionaat, deels als oplossing en deels in poedervorm, toegevoegd. Eénmaal werd de Na-propionaat oplossing verkregen door verdund propionzuur te neutraliseren met loog (NaOH). Verder is ter vergelijking nogmaals natriumbisulfaat toegevoegd. Voor deze proef werd voordroogkuil gebruikt met een droge-stofgehalte van ca. 58 %. Per objekt werd 3 kg. van dit materiaal afgewogen. In tabel 3 wordt een overzicht gegeven van het totaal aantal aangelegde objekten.

Tabel 3 - Overzicht van de diverse objecten.

Objekt	dose- ring %	toegevoegde hoeveelheden(gr's)		
		zuur/ zout	water	strooibaar middel
Blanko A	-	-	-	-
"	-	-	75	-
Boterzuur	$\frac{1}{2}$	15	75	-
"	1	30	75	-
Azijnzuur	$\frac{1}{2}$	15	75	-
"	1	30	75	-
Melkzuur	$\frac{1}{2}$	16.6	73.4	-
"	1	33.3	71.7	-
Blanko B	-	-	-	-
Mierenzuur	$\frac{1}{2}$	16.6	73.4	-
"	1	33.3	71.7	-
Propionzuur	$\frac{1}{2}$	15	75	-
"	1	30	75	-
"	1	30	-	-
Natrium-propionaat	$\frac{1}{2}$	15	75	-
"	1	30	75	-
"	1	-	-	30
Blanko C	-	-	-	-
geneutraliseerd propionzuur ¹⁾	1	30	75	-
natriummetabisulfiet	1	-	-	30

1) geneutraliseerd met 16 gram NaOH tot een pH van 9.0

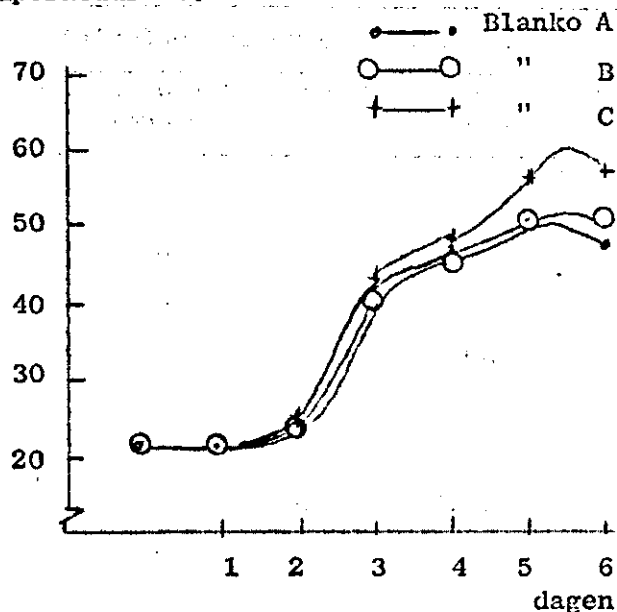
Aangezien bij een dergelijke proef met veel objecten een grote hoeveelheid kuilvoer nodig is dient veel zorg te worden besteed aan het homogeniseren van de proefkuil. Om nu na te gaan in hoeverre de betreffende partij na het mengen homogeen was v.w.b. broeigevoeligheid werden een drietal blanco objecten uitgezet, en wel tijdens het aanleggen van de proef zo af en toe één.

De meeste middelen zijn verdund of opgelost in 75 cc water. Om na te gaan in hoeverre de broeigevoeligheid door dit water wordt beïnvloed, werd eveneens een blanco object met 75 cc water behandeld.

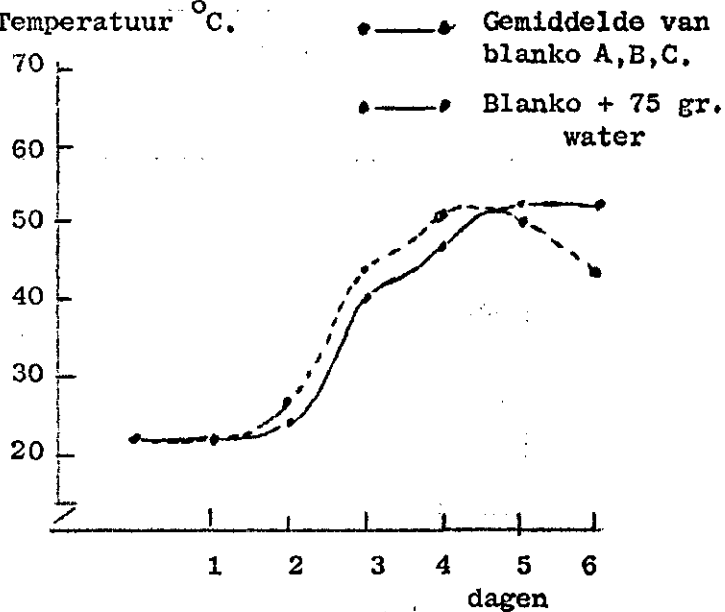
In figuur 5 zijn de opwarmingscurves van de blanco objecten en het object met water weergegeven.

FIGUUR 5.

Temperatuur °C.



Temperatuur °C.



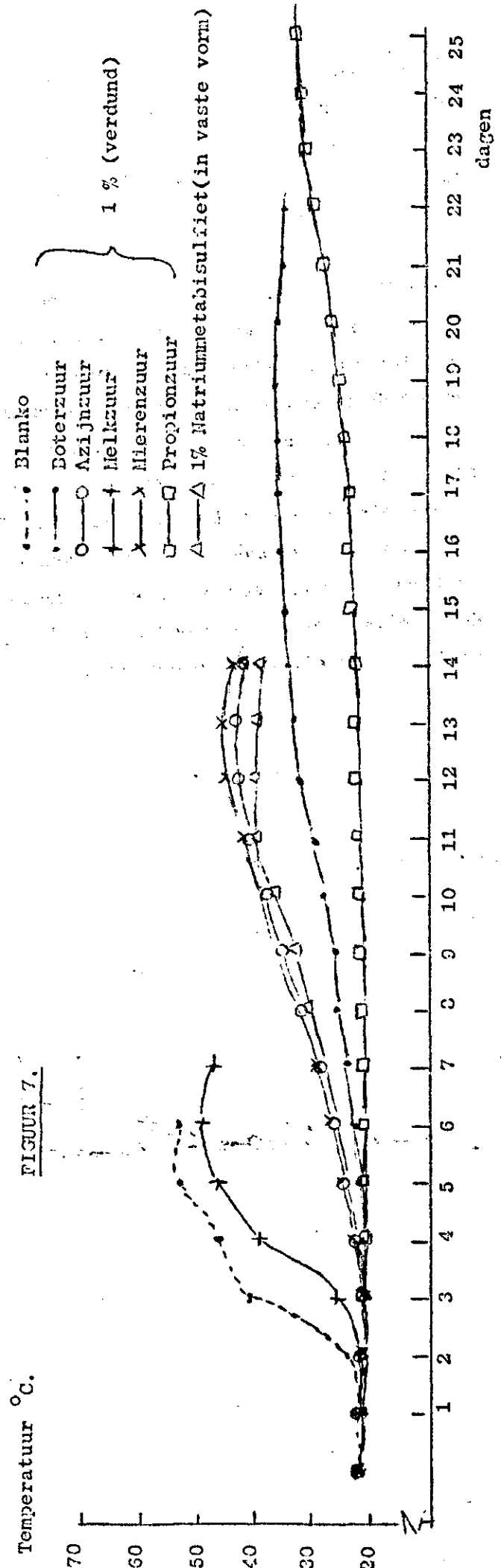
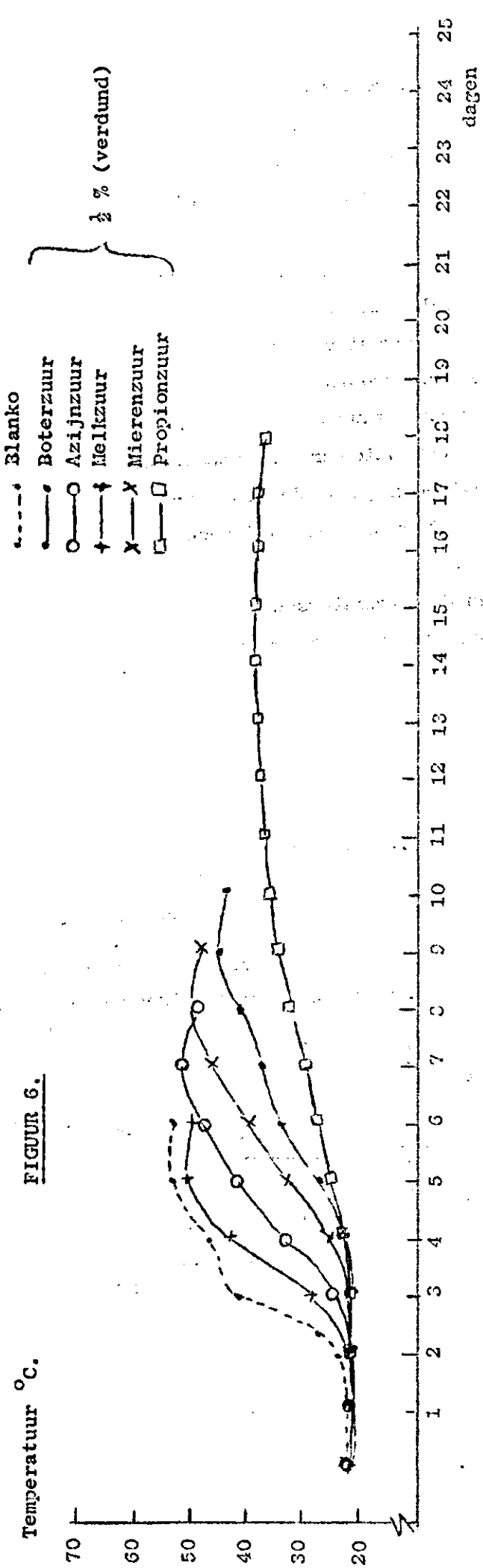
De verschillen tussen de drie blanco objecten is te verwaarlozen.

Alleen blanco C heeft een hoger maximum, hetgeen echter van weinig belang is. In de rechtse grafiek is de gemiddelde opwarmingscurve weergegeven van de drie blanco objecten zoals deze ook in de volgende figuren steeds zal worden vermeld.

De 75 cc water die aan één van de blanco objecten is toegevoegd blijkt de opwarming van de voordroogkuil slechts weinig te versnellen.

Het is bovendien nog de vraag of van het water waarmee de o.a. de zuren zijn verdund eenzelfde effect kan worden verwacht.

Om het geheel wat overzichtelijker te maken is in figuur 6 de opwarming weergegeven van de objecten met een toevoeging van een half procent van de organische zuren, terwijl in figuur 7 het effect van een één procentige dosering is vermeld en tevens dat van 1 % natriumbisulfiet.



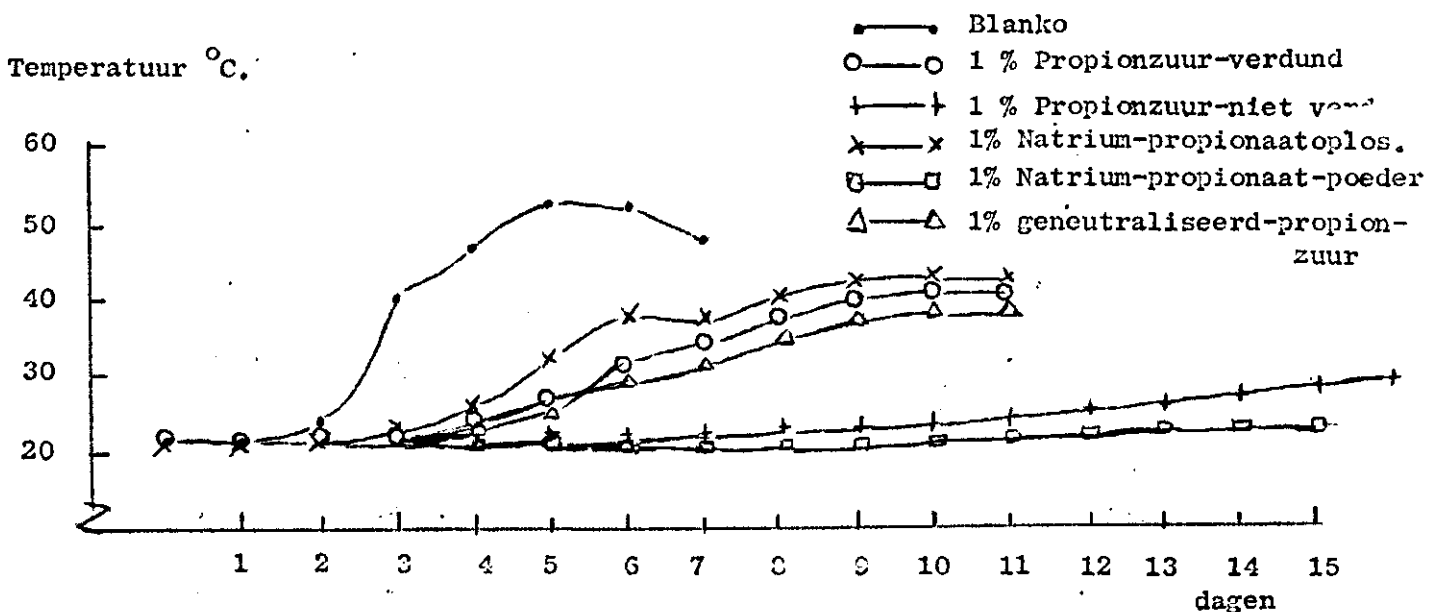
Bij een toevoeging van een half procent zien we reeds duidelijk verschillen tussen de diverse organische zuren, al zijn deze verschillen overigens nog niet groot te noemen. Bij deze dosering wordt het grootste effect met propionzuur verkregen terwijl melkzuur de microbiele groei het minste afremde.

Een verhoging van de dosering tot één procent laat veel duidelijker verschillen zien. Deze verhoging heeft bij melkzuur nauwelijks een extra effect tot gevolg, dit i.t.t. de andere organische zuren.

Ook hier is het effect van propionzuur weer het grootst. Opvallend is ook de remmende werking van boterzuur en azijnzuur op de groei. Het lijkt ons dan ook niet onwaarschijnlijk dat beide zuren, voorzover ze reeds in silages voorkomen van grote invloed zijn op de broeigevoeligheid van de kuil. Het effect van 1 % boterzuur komt bij deze proef ongeveer overéén met $\frac{1}{2}$ % propionzuur.

In figuur 3 wordt een overzicht gegeven van de opwarmingscurve van de objekten met een toevoeging van 1 % propionzuur en van enkele varianten op dit zuur (eveneens 1 %).

FIGUUR 3.



Uit het temperatuurverloop van deze objecten lijkt o.a. een toevoeging van 1 % geneutraliseerd propionzuur en 1 % natriumpropionaat nagenoeg eenzelfde remming van de opwarming tot gevolg hebben. Dit effect komt ongeveer overeen met een toevoeging van een half procent verdund propionzuur (zie figuur 5).

De werking van het propionaat is dus aanzienlijk minder dan die van het propionzuur. Dit is in overeenstemming met gegevens uit de literatuur, die vermelden dat de werking moet worden toegeschreven aan het ongedissocieerde zuur en niet aan het propionaat-ion. Propionzuur als zwak zuur is ook in oplossing maar voor een klein deel geïoniseerd. Uit figuur 8 blijkt zelfs, dat een verdunning van het propionzuur eerder gunstig dan ongunstig werkt. Waarschijnlijk is dit een gevolg van de betere verdeling bij een grotere hoeveelheid toegevoegde vloeistof.

Bij de bespreking van de objecten die in de figuren 6 en 7 zijn vermeld, is er reeds op gewezen dat boterzuur en azijnzuur, voor zover deze reeds in silages aanwezig zijn, de stabiliteit van de kuil in gunstige zin zouden kunnen beïnvloeden.

In de nu volgende proef werd uitgegaan van een voordroogsilage met 37 % droge-stof, die resp. 1.7 % boterzuur en 1.1 % azijnzuur (gehalten in het materiaal zodanig) bevat. Van deze kuil was reeds bekend dat het onder aërobe omstandigheden zeer stabiel (niet broei-gevoelig) was.

Indien deze grote stabiliteit een gevolg is van de aanwezigheid van ongedissociëerd zuur, dan zou na neutralisatie van dit zuur de broei-gevoeligheid weer groter moeten worden.

Een deel van deze silage is derhalve na menging behandeld met verdund NaOH. Dit Na-loog is op dezelfde manier door het materiaal verdeeld als bij het toevoegen van al de vloeibare middelen is gebeurd.

Er is een loogoplossing gebruikt bestaande uit 40 delen NaOH en 60 delen water.

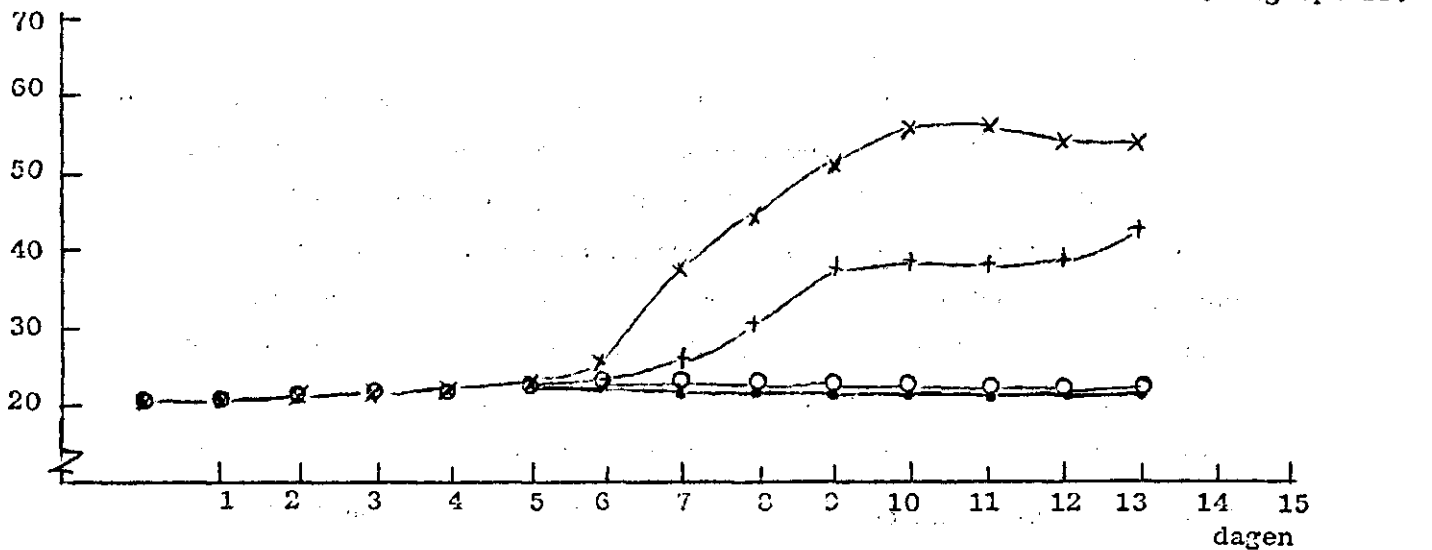
De volgende vier objecten zijn aangelegd.

1. Blanko (5 kg materiaal)
2. als 1; met 66 cc water
3. als 1; met 52 cc loogopl. + 33 cc water
4. als 1; met 110 cc loogopl.

Figuur 9 geeft een overzicht van het temperatuurverloop van deze objecten.

FIGUUR 9. Voordroogsilage geneutraliseerd
d.m.v. Na-loog.

Temperatuur °C.



Uit deze figuur blijkt duidelijk dat naamate meer loog wordt toegevoegd, en de organische zuren dus meer geneutraliseerd worden, de broeigevoeligheid van de silage toeneemt.

Begin 1970 is in één proef nagegaan wat de werking is van een mengsel van propionzuur en mierenzuur (meng verhouding 1:1). Gelijktijdig zijn twee andere middelen getest n.l. thioureum en sulfamilamide.

Beide laatste middelen worden besproken onder punt A.I.V.-zuur.

Voor deze proef werd per objekt 3.2 kg voordroogkuil gebruikt. Het droge-stofgehalte bedroeg ca. 55 %.

De proef omvatte de volgende objecten:

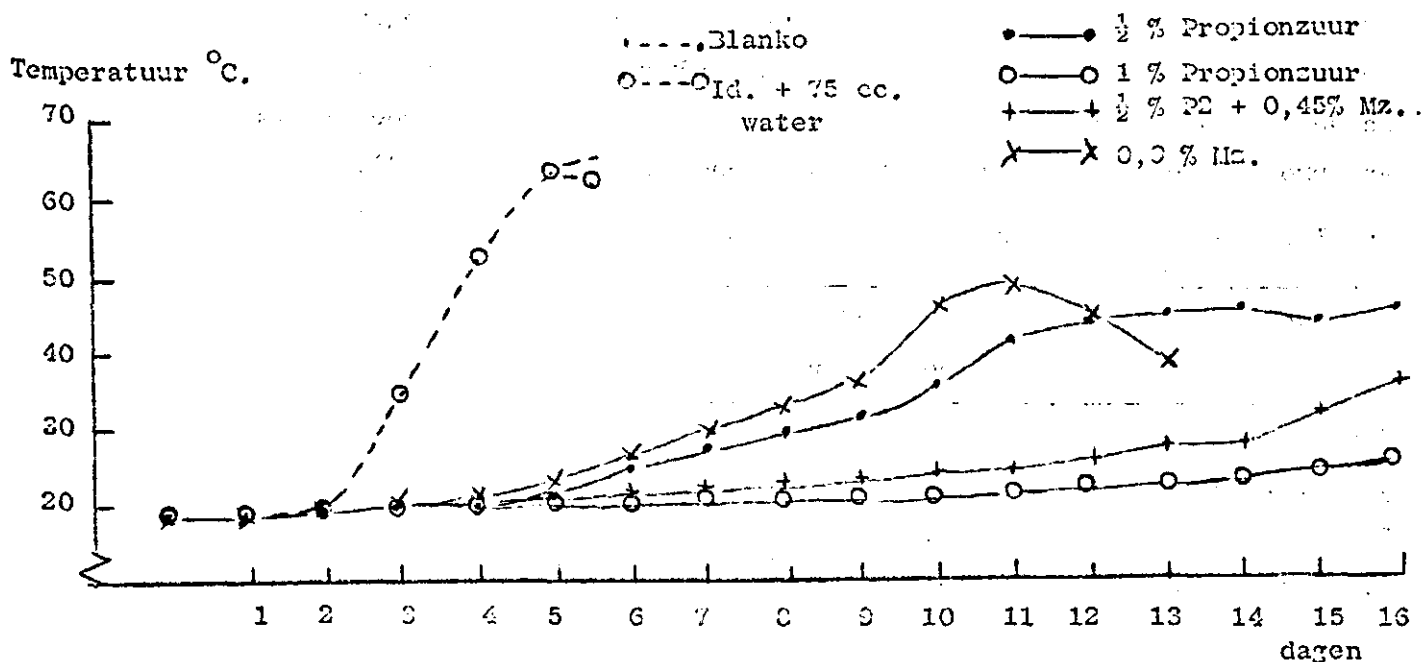
1. Blanko
2. id.: + 75 cc water
3. 0.5 % propionzuur
4. 1 % propionzuur
5. 0.5 % propionzuur + 0.45 % mierenzuur
6. 0.9 % mierenzuur.

De hoeveelheid toe te voegen zuur is steeds verdund met 75 cc water.

Om de invloed van dit water op de stabiliteit na te gaan, is tevens een objekt aangelegd waarbij uitsluitend 75 cc water werd toegevoegd.

Bij de objecten 5 en 6 zijn de toegevoegde percentages mierenzuur iets lager geworden dan aanvankelijk de bedoeling was, aangezien bij het afwegen geen rekening werd gehouden met de sterkte van het zuur (20 %). De opwarmingscurves van deze objecten zijn vermeld in figuur 10.

FIGUUR 10.



Zoals uit deze figuur blijkt wordt de stabiliteit van deze hoeveelheid voordroogkuil door het toevoegen van 75 cc water niet of nauwelijks beïnvloed.

Het mengsel bestaande uit ½ % propionzuur en 0.45 % mierenzuur remt de opwarming nogal wat sterker dan een ½ % propionzuur werkte zelfs niet veel minder dan 1 % propionzuur, althans gedurende de eerste 14 dagen.

Waarschijnlijk wordt de werking van het propionzuur verhoogd, doordat de ionisatie van dit zuur wordt teruggedrongen door het sterkere mierenzuur.

A. I. V. - z u u r

Na het beproeven van een aantal organische zuren is in een tweetal proeven nagegaan of ook niet anorganische zuren of een mengsel daarvan zoals A.I.V.-zuur de microbiele broei, bij vergelijkbare doseringen als bij de organische zuren, kan worden afgeremd.

Indien de pH-verlaging door zuren veroorzaakt, mede een rol zou spelen, dan zouden ook sterke anorganische zuren een effect teweeg kunnen brengen.

Voor deze beide proeven (zie figuur 11 proef I en II) werd voorkeuil gebruikt met een droge-stofgehalte van ca. 60 %. Per objekt werd 3 kg van dit materiaal afgewogen. Behalve A.I.V.-zuur is bij proef I eveneens boterzuur en propionzuur en bij proef II propionzuur toegevoegd. De zuren zijn bij beide proeven wederom verdund met 75 cc water. Na het toevoegen van de zuren is zowel van de objekten van proef I als van proef II een monster genomen voor pH-bepaling (zie tabel 4).

Tabel 4 - pH in de met zuren behandelde objekten.

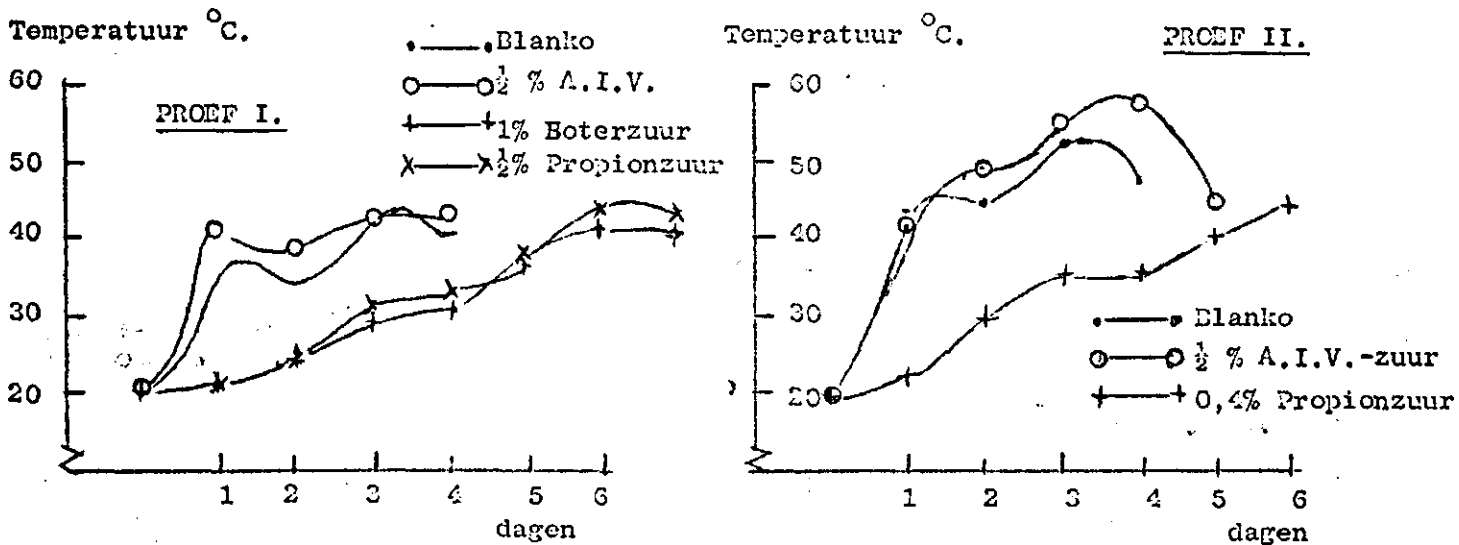
Objekt	pH	
	proef I	proef II
Blanko	6.0	5.5
$\frac{1}{2}$ % A.I.V.-zuur	5.6	5.2
1 % boterzuur	5.2	-
0.4 % propionzuur	-	5.4
0.5 % propionzuur	5.3	-

De pH daalt bij proef I met propionzuur iets verder dan bij eenzelfde dosering A.I.V.-zuur. Bij proef II is dit echter andersom; wel is hier iets minder propionzuur gedoseerd.

Zoals uit de opwarmingscurves blijkt (zie figuur 10), oefent het A.I.V.-zuur itt. boterzuur. en propionzuur gem. enkele remmende invloed uit op de broei. De indruk wordt zelfs eerder gewekt dat door een toevoeging van A.I.V.-zuur (inclusief water!) de opwarming nog iets sneller verloopt dan van de vergelijkbare controle.

Uit proef I blijkt verder nogmaals, dat de broei met een toevoeging van 1 % boterzuur in gelijke mate wordt vertraagd als met een toevoeging van $\frac{1}{2}$ % propionzuur.

FIGUUR 11. Invloed van A.I.V.-zuur



Thioureum en sulfanilamide

Begin 1970 zijn twee nieuwe middelen getest n.l. thioureum en sulfanilamide. Van deze beide middelen was uit Amerikaans onderzoek bekend dat ze bij vochtig graan de broei aanzienlijk afremden.

Voor deze test werd voordroogkuil gebruikt met een droge-stofgehalte van ca. 55 %. Per objekt werd van dit materiaal na intensief mengen 3.2 kg afgewogen. De objekten zijn in enkelvoud aangelegd.

Gelijktijdig werd bij deze test een mengsel van propionzuur en mierenzuur toegevoegd, hetgeen reeds onder punt Landbouwsout is besproken.

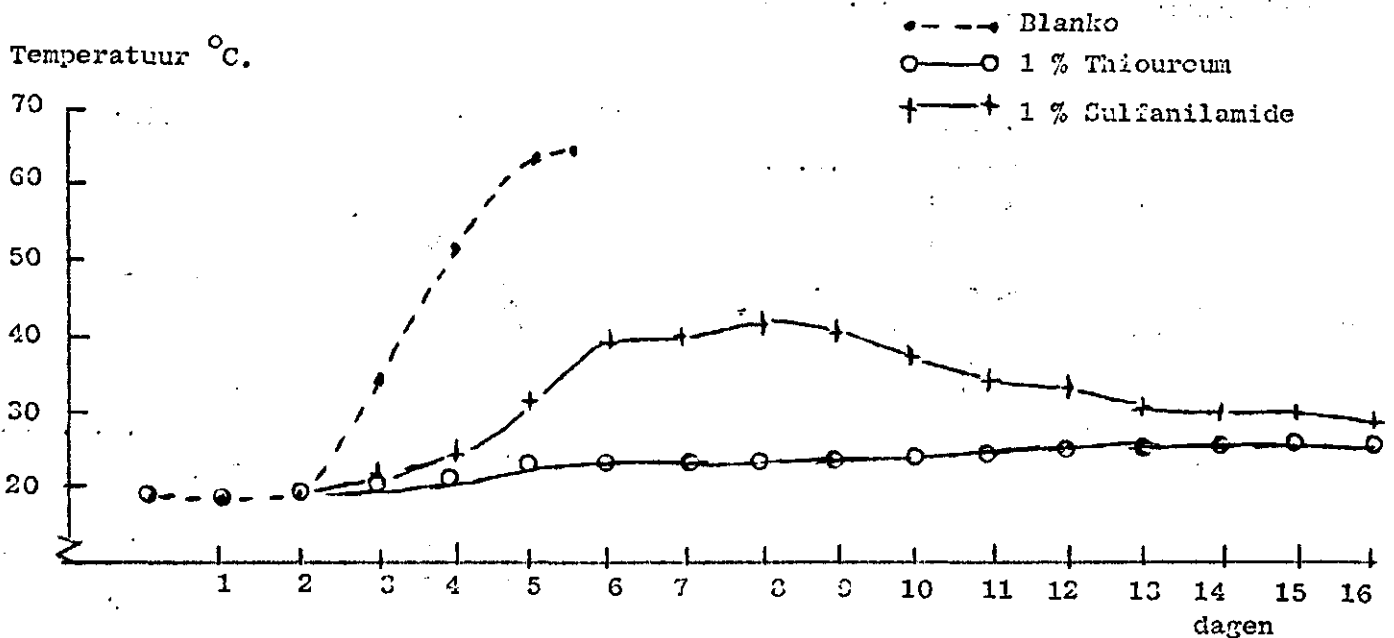
De opwarmingscurves van deze proef zijn weergegeven in figuur 12.

Ook door sulfanilamide en thioureum wordt de broei geremd.

Zoals uit het temperatuurverloop van de drie objekten blijkt wordt de opwarming met thioureum beter geremd dan met sulfanilamide.

Beide objekten beginnen nagenoeg gelijktijdig op te warmen. Bij het objekt met thioureum is dit echter slechts enkele graden, waarna dit temperatuurniveau gedurende een aantal dagen gehandhaafd blijft.

FIGUUR 12.



Er is hier dus kennelijk wel sprake van een lichte broei.

Het sulfanilamide is slecht strooibaar terwijl bovendien de oplosbaarheid matig is. Het is hier in poedervorm toegevoegd. De verdeling van het sulfanilamide is ongetwijfeld slechter geweest dan die van het fijnkorrelige thiourea. Het lijkt ons waarschijnlijk dat bij een betere verdeling van het sulfanilamide, het effect ervan op de broei wellicht iets groter zou zijn geweest.

Het thiourea is in vaste vorm toegevoegd. Dit middel is bovendien goed oplosbaar. Aangezien thiourea echter reeds in kleine hoeveelheden toegediend, giftig is zal het voor toevoeging aan gras waarschijnlijk weinig perspectief bieden.

BROEIBESTRIJDING MET CHEMISCHE MIDDELEN TOEGEVOEGD AAN VERS- EN VOORGEDROOGD GRAS

Bij de in het voorgaande beschreven proeven is dus gebleken dat met propionzuur de bacteriële broei voor een bepaalde tijd kan worden tegengegaan. In mindere mate is dit ook het geval met natriummetabisulfaat, mierenzuur, azijnzuur en boterzuur.

In een viertal proeven werd vervolgens nagegaan in hoeverre broei in vers- of voorgedroogd gras kan worden bestreden. Het gaat hier echter niet alleen om microbiële broei, maar eveneens om broei t.g.v. de ademhaling van het nog levende materiaal.

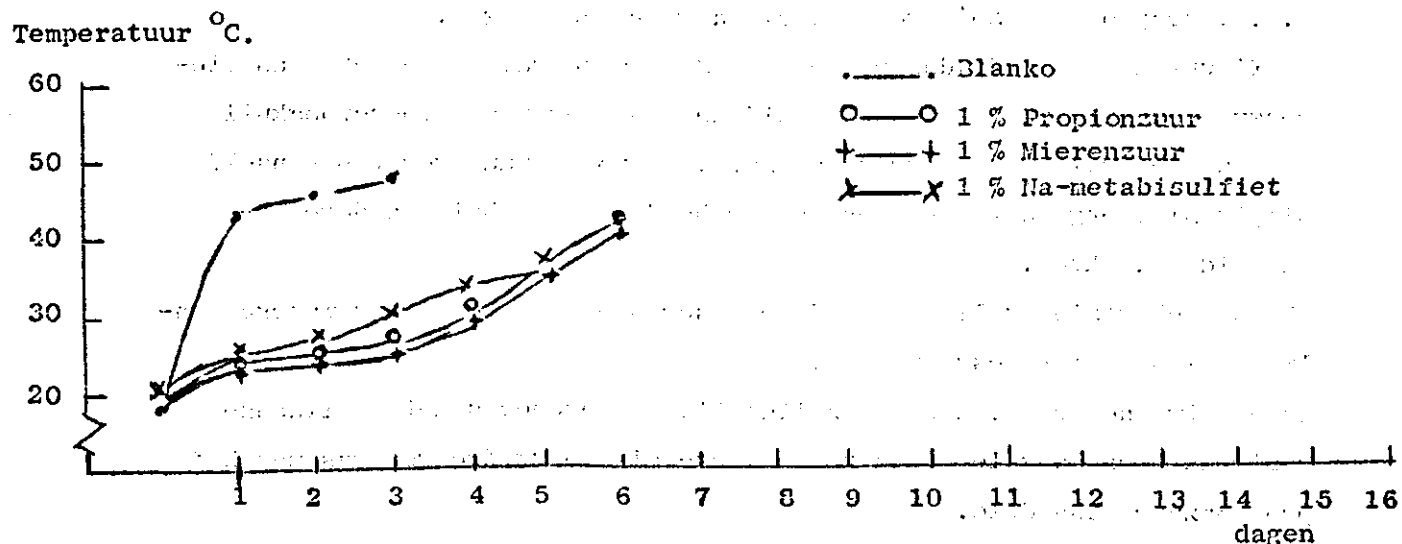
Bij deze proeven zijn niet alle, tot nu toe beproefde middelen gebruikt. Voor de eerste proef is op basis van reeds verkregen resultaten bij voordroogkuil een keus uit de diverse middelen gemaakt, terwijl voor de drie laatste proeven alleen propionzuur werd gebruikt.

Bij de eerste proef (begin september 1969) werd alleen aan vers gras (monoculture Italiaans raaigras) toegevoegd. Deze proef omvatte de volgende objecten.

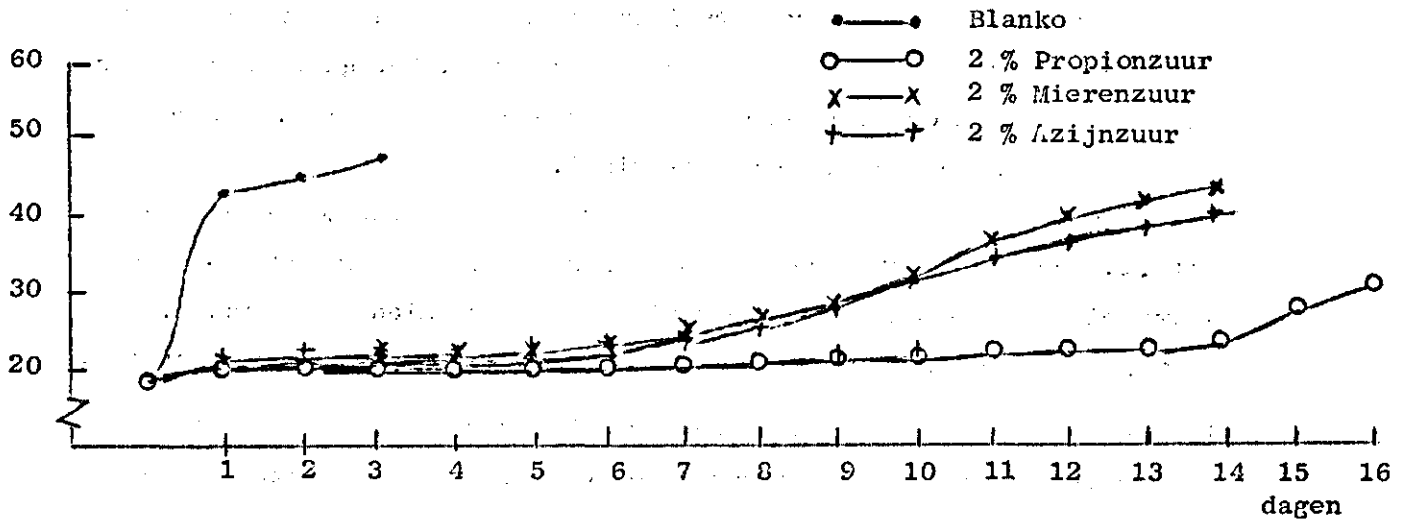
1. Blanko
2. 1 % propionzuur
3. 1 % mierenzuur
4. 1 % Na-metabisulfiët
5. 2 % propionzuur
6. 2 % mierenzuur
7. 2 % azijnzuur

De resultaten van deze proef zijn v.w.b. de objecten 1 t/m 4 weergegeven in figuur 13^a, terwijl de objecten 5 t/m 7 in figuur 13^b zijn vermeld.

FIGUUR 13 A.



FIGUUR 13.B



Met een toevoeging van 1 % propionzuur, 1 % mierenzuur en 1 % Na-metabisulfiët werd de opwarming van het gras nagenoeg in gelijke mate vertraagd. Aldus behandeld vers gras blijft onder deze omstandigheden ca. 3 dagen houdbaar terwijl het niet behandelde gras vrijwel meteen sterk gaat broeien. Wel is gedurende de eerste drie dagen de temperatuur van het behandelde gras ca. 5° hoger dan de omgevingstemperatuur, hetgeen dus ook hier op een lichte broei wijst. De opwarming verkeert aanvankelijk in een bepaald evenwicht met de afkoeling. Bij grote hoeveelheden gras kan dus wel een geheel ander beeld worden verkregen. Opmerkelijk is verder dat met Na-metabisulfiët in dit natte (verse) materiaal t.o.v. propionzuur zo'n goed resultaat werd verkregen.

In figuur 13^b zijn de doseringen tot 2 % verhoogd. Het effect van mierenzuur en azijnzuur is evenals bij het toevoegen aan voordroogkuil ook nu weer gelijk. Het gras dat met 2 % propionzuur wordt behandeld blijft hier ongeveer een week langer houdbaar dan beide andere behandelde objecten.

Ekonomisch gezien zullen deze hoge doseringen bij vers gras waarschijnlijk wel niet interessant zijn.

In een tweede proef, die ter zelfde tijd en eveneens met Italiaans-raaigras werd aangelegd, is zowel vers- als voorgedroogd gras met 1 % propionzuur behandeld.

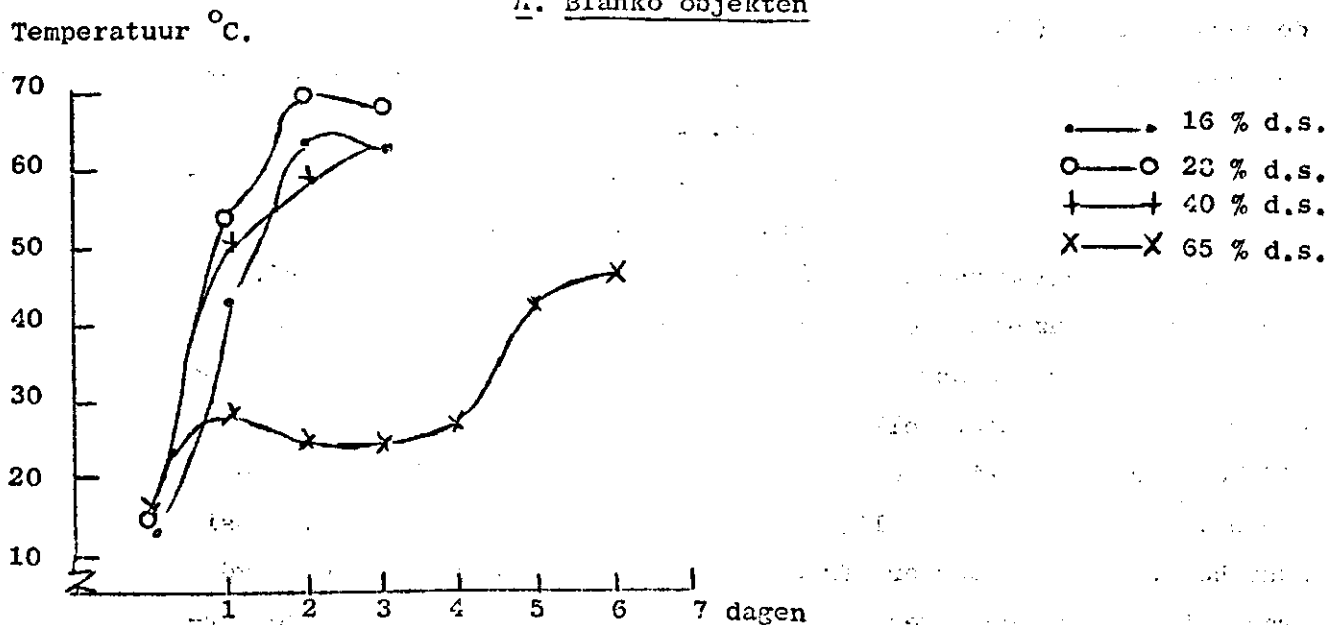
De proef omvatte de volgende objecten:

1. Vers gras, Blanko
2. id. , plus 1 % propionzuur
3. Indrogen tot ca. 23 % ds, Blanko
4. id. , plus 1 % propionzuur
5. Indrogen tot ca. 40 % ds, Blanko
6. id. ; plus 1 % propionzuur
7. Indrogen tot ca. 65 % ds, Blanko
8. id. , plus 1 % propionzuur

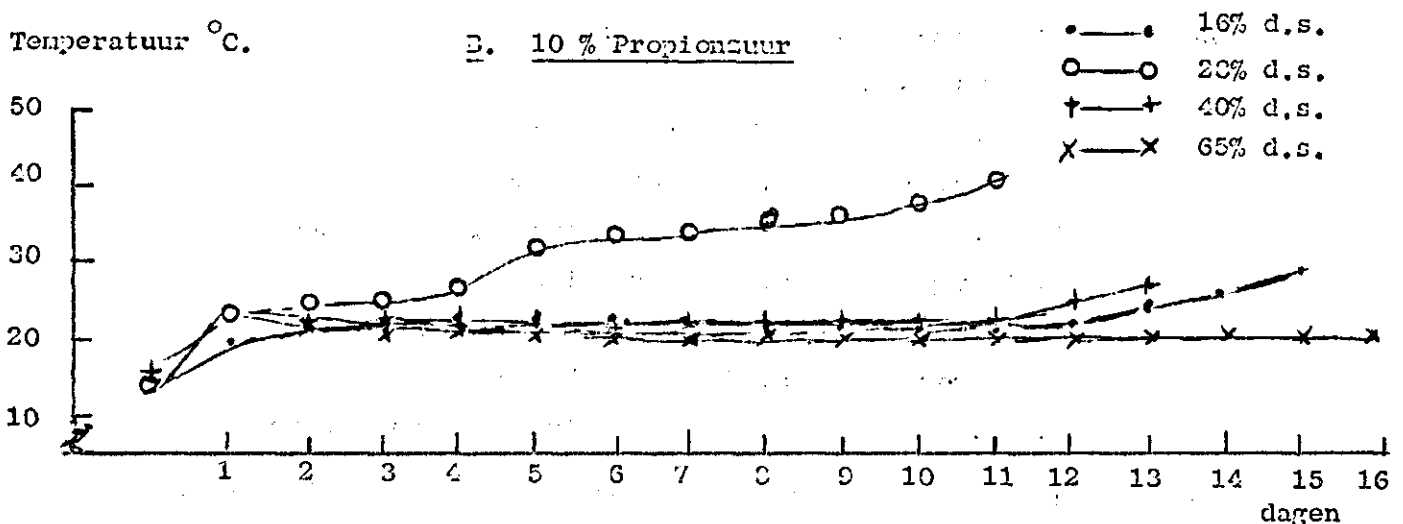
De vier blanco objecten en de vier met 1 % propionzuur behandelde objecten zijn in figuur 14^a en figuur 14^b afzonderlijk weergegeven. Bekijken we allereerst de blanco objecten, dan blijkt dat indrogen tot ongeveer 40 % droge-stof nauwelijks enige invloed op de warmte ontwikkeling heeft. Zowel bij de droge-stofgehalten van 23 en 40 % lijkt de broei zelfs nog wat intensiever dan bij het niet voorgedroogde gras. Het lijkt ons niet uitgesloten dat verschillen in warmtecapaciteit tussen vers- en voorgedroogd gras hier tussendoor spelen. Waarschijnlijk wordt per eenheid drogestof bij de drogere objecten mindere warmte geproduceerd.

FIGUUR 14.

A. Blanco objecten



FIGUUR 14



Het gras met 65 % droge-stof begint evenals de andere drie blanco objecten, direkt op te warmen. Het gaat hier in eerste instantie vermoedelijk om ademhalingsbroei. De temperatuur stijgt echter niet verder dan ca. 22°C, waarna het voorgedroogde gras zelfs weer wat afkoelt. De ademhalingsbroei is bij dit drogere materiaalkennelijk aanzienlijk minder intensief dan bij de lagere droge-stofgehalten. Na 3 á 4 dagen begint de temperatuur in het droogste object echter weer te stijgen. Deze temperatuurstijging zal wel een gevolg zijn van microbiële broei.

Zoals uit figuur 14^b blijkt, wordt met een toevoeging van 1 % propionzuur de broei in het verse gras beduidend langer tegengehouden dan bij de eerste proef (zie figuur 13^a).

Het behandelde verse gras en het behandelde gras met 40 % droge-stof blijven onder deze omstandigheden ca. 11 dagen houdbaar. Wordt het gras echter tot slechts 20 % droge-stof voorgedroogd dan is merkwaardigerwijs de houdbaarheid maar ca. 4 dagen. Het gras met 65 % ds werd door een toevoeging van 1 % propionzuur het beste gestabiliseerd.

Direkt na het inzetten der behandelde monsters werd bij 3 van de 4 objecten een geringe opwarming gekonstateerd. Vermoedelijk is dit nog een gevolg van de niet volledig onderdrukte ademhaling van het gras. Bij het verse gras zien we dit temperatuurpiekje na 1 dag niet optreden. Het is niet onmogelijk dat bij een bepaalde procentuele dosis zuur het verse gras eerder afsterft dan het enigszins, voorgedroogde gras. Dit zou dan een kwestie van pH kunnen zijn, aangezien deze vermoedelijk bij het verse gras lagere waarden bereikt dan bij het voorgedroogde gras.

Het behandelde gras met 65 % droge-stof is na 32 dagen uit de geïsoleerde bak verwijderd. Er was toen nog steeds geen opwarming en schimmelvorming waargenomen. Van dit materiaal werd, na verwijdering van de bovenste 5 cm (die was uitgedroogd 65.6 %, terwijl het exakte droge-stofgehalte van het uitgangsmateriaal 65.1 % was. Behalve de bovenste 5 cm was dit materiaal dus nauwelijks ingedroogd, zodat we gevoegelijk kunnen aannemen dat dit goede bewaarresultaat te danken is aan het toegevoegde propionzuur.

In de twee volgende proeven werd alleen met voorgedroogd gras gewerkt en wel met gras dat tot drie verschillende droge-stoftrappen was voorgedroogd. Dit voorgedroogde gras is met verschillende hoeveelheden propionzuur behandeld. Het doel van beide proeven was om na te gaan hoeveel propionzuur bij verschillende droge-stofgehalten moet worden toegevoegd, om het materiaal onder deze laboratorium omstandigheden minimaal één maand stabiel te houden. Voor beide proeven werd wederom gebruik gemaakt van Italiaans raaigras. Een eerste partij gras werd eind september 1969 gemaaid en daarna ingedroogd op een droogvloer tot resp. 50, 61 en 69 % droge-stof. Tabel 5 geeft een overzicht van de objecten, waarbij tevens de zuurconcentratie in het vocht en in het materiaal als zodanig is vermeld.

Tabel 5

Objekt	Dosering %		hoeveelheid gras (gr's)
	op vocht	op het materiaal	
1. Indrogen tot 50 % droge-stof	-	-	3.600
2. als 1, plus propionzuur	1.5	0.75	"
3. als 1, " "	3.0	1.5	"
4. Indrogen tot 61 % droge-stof	-	-	3.000
5. als 4, plus propionzuur	1.3	0.5	"
6. als 4, " "	2.6	1.0	"
7. Indrogen tot 69 % droge-stof	-	-	2.600
8. als 7, plus propionzuur	1.3	0.4	"
9. als 7, " "	2.6	0.8	"
10. als 7, " "	4.4	1.4	"
11. als 7, " "	5.7	1.8	"

Bij iedere dosering werd de toe te voegen hoeveelheid steeds met 75 cc water verdund. Er is aanvankelijk naar gestreefd om per droge-stoftrap o.a. 1.5 en 3.0 % propionzuur(dosering op basis van de hoeveelheid vocht) toe te voegen. Dit is bij de twee hoogste droge-stoftrappen niet helemaal gelukt, aangezien de op basis van de indrooggewichten aanvankelijk berekende droge-stofgehalten iets anders bleken te zijn dan de achteraf bepaalde droge-stofgehalten. De doseringen zijn daarom beide keren iets lager geworden.

Bij het droogste materiaal werden bovendien nog twee hogere doseringen toegepast.

Figuur 15 A t/m C geeft een overzicht van de opwarmingscurves der verschillende objecten. Bij deze grafieken is voor wat de tijd (aantal dagen) betreft een andere schaal toegepast, dan bij de voorgaande figuren. Wanneer bij de verschillende droge-stofgehalten op basis van de hoeveelheid vocht een zelfde dosis zuur wordt toegevoegd dan blijken de resultaten nog lang niet gelijk te zijn. Vooral bij het gras met een droge-stofgehalte van 50 % had nog aanzienlijk meer propionzuur gedoseerd moeten worden om de gestelde stabiliteit van één maand te realiseren. De objecten 9 en 10 (dosering: 0.8 en 1.4 % op het materiaal als zodanig bij 69 % ds) werden 3 maanden na het inzetten van de monsters, verwijderd. Dit behandelde materiaal was toen nog volkomen fris. Van deze objecten zijn, m.u.v. de bovenste laag (ca. 5 cm dik), de droge-stofgehalten bepaald. Deze bedroegen resp. 73 en 72 % hetgeen t.o.v. het uitgangsmateriaal een lichte indroging betekent. Objekt 11 is ongeveer 4.5 maand na het inzetten verwijderd. Ook dit materiaal was nog volkomen fris. Er is op dat moment geen droge-stofmonster genomen.

In oktober van hetzelfde jaar is nogmaals een soortgelijke proef aangelegd. De bereikte droge-stofgehalten waren resp. 42, 59 en 66 %.

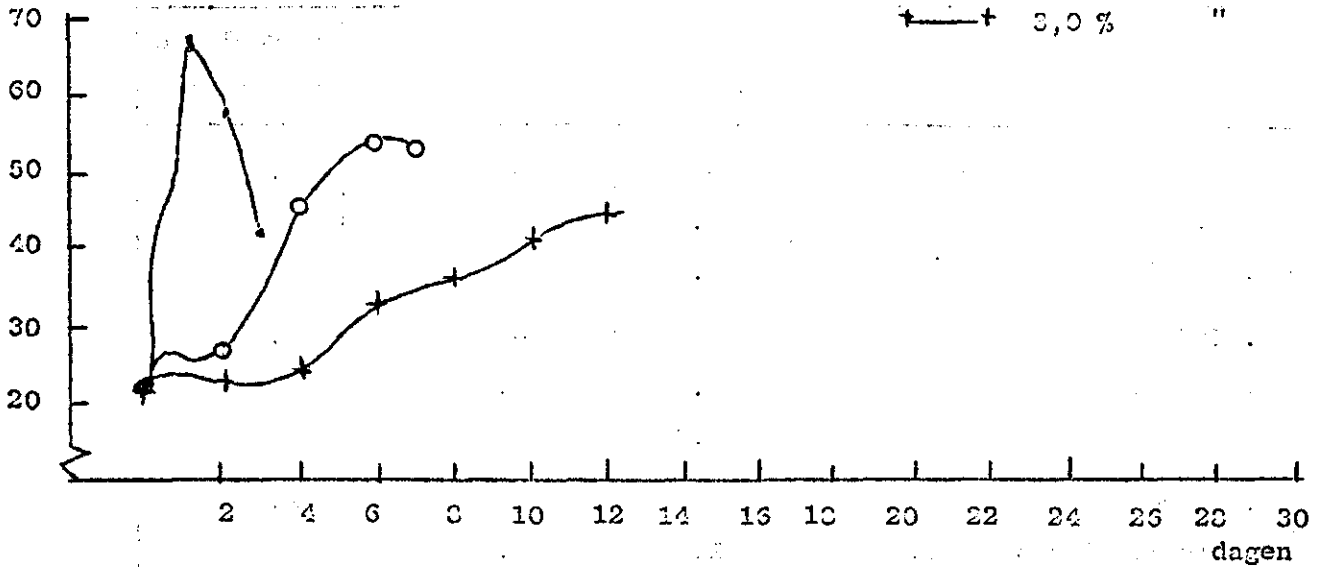
De objecten staan in tabel 6 vermeld.

FIGUUR 15

Temperatuur °C.

A. 50 % droge stof

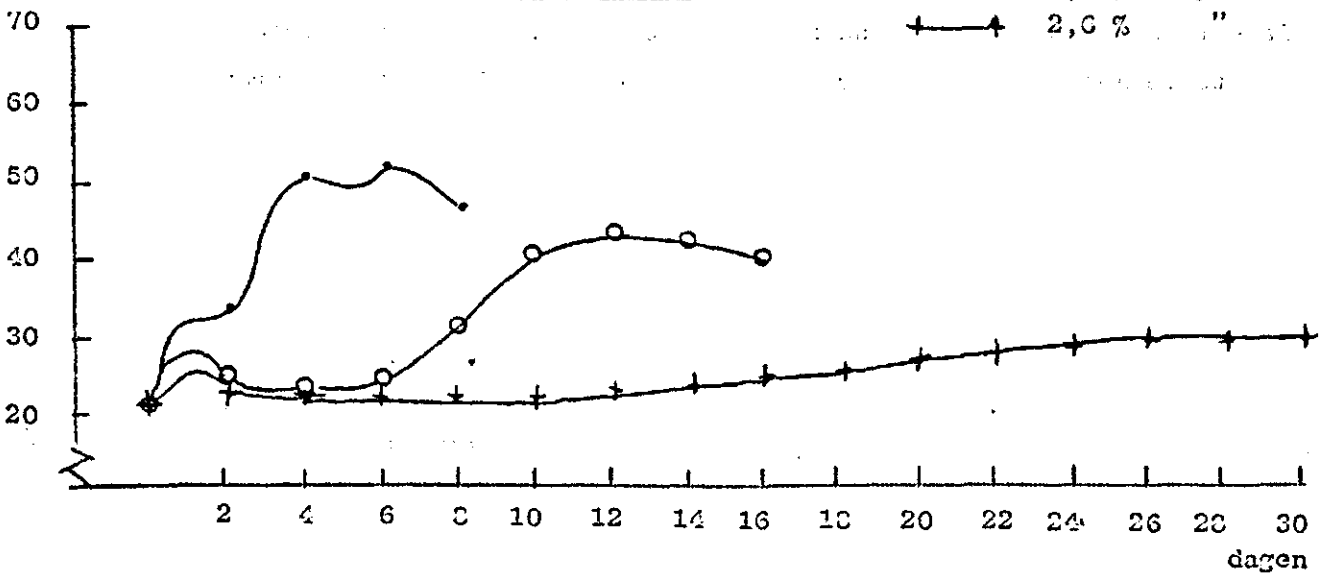
- Blanko
- 1,5 % Propionzuur IVO
- +—+ 3,0 % " IVO



Temperatuur °C.

B. 61 % droge stof

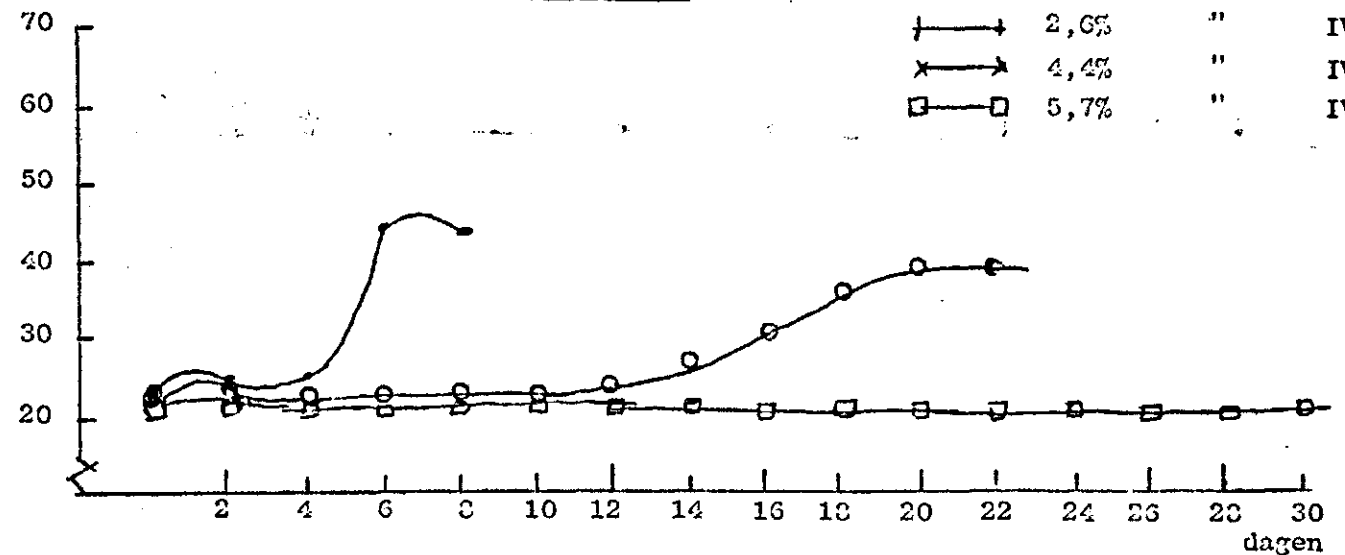
- Blanko
- 1,3 % Propionzuur IVO
- +—+ 2,6 % " IVO



Temperatuur °C.

C. 69 % droge stof

- Blanko
- 1,3% Propionzuur IVO
- +—+ 2,6% " IVO
- x—x 4,4% " IVO
- 5,7% " IVO

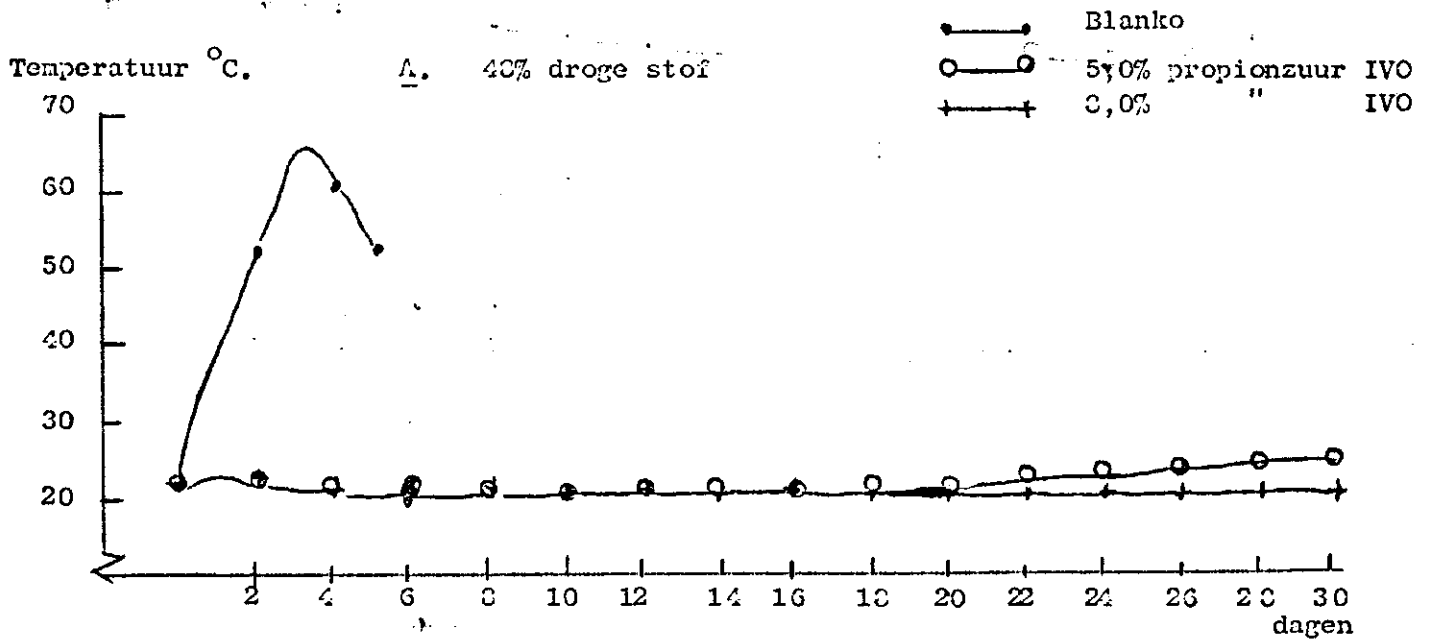


Tabel 5

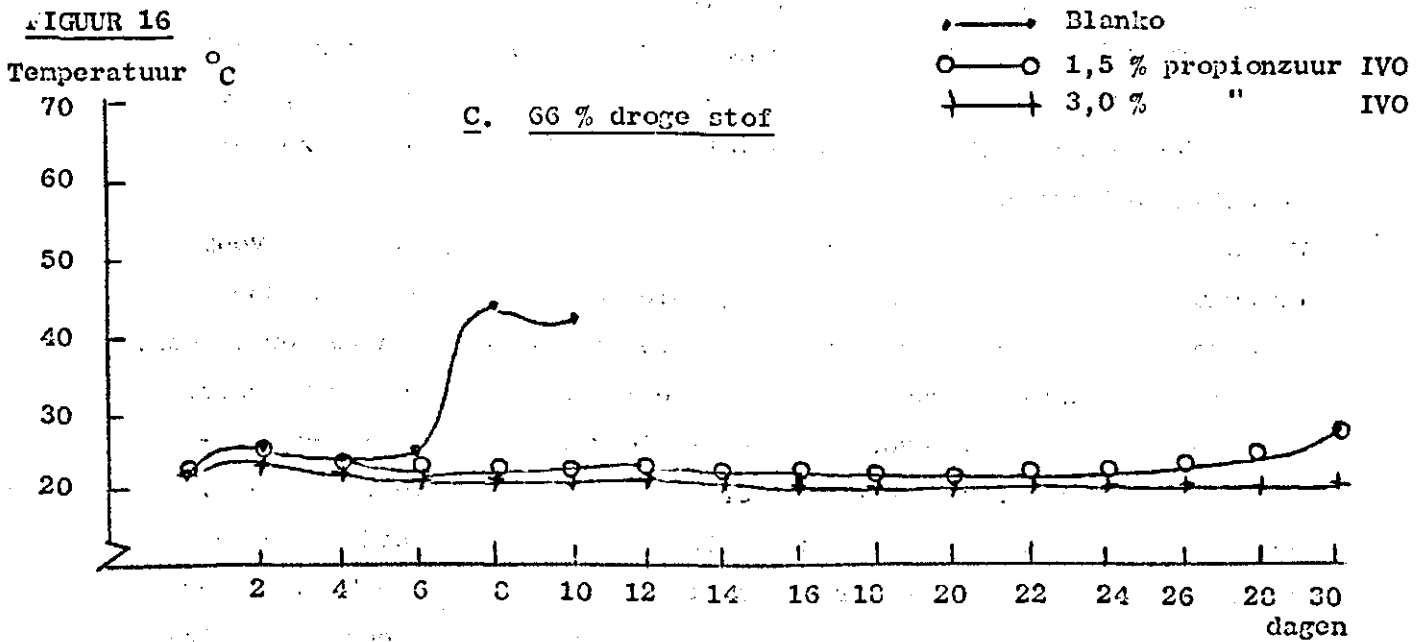
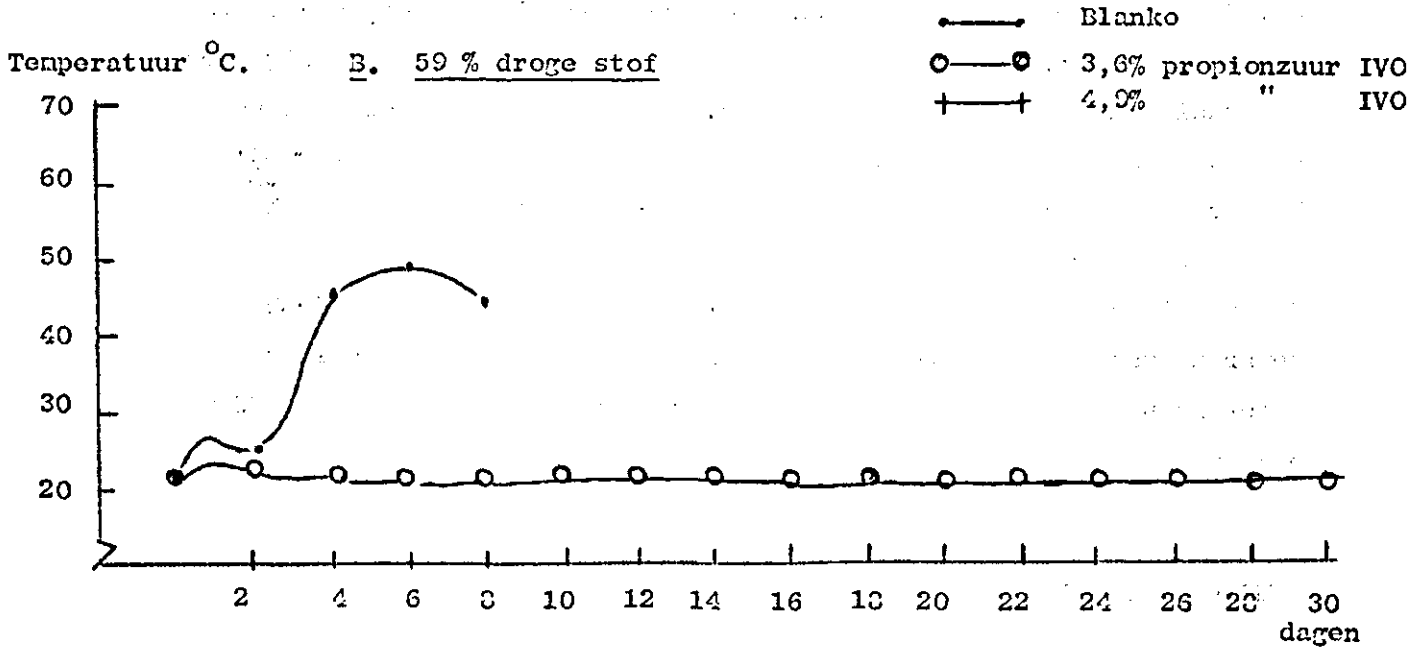
Objekt	Dosering %		hoeveelheid gras (gr's)
	op vocht	op het materiaal	
1. Indrogen tot 40 % droge-stof	-	-	3.400
2. als 1, plus propionzuur	5.0	2	"
3. als 1, " "	3.0	3	"
4. Indrogen tot 59 % droge-stof	-	-	2.600
5. als 4, plus propionzuur	3.6	1.5	"
6. als 4, " "	4.9	2	"
7. Indrogen tot 56 % droge-stof	-	-	2.500
8. als 7, plus propionzuur	1.5	0.5	"
9 als 7, " "	3.0	1	"

Ten opzichte van de voorgaande proef zijn de doseringen bij de twee laagste droge-stoftrappen aanzienlijk verhoogd. Ook hier is iedere toe te voegen hoeveelheid propionzuur steeds met 75 cc water verdund.

FIGUUR 16



FIGUUR 16.



Zoals uit figuur 10 wel blijkt zal bij een droge-stofgehalte van ca. 50 % ongeveer 3 % propionzuur (op basis van het materiaal) moeten worden toegevoegd om het voorgedroogde gras onder deze omstandigheden minimaal één maand stabiel te houden. Bij een droge-stofgehalte van ca. 60 % zal de dosering ongeveer 1.5 á 2 % dienen te zijn terwijl bij verder uitdrogen tot 65 á 70 % droge-stof een dosering van 1 % hier reeds voldoende bleek te zijn.

Gezien dit resultaat zijn we van mening dat een langdurige aërobe bewaring van voorgedroogd gras met behulp van propionzuur alleen interessant zal kunnen zijn bij droge-stofgehalten van ongeveer 65 % of hoger.

SAMENVATTING EN KONKLUSIE

In 1960 en 1970 werden op laboratoriumschaal een aantal proeven genomen, waarbij aan vers gras, voorgedroogd gras en aan voordroogkuil diverse chemische middelen werden toegevoegd teneinde de broei, die onder aërobe omstandigheden in dergelijk materiaal optreedt, zoveel mogelijk te beperken of te voorkomen.

Uit de proeven waarbij chemische middelen werden toegevoegd aan voordroogkuil, is duidelijk naar voren gekomen dat van alle tot nu toe geteste middelen met propionzuur de beste resultaten zijn te verkrijgen. Ook bij voorgedroogd gras bleek het mogelijk de broei met propionzuur, afhankelijk van de toegevoegde hoeveelheid zuur en het droge-stofgehalte van het gras, gedurende kortere of langere tijd tegen te gaan. Gezien echter de hoeveelheden zuur die hierbij moeten worden toegevoegd lijkt dit in eerste instantie alleen perspectief te bieden voor gras met een droge-stofgehalte van 65 % of hoger. Naast een toevoeging van uitsluitend propionzuur kan hierbij ook worden gedacht aan een mengsel van propionzuur en mierenzuur.

Bij de bestrijding van broei in vers gras zal voor praktisch doeleinden met mierenzuur en wellicht ook met azijnzuur eenzelfde resultaat worden verkregen als met propionzuur. Het lijkt ons niet uitgesloten dat in dit verse materiaal ook niet natriummetabisulfaat goede resultaten kunnen worden verwacht.

Sch/Hen/MB