

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131529



(51) Int. Cl.² A 23 K 3/02

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

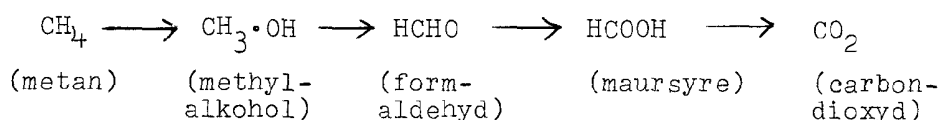
(21) Patentsøknad nr.	2156/69
(22) Inngitt	27.05.69
(23) Løpedag	27.05.69
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	05.12.69
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	10.03.75
(30) Prioritet begjært fra:	04.06.68 Finland, nr. 1548/68

-
- (71)(73) FARMOS OY,
Åbo 17, Finland.
- (72) VIRTANEN, Oskar Erik, Turku (Åbo), Finland.
- (74) Siv. ing. Erling Quande.
- (54) Fremgangsmåte ved fremstilling av konservert fôr.

Ved de viktigste hittil anvendte konserveringsmetoder for fôr er det blitt etterstrebet å få fôrmassens surhetsgrad til så hurtig som mulig å synke til en pH av ca. 4 enten ved naturlig gjæring, f.eks. ved melkesyregjæring av sukkeret på grunn av fôrets egne bakterier, eller ved å tilsette mineralsyrer og/eller salter derav, f.eks. AIV-oppløsning og -salt, eller organiske syrer og/eller salter derav, f.eks. maursyre og dets salt kalsiumformiat, slik at virksamheten av de proteolytiske enzymer til de i fôret forekommende mikrober opphører, hvorved fôret ikke ødelegges på grunn av forråtnelse. Det er i alle tre tilfeller dessuten vesentlig at det etterstrebes så anaerobe lagringsforhold som mulig da melkesyregjæringen, maursyregjæringen og andre tilsvarende prosesser bare kan utvikle seg under

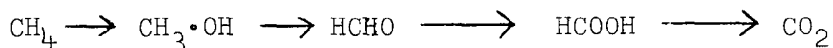
slike forhold.

På grunn av virksomheten til de forskjellige mikrober som forekommer i fôr, dannes av forêts sukkerarter og/eller organiske syrer, alkoholer og andre tilsvarende forbindelser, foruten av andre forbindelser med mer kompleks kjemisk struktur og forbindelser med høy molekylvekt, bl.a. også følgende enkle og lavmolekylære forbindelser avhengig av de angjeldende mikrober og tilstedeværende substrater:



Fremstilt i denne rekkefølge danner disse forbindelser desuten en serie som går forut for den gradvise oxydering av den første forbindelse, dvs. metan som er den mest reduserte form av carbon, til sluttproduktet eller seriens siste forbindelse som er carbondioxyd eller carbonets mest oxyderte form. I den motsatte retning viser serien den siste forbindelses, dvs. CO_2 , gradvise redusering, hvorved sluttproduktet er seriens første forbindelse, dvs. CH_4 .

Det er blitt funnet at forskjellige mikrober er istand til å bevirke en fullstendig oxydasjon av metanet, idet noen tar del i en eneste delfase og andre i flere delfaser.



Kjeden kan også brytes og forbindelsen forsvinne dersom et mellomprodukt utnyttes for en annen av den angjeldende mikrobe forårsaket sykklus, f.eks. maursyre og formaldehyd bl.a. for syntese av propionsyre med propionsyrebakterier.

Dersom det dreier seg om reduksjon, er det også blitt funnet mikrober som kan utføre alle ovennevnte delreaksjoner i motsatt retning som følger.



Formaldehyd dannes således som mellomprodukt selv ved reaksjoner som forekommer i naturen.

Formaldehyd som er en gass og som i en 37 - 40%-ig oppløsning i vann betegnes som formalin, er ikke tidligere blitt anvendt som hovedsakelig konserveringsmiddel, formodentlig på grunn av at

det er blitt betraktet som altfor giftig. Ifølge sveitsisk patentskrift nr. 338693 anvendes SO_2 som hovedsakelig konserveringsmiddel, og ifølge en utførelsesform tilsettes ca. 0,6 kg formalin pr. 1000 kg fôr. Da ved konservering smørsyregjæringen bør hindres uten at melkesyregjæringen derved opphører, er en slik formalinmengde ganske enkelt ikke tilstrekkelig til å konservere grøntfôr, og det er heller ikke meningen ifølge det sveitsiske patentskrift da det hovedsakelige konserveringsmiddel skal utgjøres av bisulfitt.

Ifølge svensk patentskrift nr. 178329 og det tilsvarende tyske utlegningsskrift nr. 1048132 er det også mulig å anvende formalin som tilsetningsmiddel selv om en anvendelse av dette ikke uten videre er egnet for fremgangsmåten ifølge disse patentskrifter. Ved den patenterte fremgangsmåte tilstrebes det nemlig å fremstille en ströbar kompleksforbindelse av formiat og eddiksyre, men en slik forbindelse blir selvfølgelig pastaformig når formalin tilsettes, og formalinmengden ville i hvert tilfelle bli mindre enn 1 kg pr. 1000 kg fôr. Maursyre alene er også blitt anvendt som konserveringsmiddel, men den er for kostbar.

Anvendelsen av formalin som konserveringsmiddel har derfor vært sterkt begrenset. Riktignok er formalin, foruten som desinfeksjonsmiddel, blitt anvendt ved fremstilling av vaksiner, bl.a. difteri- og vaksiner og endel andre vaksiner. Derved omdannes de av bakteriene dannede gifter (toxinene) til mindre giftige anatoxiner uten at deres evne til å danne antistoffer minsker. Formaldehydet bindes derved til visse aminogruupper i toxinene, dvs. at disse hydroxymetyleres. Bare i denne anatoxinform kan f.eks. difterivaksine injiseres i mennesker.

Det har nu vist seg at formalin kan anvendes som det hovedsakelige konserveringsmiddel, og ved oppfinnelsen tilveiebringes derfor en fremgangsmåte ved fremstilling av konservert fôr fra grøntfôr og/eller fuktige fôrfrö, som korn, havre og hvete, og/eller blader og stilker fra rotfrukter, ved anvendelse av en formalinopplösning og med tilsetning av en konserveringsfremmede syre, f.eks. konsentrert saltsyre eller maursyre, i et volumforhold syre : formalinopplösning på 1:3 - 2:1, og eventuelt et middel som er istand til å hindre formaldehydet fra å polymerisere. Den foreliggende fremgangsmåte er særpreget ved at det anvendes 3-10 l, fortrinnsvis 4-5 l, av en 37-40%-ig formalinopplösning pr. 1000 kg fôr som skal konserveres.

Under sommeren og hösten 1967 ble det på Nautela forsöks-

stasjon i Lieto, Finland, utført konserveringsforsøk med ferskt fôr. Ved disse forsøk ble som konserveringsmiddel bl.a. enten bare 0,5-10 kg formalin som en 37-40% vannoppløsning pr. 1000 kg grøntfôrblending, dvs. fôrerter, -havre, -vikker og efterslåtter av rødkløver, anvendt eller sammen med andre konserveringsfremmende materialer. Også med fuktig, utørket korn av fôrhvete og -havre ble det gjort tilsvarende forsøk, og sent på høsten ytterligere forsøk med langt sukkerroeris. Det ble da funnet at en egnet mengde formalin var 3-10 kg pr. 1000 kg fôr sammen med en konserveringsfremmende syre og eventuelt polymeriseringshindrende materialer.

Da en del mikrober kan redusere maursyre til formaldehyd under anaerobe betingelser, ble forsøk med konservering av fôr utført med blandinger av formalin og maursyre i ulike mengder, som $\text{HCOOH} : \text{HCHO}$ 1:1, 1:2, 1:3 osv., både med grøntfôrblending og med fuktig fôrherve og -havrekorn og med langt sukkerroeris. Ved fôrkonservering kan den motsatte reaksjon, dvs. oksidasjon av formaldehydet til maursyre, neppe foregå under anaerobe betingelser selv om en del mikrober kan utføre den i nærvær av luft.

Under høsten 1967 ble kalver på Nautela forsøksstasjon matet med forsøksfôret, og de med formalin og maursyre konserverte fôr viste seg å ha en spesielt god smak, bl.a. betraktelig bedre enn fôr konservert med AIV-metoder, en meget god aroma og god holdbarhet.

Fôrets pH sank imidlertid ikke så meget som pH til fôr fremstilt med vanlige konserveringsmidler, men var 3,7-5. På grunn av dette reiste nu spørsmålet seg om det tross alt kanskje ikke var nødvendig at surhetsgraden for konservert fôr måtte synke til en pH av ca. 4, som det hittil i alminnelighet var blitt antatt.

Formalinet har altså foruten en god konserveringsevne også egenskaper som minsker de i fôr eventuelt dannede bakteriegifters giftighet. Det er dessuten til slutt viktig at da formalin er betydelig billigere enn maursyre, er det også økonomisk en betydelig fordel å erstatte maursyre delvis med formalin.

Det kan til formalinoppløsningen ytterligere tilsettes en liten mengde av 5-10% methanol for å hindre at formaldehydet polymeriserer til paraformaldehyd under lagringen.

Av alle anvendte væskeformige konserveringsmidler er det ifølge oppfinnelsen anvendte konserveringsmiddel det minst etsende overfor huden, sprøyteanordningene og klærne, og dette betraktes som en for-

del av landbrukerne.

Forsök har også vist at intet annet konserveringsmiddel har en så fordelaktig virkning som den ifølge oppfinnelsen anvendte oppløsning av syre og formalin da formalin^{et} er spesielt effektivt overfor smørsyrebakterier og ikke i samme grad overfor melkesyrebakterier.

Ved konservering er formaldehydet ytterligere fordelaktig på grunn av sin herdende eller beskyttende virkning på eggehvitestoffer, hvorved eggehvitestoffenes oppløselighet minsker. Dette innebærer i sin tur to fordeler:

- 1) eggehvitetapene i den del av fôret som går tapt i form av presssaft, minsker.
- 2) Ved fôringen (av drøvtyggere) øker den mengde eggehvitestoffer som kommer dyrene til gode.

Eksempel 1

Til 100 kg med hakkelsmaskin istykkerskåret grøntfôr som var en blanding av fôrerter, -havre, -vikker og av efterslåtter av rødkløver, ble 100 ml maursyre og 300 ml 37%-ig formalin oppløst i 5 liter vann tilsatt i et kar som var innvendig fôret med en plasthinne og som hadde et hull i sin nedre del og et plastrør gjennom plasthinnen for avrenning av pressvæsken. Den øvre del var også lukket med en plasthinne, og fôrblendingen ble belastet med stener inntil en vekt av 300 kg/m².

Da beholderen ble åpnet etter en måned, var fôrets pH 4,6, tørrstoffinnholdet 18,0-18,6%, samlet nitrogeninnhold 0,61-0,63% og fritt nitrogeninnhold 0,028%. Fôret hadde den for konserverte fôr vanlige brune farve. Aromaen var uvanlig god, og kuene spiste meget gjerne dette fôr, bl.a. heller ennsammenligningsfôr konserverte med f.eks. AIV-oppløsning og -salt, eller med formalin alene.

Eksempel 2 (Sammenligningsforsøk)

Til 100 kg av grøntfôret ifølge eksempel 1 ble 250 ml 37%-ig formalin i 5 l vann tilsatt. Konserveringen og belastningen ble utført som i eksempel 1.

Da karet ble åpnet etter 1 måned, var fôrets pH 6, tørrstoffinnholdet 17,9-18,4%, samlet nitrogeninnhold 0,57-0,59% og innholdet av fritt nitrogen 0,12%. Spaltningen av eggehvitestoffene var altså 20% som er en utillatelig høy verdi (ifølge AIV-normer

131529

6

skal den være høyst 6% og i de forskjellige skandinaviske land noe forskjellig varierende mellom 8 og 10%). Fôret luktet ille, hadde en meget mørk farve, var klebrig og inneholdt dessuten ca. 0,8% smørsyre. Den tilsatte mengde av bare formalin var derfor tydelig utilstrekkelig.

P a t e n t k r a v

Frengangsmåte ved fremstilling av konservert fôr fra grøntfôr og/eller fuktige fôrfrø, som korn, havre og hvete, og/eller blader og stilker fra rotfrukter, ved anvendelse av en formalinoppløsning og med tilsetning av en konserveringsfremmende syre, f.eks. konsentrert saltsyre eller maursyre, i et volumforhold syre : formalinoppløsning på 1:3 - 2:1, og eventuelt et middel som er istand til å hindre formaldehydet fra å polymerisere, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes 3-10 l, fortrinnsvis 4-5 l, av en 37-40%-ig formalinoppløsning pr. 1000 kg fôr som skal konserveres.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 94361 (53g-5/01)

Fransk patent nr. 767103 (1-4)

Østerriksk patent nr. 290281 (53c-8)

Foredrag ved oljeindustriens kurs i Bergen, Bergen 1949 p. 76-82