



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 60809

C (45) Patentti myönnetty 13 04 1982
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ A 23 K 3/00

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	793479
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	06.11.79
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	06.11.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	07.05.81
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.12.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

(71) Farnos-Yhtymä Oy, Pl 425, 20101 Turku 10, Suomi-Finland(FI)

(72) Matti Merensalmi, Turku, Lasse Ylinen, Turku, Suomi-Finland(FI)

(74) Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Aine sekä sen käyttö rehun säilömiseksi - Medel och dess användning
för konservering av foder

Kyseessä olevan keksinnön kohteena on aine sekä sen käyttö rehun säilömiseksi.

Rehunsäilöntämenetelmät, joissa rehua käsitellään mm. erilaisilla hapoilla tai niiden suoloilla yhdessä tai yhdistelminä, ja näin käsiteltyä rehua säilytetään oleellisesti ilmattomissa olosuhteissa, ovat olleet kauan tunnettuja.

On myös tunnettua, että rehuun lisätyt sokerit ohjaavat säilöntätapahtuman mikrobitoimintaa edulliseen suuntaan ja edistävät näin kelvollisen rehun aikaansaamista. Kyseisenlaista menetelmää on ehdotettu mm. kanadalaisessa patentissa no. 355 191, jossa sokereina on käytetty puusta hydrolysoimalla saatuja sokereita. Patentissa on todettu puusokerit tässä tarkoituksessa edullisemmiksi kuin ruoko- tai juurikassokeri. Menetelmän etuna on myös se, että hydrolysaatti sisältää hydrolyysiin käytettyä happoa, joka alentaa rehun pH:ta, mikä osaltaan vaikuttaa edullisesti säilöntään.

Aikakauslehtiartikkelissa: Maataloustieteellinen Aikakauskirja, Vol. 50, 1978, ss. 206-211, Maija-Liisa Salo: Puumelassi tuoreviljan säilöntäaineena, on käsitelty sulfiittiselluloosakeiton jäteliemestä johdetun väkevöidyn liuoksen, ns. puumelassin sovel-

tuvuutta viljan ja mäskin säilöntään. Kokeissa on käytetty n. 55% kuiva-ainepitoisuuteen väkevöityä melassiliuosta, josta on poistettu noin 2/3 siihen alunperin sisältyneistä lignosulfonaateista. Liuoksen pH on ollut noin 2. Tätä liuosta on rehuun annosteltu 0, 10 ja 20% rehun kuiva-ainepainosta, ja näin käsiteltyä rehua on säilytetty määrätyissä koeolosuhteissa oleellisesti ilmattomana sekä ilmaa sisältävinä erinä. Koetulosten perusteella on todettu, että kyseisenlainen puumelassi soveltuu varauksin tuoreen viljan ja mäskin ilmattomaan säilöntään, joskin homeen muodostuminen säilörehun pinnalle on ollut ongelmana. Suurista käytetyistä liuosmääristä johtuen, on rehun pH myös kyseisellä happamalla liuoksella saatu laskemaan säilönnän kannalta edulliselle alueelle. Lisäksi on artikkelissa todettu liuokseen sisältyvien puusokereiden, propionihapon ja etikkahapon edullinen vaikutus ilmattomassa tilassa tapahtuvaan säilöntään. Kokeissa saatu rehu voidaan luokitella hyvin säilyneeksi.

Brittiläisestä patentista no. 1 266 648 tunnetaan rehuviljan esikäsitteilymenetelmä, jossa viljaa käsitellään vesiliuoksella, joka sisältää lignosulfonaattia, happoa ja kostutusainetta. Kyseisen esikäsitteilyn tavoitteena on saada vilja käsitellyksi kemiallisesti ja fysikaalisesti siten, että sen ravintoarvo, erityisesti tärkkelys olisi täydellisemmin eläinten hyödynnettävissä. Kyseisellä esikäsitteilyllä onkin jyvän kuoriosaa saatu pehmenneeksi siinä määrin, että käsitteilyliuos pääsee vaikuttamaan tärkkelys-kerrokseen ja geelittämään sitä. Tämä kemiallinen esikäsitteily korvaa useimmissa tapauksissa mekaaniset sekä lämpökäsitteilyt, joita on aikaisemmin käytetty rehuviljan esivalmistamiseksi paremmin eläinten hyödynnettävään muotoon. Kyseinen esikäsitteily helpottaa myös oleellisesti mekaanisia käsitteilyjä, mikäli ne joissakin tapauksissa katsotaan vielä tarpeellisiksi. Esikäsitteilyn kestoajaksi on esitetty 1 - 2 vuorokautta, jolloin kyseessä ei ole missään mielessä rehun säilöntämenetelmä.

Edelläkuvatuissa tunnetuissa säilöntämenetelmissä ei ole myöskään kiinnitetty oleellisesti huomiota säilörehun ruokinnalliseen arvoon ja mahdollisuuksiin sen säilyttämiseksi hyvänä koko rehun säilöntäjakson ajan. Ruokinnallisiin rehuarvoihin on sensijaan kiinnitetty erityishuomiota niissä rehun säilöntämenetelmissä,

joissa säilöntään käytetään formaldehydiä. Formaldehydillä on todettu olevan positiivisia vaikutuksia rehun ravinteiden, etenkin sen valkuaisaineiden suojaamisessa säilöntätappioilta määrällisessä ja laadullisessa suhteessa.

Formaldehydin kanssa samansuuntaisesti vaikuttavina aineina tunnetaan myös tanniinit, erilaiset muut aldehydit sekä käsittelymenetelmänä rehun lämpökäsittely. Näillä menetelmillä on saavutettu varsin hyviä tuloksia, mutta kaikkiin niihin voidaan katsoa sisältyvän omat puutteensa, esimerkiksi korkeina kustannuksina.

Yllättäen olemme keksinnön mukaisesti todenneet, että selluloosan keitosta syntyvään jäteliemeen sisältyy oleellisia määriä aineita, jotka vaikuttavat edullisesti rehun säilymiseen, erityisesti sen valkuaisaineiden säilymiseen rehua ilmattomissa olosuhteissa säilöittäessä.

Kyseinen jäteliuos saadaan selluloosan keiton jälkeen laimeana, vähän kuiva-ainetta sisältävänä vesiliuoksena, jota voidaan muuntaa ja/tai väkevöidä rehun säilöntään paremmin soveltuvaksi, noin 30 - 70% kuiva-ainetta sisältäväksi liuokseksi. Tällainen liuos sisältää yleensä sulfonoitua ligniiniä noin 12-55%, sokeireita noin 20-60%, hemiselluloosaa ja sokerihappoja noin 18-25%, orgaanisia happoja noin 4-12% sekä pienempiä määriä muita yhdisteitä. Käytettävä jäteliemi on peräisin sulfiittikeittoprosessista, jolloin sulfiittikeitossa tulevat kyseeseen sekä hapan sulfiitti että bisulfiittikeitto, eikä myöskään käytetty keittoemäs aseta rajoituksia keksintömme sovellukselle. Keitossa käytettävä puulaji ei myöskään rajoita keksintömme soveltamista, mutta luonnollisesti saatavan jäteliemen koostumus vaihtelee puulajista riippuvaisesti. Jäteliemen koostumus voi vaihdella esimerkiksi happamassa koivusulfiittikeitossa seuraavissa rajoissa:

sulfonoitua ligniiniä	42-55 %	kuiva-aineesta
heksoosisokereita	4-10 %	""- ""-
pentoosisokereita	16-22 %	""- ""-
sokerihappoja	8-10 %	""- ""-
etikka- ja muurahaishappoa	7-12 %	""- ""-

Liuoksen rikkipitoisuus on noin 5-6 % kuiva-aineesta, mikä on eduksi rehunsäilöntäliuoksessa, koska märehitijällä on usein puutetta rikistä. Selluloosateollisuuden käyttämiä puulajeja ovat mänty, kuusi ja koivu. Koivupuun keitossa syntyvän jäteliemen

pentoosisokerit koostuvat lähes kokonaisuudessaan ksyloosista, jonka johdannaista ksylitolia on käytetty menestyksellisesti ruokinnan lisäaineena parantamaan ravinteiden imeytymistä ja mm. asetonitaudin torjuntaan.

Yllättäen olemme suorittamissamme säilöntäkokeissa todenneet, että suhteellisen pienillä määrillä sulfiittiselluloosateollisuuden keittojäteliuosjohdannaista yhdessä erilaisten happojen kanssa käytettynä, on erittäin edullinen säilöntävaikutus ja että sitä käyttämällä saadaan hyvä säilöntätulos. Erityisesti on edullinen vaikutus ilmennyt rehuvalkuaisen hyvänä säilymisenä ja valkuaisen säilöntähäviöt niin määrällisessä kuin laadullisessakin suhteessa on saatu pysymään erittäin vähäisinä. Kokeiden perusteella olemme päätyneet keksinnönmukaiseen säilöntäaineeseen, joka koostuu vaihtoehtoisesti

a) selluloosan happamasta tai neutraalista sulfiittikeitosta syntyvästä jäteliemestä väkevöimällä ja/tai komponentteihinsa jakamalla ja/tai muuntamalla saatua liuosta 30-80 paino-% laskettuna 50 % k.a. sisältävänä liuoksena ja

20-70 paino-% säilöntään edullisesti vaikuttavaa orgaanista ja/tai epäorgaanista happoa tai näiden seosta, kuten muurahais-, etikka-, sitruuna-, sorbiini-, akryyli-, suola-, fosfori- tai rikkihappo, jolloin happomäärä on laskettu seuraavasti: suolahappo 30 %:sena, fosforihappo 85 %:sena, muurahaishappo 85 %:sena, etikkahappo 80 %:sena ja rikkihappo 93 %:sena ja/tai sellaisen hapon suolaa tai suolaseosta, tai

b) selluloosan happamasta tai neutraalista sulfiittikeitosta syntyvästä jäteliemestä väkevöimällä ja/tai komponentteihinsa jakamalla ja/tai muuntamalla saatua kuivattua ainetta, 20-80 paino-%, ja

kohdassa a) mainittujen happojen suolaa tai suolaseosta, edullisesti NH_4 -, Na-, Ca-suolaa, 20-80 paino-%, tai

c) selluloosan happamasta tai neutraalista sulfiittikeitosta syntyvästä jäteliemestä väkevöimällä ja/tai komponentteihinsa jakamalla ja/tai muuntamalla saatua kuivattua ainetta, 15-80 paino-%, ja

kohdassa a) mainittua happoa tai happoseosta, 20-85 paino-%.

Keksinnönmukaista ainetta käytetään edullisesti siten, että annostus on 5 - 25 g kuiva-ainepitoisuudeltaan 50 %:sta jäteliemijohdannaista/100 g rehuaineen raakavalkuaista.

Eri happojen ei ole todettu suurestikaan vaikuttavan säilöntätulokseen keksinnönmukaisesti yhdessä sulfiittiselluloosan keittojäteliemijohdannaisen kanssa käytettynä. Hapon käyttö on kuitenkin osoittautunut välttämättömäksi, sillä vaikkakin pelkällä keittojäteliemellä saataisiin rehun valkuaisaineet säilymään tyydyttävästi, ei muut säilymiseen vaikuttavat säilöntätoiminnot tapahdu riittävästi tai oikeasuuntaisesti ilman riittävää haponkäyttöä. Vaikka mm. happaman sulfiittikeiton jäteliemi on varsin hapanta, on keksinnössämme käytettävän liuoksen määrä kuitenkin niin pieni, että pelkän jäteliemijohdannaisen happosisältö ei riitä laskemaan rehun pH:ta riittävästi mikrobitoiminnan ohjaamiseksi edulliseen suuntaan säilönnässä.

Keksinnönmukainen säilöntäaine on myös taloudellisessa mielessä varsin edullinen, sillä selluloosan keittojäteliuosta syntyy suuria määriä, ja varsinkin Ca-sulfiittikeiton jäteliemi on ollut varsin ongelmallinen ympäristöhaitta, koska jäteliemi on vain kustannuksia aiheuttavasti hyödynnettävissä. Ns. liukoisille emäksille perustuville sulfiittikeittoliemille on tosin kehitetty taloudellisempia uudistamismenetelmiä kuin pelkkä lämpöarvon talteenottaminen. Jäteliemeen sisältyvät sokerit vaikuttavat myös edullisesti rehun säilöntätapahtumissa, ja jäteliemen mukana saadaan rehuun kivennäisaineita, joista eläimillä esiintyy puutetta.

Koetulokset ovat osoittaneet, että sulfiittiselluloosakeiton jäteliemijohdannaista sisältävillä liuoksilla rehua säilöittäessä on säilötystä rehusta veteen liukenevan typen määrä selvästi alentunut. Vesiliukoisten typpiyhdisteiden määrä rehussa on hyvä ilmaisinsille, missä määrin rehun valkuaisaineet ovat hajonneet säilönnän aikana pienimolekyyllisiksi, ruokinnan kannalta vähempiarvoisiksi yhdisteiksi. Tätä vaikutusta voidaan verrata vaikutukseen, joka aikaansaadaan esimerkiksi formaldehydillä tai tanniinilla.

Liukoisen typen määrä rehussa vaihtelee myös lannoituksesta, sääolosuhteista, korjuu- ja säilöntätekniikasta riippuen. Tästä

johtuen nitriitti-, nitraatti-, ammoniakki- ja amidi- ym. liukoisten tyypiyhdisteiden pitoisuudet vaihtelevat näistä tekijöistä riippuen suurestikin. Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan kuitenkin yllämainittua valkuaisen hajoamista olennaisesti estää. Oheisilla esimerkeillä kuvataan keksinnön mukaisella menetelmällä saatuja tuloksia, jotka osoittavat, että keksinnön merkitys on useampitahoinen:

1. Saadaan hygieenisessä mielessä hyvää rehua, jolla voidaan toteuttaa tehokas tuotanto.
2. Voidaan pienentää säilörehun määrällisiä varastointitapioita.
3. Voidaan säilyttää ravinteet edullisessa muodossa.
4. Keksinnöllä voidaan hyödyntää taloudellisella tavalla tuotetta, joka tyypillisesti on luonnonsuojelullisesti hankala.
5. Keksinnönmukaisella aineella on todistettavasti myös ravintoainevaikutusta. Tämä koskee erityisesti sulfiittijäteliuosta.
6. Keksinnönmukainen liuos on taloudellisesti edullinen.
7. Keksinnönmukainen menetelmä on sekä säilöntä- että ruokintaopillisesti edullinen.
8. Selluloosakeittojäteliuksella on edullinen vaikutus valkuaisen säilymiseen.

Seuraavat esimerkit valaisevat keksintöä.

Esimerkki 1:

15.6.1978 tehtiin rehua 1000 kg:n siiloihin. Koejäsenet ja tulokset oheisessa taulukossa. Annostus 5 l/tn seuraavia seoksia:

Seos I	formaliinia (37%)	55 %
	etikkahappoa (80%)	30 %
	stabilointiliuosta	15 %
Seos II	muurahaishappoa (85%)	100 %
Seos B ₁	sulfiittijäteliuos (50%)	40 %
	suolahappoa (37%)	30 %
	muurahaishappoa (85%)	30 %
Seos B	sulfiittijäteliuos (50%)	100 %

Siilot avattiin 7.8.1978 ja syötettiin teurasmulleille. Rehut olivat raikkaan tuoksuisia, maittavia ja eläimet söivät niitä hyvin.

Analyysitulokset:

	pH	sokeri	NH ₄ N / kok.N	H ₂ O liuk.N/ kok.N	Voihappoa	kg/ry
seos I	4,7	1,52	5,2	51,8	0,015	5,10
seos II	4,8	1,86	3,0	59,8	0,031	4,86
seos B ₁	3,6	1,68	2,6	51,8	0,000	4,45
seos B	4,5	0,41	7,2	53,5	0,403	5,21

Seoksella B₁ saatiin paras tulos. Yllättävää oli se, että yhdessä happojen kanssa sulfiittijäteliuoksen sisältämät sulfonaatit vähensivät valkuaisen hajoamista yhtä tehokkaasti kuin formaliini, kuten H₂O-liukoisen N:n sarakkeesta voidaan todeta. ^{Miltei} sama vaikutus voidaan havaita myös pelkällä sulfiittijäteliuksella liukoisen typen suhteen.

Analyysituloksista voidaan myös todeta, että pelkällä sulfiittijäteliuoksella ei saatu hyvää säilöntätulosta, mikä näkyy voihamon ja ammoniumtypen suurista määristä sekä alhaisemmasta sokeripitoisuudesta.

Esimerkki 2:

Tehtiin koerehuja 3 kpl 3.8.1978 3000 kg:n siiloihin. Koejäsenenä olivat seuraavat:

1. Seos I esimerkistä 1
2. Sulfiittijäteliuosta (50%) 2 l/tn ruohoa +
Muurahaishappoa (85%) 2,5 l/tn ruohoa
3. Sulfiittijäteliuosta (50%) 5 l/tn ruohoa +
Muurahaishappoa (85%) 2,5 l/tn ruohoa.

	pH	kg/ry	kuiva- aine sulavuus %	N- tase g/pv	Syönti g/el/pv	Valk. biol. arvo	Kuiva- aine tappio %	Raaka- valk. tappio %
1.	4,80	5,39	73,1	7,8	1361	47,6	20,7	22,0
2.	4,69	5,32	73,8	8,4	1333	48,3	17,1	21,2
3.	4,66	5,35	74,1	7,3	1362	46,0	20,3	24,7

On tunnettua, että formaldehydillä voidaan parantaa N-tasetta sen valkuaista suojaavan vaikutuksen ansiosta. Samalla sulavuus yleensä alenee. Tästä kokeesta voidaan yllättäen todeta, että sulfiittijäteliuos (esim. 2 l = 2,6 kg/tn eli 5,2 g sulfiittijäteliuosta k.a. 50%/ 100 g raakavalkuaista) antoi jopa selvästi paremman tuloksen yhdessä 2,5 l muurahaishapon kanssa. 2,5 kertaa suurempi sulfiittijäteliuosannos on antanut lievästi huonomman tuloksen saman happomäärän kanssa.

On tunnettua, että säilöntätappioita voidaan pienentää käyttämällä formaldehydipitoista säilöntäainetta. Yllättäen on todettu, että sulfiittijäteliuos antaa samankaltaisen vaikutuksen. Suurempi sulfiittijäteliuosannos on aiheuttanut lievästi suuremmat raakavalkuaistappiot. Verrattaessa formaldehydiä sisältäviä koejäsenen 1 tyyppisiä säilöntäaineita muurahaishappoon on ero kokeissa yleensä ollut oheisia vaihteluja selvästi suurempi, jopa yli 5%:n luokkaa.

Esimerkki 3:

Tehtiin kolme säilörehua n. 1200 kg 22.8.1979. Seuraavia säilöntäaineseoksia käytettiin:

Siilo I	Muurahaishappo (85%)	5 l /tn
Siilo II	Sulfiittijäteliuosta (50%)	3,0 kg/tn = 2,3 l
seos B ₁₂	Muurahaishappo (85%)	1,0 kg/tn
	Suolahappoa (37%)	1,0 kg/tn
Siilo III	Sulfiittijäteliuosta (50%)	2,0 kg/tn = 1,5 l
seos B ₁₅	Muurahaishappo (85%)	1,0 kg/tn
	Suolahappo (37%)	1,0 kg/tn

Siilot avattiin 24.9.1979 ja syötettiin lisärehuna lypsylehmille. Mitään ruokintahäiriöitä ei todettu. Analyysitulokset olivat seuraavat:

	Ulkonäkö ja hajua	pH	NH ₄ N/ kok. N	H ₂ O liuk.N/ kok. N	kg/ry	sulava raaka- valk. g/ry:ssä
Siilo I	hyvä	4,3	7,57	37,8	8,3	162
Siilo 2	hyvä	4,0	5,49	19,7	8,0	167
Siilo 3	hyvä	4,5	17,54	31,5	9,2	144

Tuloksista voidaan todeta että 2,3 l sulfiittijäteliuosta on antanut hyvän tuloksen. Ammoniakkitypen osuus on alhainen ja vesiliukoisen typen määrä n. 20 %-yksikköä alhaisempi kuin muurahaishapolla. Jos sulfiittijäteliuoksen määrä oli 1,5 l (siilo 3), saatiin vielä lievä valkuaisen hajoamista estävä vaikutus, mutta rehun laatu ei enää muiden kriteerien perusteella ollut hyvä (pH, NH₃N).

Esimerkki 4:

Tutkittiin eri happojen soveltuvuutta säilönnässä sulfiittijäteliuoksen kanssa pikkusiiloissa (4,5 kg ruohoa). Koerehuja säilytettiin 1 kk, jonka jälkeen siilot purettiin. Koeliuokset olivat seuraavat:

I	Sulfiittijäteliuosta (50%)	60 %
Liuos B ₁₂	Muurahaishappoa (85%)	20 %
	Suolahappoa (37%)	20 %
II	Sulfiittijäteliuosta (50%)	60 %
	Suolahappoa (37%)	40 %
III	Sulfiittijäteliuosta (50%)	60 %
	Etikkahappoa (80%)	40 %
IV	Sulfiittijäteliuosta (50%)	60 %
	Muurahaishappoa (85%)	40 %
V	Muurahaishappoa (85%)	100 %

Koeliuoksia annosteltiin 5 l/tn.

Kaikki koejäsenet olivat säilyneet erinomaisesti, kuten seuraavista tunnusluvuista huomataan.

Koe- jäsen	Aistin- v. arv.	pH	NH ₃ N/ kok. N	H ₂ O liuk.N/ kok. N	Raakavalk. % ka:ssa	kg/ry
I	hyvä	4,2	2,0	27,3	15,8	6,3
II	hyvä	4,1	2,1	23,7	14,9	6,3
III	hyvä	4,1	3,1	27,1	14,9	6,5
IV	hyvä	4,3	3,2	25,7	14,3	6,5
V	hyvä	4,4	2,2	30,1	14,8	6,3

Voihappoa ei ollut missään koerehussa. Lyhyestä säilytysajasta johtuen valkuaisen hajoamista oli tapahtunut vasta vähän. Sulfiittijäteliuoksen vaikutus on kuitenkin näkyvissä. Eri hapoilla ei sen sijaan tunnu olevan suurtakaan eroa.

Esimerkki 5:

Oheisessa kuviossa 1 on esitetty laboratoriomittakaavassa saatuja tuloksia säilöittäessä noin 5 kg:n siiloihin rehua. Sen perusteella voidaan nähdä, että sulfiittijäteliuosmäärän (SSL) laskiessa noin 5 g SSL/100 g kr.v. kasvaa liukoisen typen osuus kokonaistypestä (SSL) arveluttavan suureksi. Toisaalta, jos sulfiittijäteliuosmäärä kasvaa yli 25 g SSL/100 g raakavalkuaista,

ei enää saavuteta mainittavaa etua liukoisen typen osuudessa kokonaistypestä. Kaikki rehut olivat moitteettomia laadultaan, niiden pH:n vaihdellessa 3,8 - 4,2 välillä. Koeliuoksissa käytettiin sulfiittijäteliuoksen ja happojen seoksia. Käytettäessä yksin sulfiittijäteliuosta (piste ^Q, 17.2 g SSL/100 g r.v.), joka näyttäisi olevan optimialueella, ei saatu hyvää säilöntätulosta. Liukoisen typen määrä oli suuri ja lisäksi rehussa oli runsaasti voihiappoa.

Taulukko I

Koeliuos	g SSL/100 g r.v.	Liuk. N/ kok. N
B ₁₂	9,05	50,9
B ₁	6,55	53,6
B ₁₀	4,58	65,6
B ₂₁	6,41	27,6
B ₁₂	11,08	27,3
B ₁₇	13,75	24,7
B ₁₈	14,60	32,1
Sulfiittijäteliemi		
50% kuiva-ainetta	17,18	67,1
B ₁₆	4,67	55,8
B ₁₂	10,32	28,6
B ₁₂	20,90	18,2
B ₁₂	32,33	30,0

Koeliuosten koostumuksia (%):	B ₁₂	B ₁	B ₁₀	B ₁₅	B ₁₆	B ₁₇	B ₁₈	B ₂₁
Sulfiittijäteliemi (SSL) (50% ka.)	60	40	30	50	30	70	80	34
muurahaishappo 85%	20	30	40	25	35	15	10	33
suolahappo 37%	20	30		25	35	15	10	33
fosforihappo 85%				20				
propionihappo 100%				10				

Esimerkki 6:

Tutkittiin kuivatun sulfiittijäteliuoksen vaikutusta rehun säilöntään käytettynä yhdessä happojen tai kuivan happosuolan kanssa. Säilönnässä käytettiin ruohoa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli noin 20 %. Säilöntäkoejakso oli 5 viikkoa.

Kokeissa käytettiin kauppatavarana saatavaa kuivattua kalsiumlignosulfonaattia, jatkossa merkitty SBX, sekä kuivattua natriumlignosulfonaattia, merkitty SLN.

Näitä kuivatuotteita käytettiin säilöntäkokeissa yhdessä happoliuoksen kanssa, joka koostui väkevästä suolahaposta ja muurahaishaposta (85 %) suhteessa 50/50 paino-%, tai yhdessä kalsiumformiaatin kanssa.

Käytetyille lignosulfonaattituotteille saatiin seuraavat analyysitulokset:

Taulukko II

	<u>SBX</u>	<u>SLN</u>
Kosteus	5 %	5 %
Tuhkapitoisuus	11 %	21 %
Puusokerit	40 %	ei mitattu
Pelkistävät sokerit	ei mitattu	13 %
pH vesiliuoksena	4,7	5,3

Säilöntätulokset

	pH (loppu)	NH ₄ -N/ kok. N	vesiliuk. N/ kokonais-N
1. SLN + happoseos	4,0	4,3	18,1
2. SLN + kalsiumformiaatti	4,0	4,7	29,3
3. painorehu (ei säilöntä- ainetta)	4,0	6,6	35,3

Kaikki rehut olivat hyvin säilyneitä ja niissä oli raikas tuoksu. Voihapon muodostusta ei voitu havaita.

Kokeessa käytetyt säilöntäaineet olivat:

Koeaine 1

Natriumlignosulfonaatti, SLN	60 paino-%
Suolahappo, 37 %	20 "
Muurahaishappo, 85 %	20 "
Käytetty ainemäärä, 5 l/tonni rehua	

Koeaine 2

Natriumlignosulfonaatti, SLN

50 paino-%

Kalsiumformiaatti

50 "

Käytetty ainemäärä, 5 kg/tonni rehua

Koeaine 3

Ei säilöntäainetta

Esimerkki 7:

Kokeessa käytettiin säilöntään samaa ruohoa kuin esimerkissä 6. Samoin käytetyt säilöntäaineet olivat samoja kuin esimerkissä 6 on määritetty (Taulukko II). Säilöntäjakso 5 viikkoa.

Säilöntätulokset

	pH (loppu)	NH ₄ -N/kok.-N
1. Kalsiumlignosulfonaatti + happoseos	4,0	7,9
2. Natriumlignosulfonaatti + happoseos	3,9	4,9
3. Kalsiumlignosulfonaatti + kalsiumformiaatti	4,0	6,0

Kokeessa käytetyt ainesekokset olivat:

Koeaine 1

Kalsiumlignosulfonaatti, SBX

25 paino-%

Suolahappo, 37 %

25 "

Muurahaishappo, 85 %

25 "

Vesi

25 "

Käytetty ainemäärä, 5 l/tonni rehua

Koeaine 2

Kuten kokeessa 1, mutta käytetty lignosulfonaatti oli natriumlignosulfonaattia, SLN. Käytetty määrä oli 5 l/tonni rehua.

Koeaine 3

Kalsiumlignosulfonaatti, SBX

50 paino-%

Kalsiumformiaatti

50 "

Käytetty ainemäärä, 4 kg/tonni rehua

Koetulokset osoittavat, että ruoho oli hyvin säilynyttä. Rehun tuoksu oli raikas. Voihapon muodostusta ei voitu havaita.

Esimerkki 8:

Säilöttiin ruohoa noin 1200 kg säilöntäseoksella, joka sisälsi 71 paino-% muurahaishappoa ja 29 paino-% kalsiumlignosulfonaat-

tia, SBX. Säilöntäaika oli 6 viikkoa. Käytetyn säilöntäaineen määrä oli 3 l/tonni rehua.

Kun siilot avattiin, voitiin pH:ksi mitata 4,0. Rehun ulkonäkö ja tuoksu olivat hyvät. Hometta ei voitu havaita. Rehu syötettiin lypsylehmille, jotka söivät rehua hyvin. Rehu ei aiheuttanut eläimille terveyshaittoja, ja maidon tuotanto oli hyvä.

Esimerkki 9:

Tutkittiin eri happojen ja niiden suolojen säilöntävaikutusta yhdessä sulfiittijäteliuksen kanssa. Kokeissa säilöttiin koesiiloissa ruohoa, johon kutakin säilöntäainetta lisättiin 5 kg/tn. Säilöntäjakso oli 7 viikkoa ja vertailuna oli muurahaishapolla säilötty ruoho.

Koeaine	Osuus seoksessa	pH (loppu)	NH ₄ -N/ kok.-N	Voihappo- %
1. 85 %-Muurahaishappo	100 %	4,3	10,0	0,218
2. 25 %-Sulfiittijäteliuos	51,5 %	4,1	12,5	-
Ammoniumasetaatti	25,0 %			
Ammoniumformiaatti	12,3 %			
85 %-Muurahaishappo	11,2 %			
3. SLN	32 %	4,1	6,3	0,013
Kaliumsorbaatti	8 %			
Natriumasetaatti	30 %			
Kalsiumformiaatti	20 %			
Natriumsitraatti	10 %			
4. 50 %-Sulfiittijäteliuos	50 %	3,9	5,8	-
85 %-Muurahaishappo	10 %			
32 %-Suolahappo				
5. 50 %-Sulfiittijäteliuos	50 %	3,8	5,6	-
85 %-Muurahaishappoa	25 %			
93 %-Rikkihappo	25 %			
6. 50 %-Sulfiittijäteliuos	50 %	4,0	6,3	-
85 %-Muurahaishappo	25 %			
Akryylihappo	25 %			

SLN = kuivattu natriumlignosulfonaatti

prosentit painoprosentteja

- = voihippaa ei havaittu

Kullakin koeaineella saatiin hyvä säilöntätulos, voi happopitoisuus oli jopa parempi kuin kontrollikokeessa. Kun käytettiin ammoniumsuoloja, varsinaisen säilönnässä muodostuneen ammoniumtypen osuus jäi pieneksi (5,1 %) ja rehun laatu oli muiden kriteerien mukaan hyvä.

Rikkihappoa käytettäessä koeaine selkeytettiin ennen säilöntään käyttämistä. Koejäsenet 2 ja 3 lisättiin suolanmuotoisina, muut nesteinä.

Lihantuotantokoe:

Tutkittiin koeliuosten vaikutusta lihantuotannossa lihanau-doilla. Kokeessa oli 12 eläintä ryhmässä. Koe-eläinten keskipai-no oli kokeen alkaessa n. 260 kg.

Koetta varten valmistettiin koerehuja käyttäen säilöntäainei-na muurahaishappoa, B₁₅ ja B₂₄.

Koeliuosten koostumus oli seuraava:

	B ₁₅	B ₂₄
Sulfiittijäteliemi (kuiva-aine 50 %)	50 paino-%	50 paino-%
Muurahaishappo (85 %)	25 "-"	-
Suolahappo (37 %)	25 "-"	50 "-"

Kokeen kestätyä 3 kuukautta olivat lisäkasvut eri ryhmissä seuraavat:

	Muurahaishappo	B ₁₅	B ₂₄
Lisäkasvu g/pv	935	964	1018

Ero muurahaishapon ja B₁₅ välillä on 3,1 % ja vastaavasti muurahaishapon ja B₂₄ välillä 8,9 %, jotka on katsottava merkittä-väksi kasvueroksi lihantuotannossa vertailurehuna käytettyyn muu-
rahaishapporehuun nähden.

Maidontuotantokoe:

Maidontuotannossa verrattiin keskenään edellisen esimerkin muurahaishapolla ja B₁₅:llä säilötyn ruohon maidontuotantovaikutus-ta. Koeryhmät käsittivät 12 eläintä. Ryhmien keskimääräinen ikä, elopaino, poikimisajankohta ja edellisen tuotantokauden taso on ollut mahdollisimman samankaltainen.

Valmistelu- ja säilökauden jälkeen varsinaisessa kokeessa saa-tiin seuraavat, alustavat tulokset maidontuotannossa (kts. kuva 2).

Tuloksista voidaan havaita, että vaikka muurahaishapporyhmäl-lä varsinainen koe alkoi korkeammalta tuotostasolta, se varsin no-peasti laski alle B₁₅:n tuotoksen, joka pysyi ihanteellisen tasai-sena. Ero on erittäin merkittävä B₁₅:n hyväksi, jos otetaan huo-mioon koko laktaatiokaudella syntyvä erotus.

Käytettäessä säilöntäaineena pelkästään selluloosakeiton jäte-liuosta, saadaan käytännön annostusalueella (alle 10 l/tn) niin heikkolaatuisia rehuja, ettei niitä ole katsottu aiheelliseksi ot-taa koejäseneksi eläinkokeisiin.

Edellä mainitusta syystä johtuen ei selluloosateollisuuden jäteliuoksia yksinään ole käytetty säilöntäaineena käytännössä tietääksemme missään maailmassa.

Patenttivaatimukset:

1. Säilöntäaine rehujen, kuten ruohojen, viljan, mäskin ym. säilömiseksi, t u n n e t t u siitä, että siihen sisältyy vaihtoehtoisesti

a) selluloosan happamasta tai neutraalista sulfiittikeitosta syntyvästä jäteliemestä väkevöimällä ja/tai komponentteihinsa jakamalla ja/tai muuntamalla saatua liuosta 30-80 paino-% lasketuna 50 % k.a. sisältävänä liuoksena ja

20-70 paino-% säilöntään edullisesti vaikuttavaa orgaanista ja/tai epäorgaanista happoa tai näiden seosta, kuten muurahais-, etikka-, sitruuna-, sorbiini-, akryyli-, suola-, fosfori- tai rikkihappo, jolloin happomäärä on laskettu seuraavasti: suolahappo 30 %:sena, fosforihappo 85 %:sena, muurahaishappo 85 %:sena, etikkahappo 80 %:sena ja rikkihappo 93 %:sena ja/tai sellaisen hapon suolaa tai suolaseosta, tai

b) selluloosan happamasta tai neutraalista sulfiittikeitosta syntyvästä jäteliemestä väkevöimällä ja/tai komponentteihinsa jakamalla ja/tai muuntamalla saatua kuivattua ainetta, 20-80 paino-%, ja

kohdassa a) mainittujen happojen suolaa tai suolaseosta, edullisesti NH_4^- -, Na-, Ca-suolaa, 20-80 paino-%, tai

c) selluloosan happamasta tai neutraalista sulfiittikeitosta syntyvästä jäteliemestä väkevöimällä ja/tai komponentteihinsa jakamalla ja/tai muuntamalla saatua kuivattua ainetta, 15-80 paino-%, ja

kohdassa a) mainittua happoa tai happoseosta, 20-85 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen säilöntäaine, t u n n e t t u siitä, että selluloosakeiton jäteliemi on koivusulfiittikeiton jätelientä.

3. Patenttivaatimuksen 1 kohdan a) mukaisen säilöntäaineen käyttö rehujen, kuten ruohojen, viljan, mäskin ym. ilmattomassa säilömisessä, t u n n e t t u siitä, että rehuun lisätään säilöntäainetta siten, että annostus on 3-10 l säilöntäainetta/t rehua.

4. Patenttivaatimuksen 1 kohdan b) mukaisen säilöntäaineen käyttö rehujen, kuten ruohojen, viljan, mäskin ym. ilmattomassa säilömisessä, t u n n e t t u siitä, että rehuun lisätään säilön-

täainetta siten, että annostus on 2-7 kg säilöntäainetta/t rehua.

5. Patenttivaatimuksen 1 kohdan c) mukaisen säilöntäaineen käyttö rehujen, kuten ruohojen, viljan, mäskin ym. ilmattomassa säilömisessä, t u n n e t t u siitä, että rehuun lisätään säilöntäainetta siten, että annostus on 3-8 l säilöntäainetta/t rehua.

6. Patenttivaatimuksen 3, 4 tai 5 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että rehuun lisätään säilöntäainetta siten, että annostus on 5-25 g kuiva-ainepitoisuudeltaan 50 %:sta jäteliemi-johdannaista/100 g rehuaineen raakavalkuaista.

Patentkrav:

1. Ensileringsmedel för ensilering av foder, såsom gräs, spannmål, mäske e.l., k ä n n e t e c k n a t därav, att det innehåller alternativt

a) en lösning erhållen genom koncentrering och/eller uppdelning i sina komponenter och/eller modifiering av avlut från surt eller neutralt cellulosasulfitkok, i en mängd av 30-80 vikt-% beräknad såsom en 50 % torrsubstans innehållande lösning, och

20-70 vikt-% av en på ensileringen fördelaktigt verkande organisk och/eller oorganisk syra eller en blandning av dessa, såsom myr-, ättik-, citron-, sorbin-, akryl-, salt-, fosfor- eller svavelsyra, varvid syramängden beräknats på följande sätt: saltsyran såsom 30 %:ig, fosforsyran såsom 85 %:ig, myrsyran såsom 85 %:ig, ättiksyran såsom 80 %:ig och svavelsyran såsom 93 %:ig, och/eller ett salt eller en saltblandning av en dylik syra, eller

b) en torr produkt erhållen genom koncentrering och/eller uppdelning i sina komponenter och/eller modifiering av avlut från surt eller neutralt cellulosasulfitkok, 20-80 vikt-% och

ett salt eller en saltblandning av de under a) nämnda syrorna, speciellt NH_4 -, Na-, Ca-salt, i en mängd av 20-80 vikt-%, eller

c) en torr produkt erhållen genom koncentrering och/eller uppdelning i sina komponenter och/eller modifiering av avlut från surt eller neutralt cellulosasulfitkok, 15-80 vikt-% och

en under punkt a) nämnd syra eller syrablandning i en mängd av 20-85 vikt-%.

2. Ensileringsmedel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosakokavluten är avlut från björksulfitkok.

3. Användning av ett ensileringsmedel enligt patentkravet 1, punkt a), för luftfri ensilering av foder, såsom gräs, spannmål, mäske.l., k ä n n e t e c k n a d därav, att fodret tillföres ensileringsmedel så att doseringen är 3-10 l ensileringsmedel/ton foder.

4. Användning av ett ensileringsmedel enligt patentkravet 1, punkt b) för luftfri ensilering av foder, såsom gräs, spannmål, mäske.l., k ä n n e t e c k n a d därav, att fodret tillföres ensileringsmedel så att doseringen är 2-7 kg ensileringsmedel/ton foder.

5. Användning av ett ensileringsmedel enligt patentkravet 1, punkt c) för luftfri ensilering av foder, såsom gräs, spannmål, mäske.l., k ä n n e t e c k n a d därav, att fodret tillföres ensileringsmedel så att doseringen är 3-8 liter ensileringsmedel/ton foder.

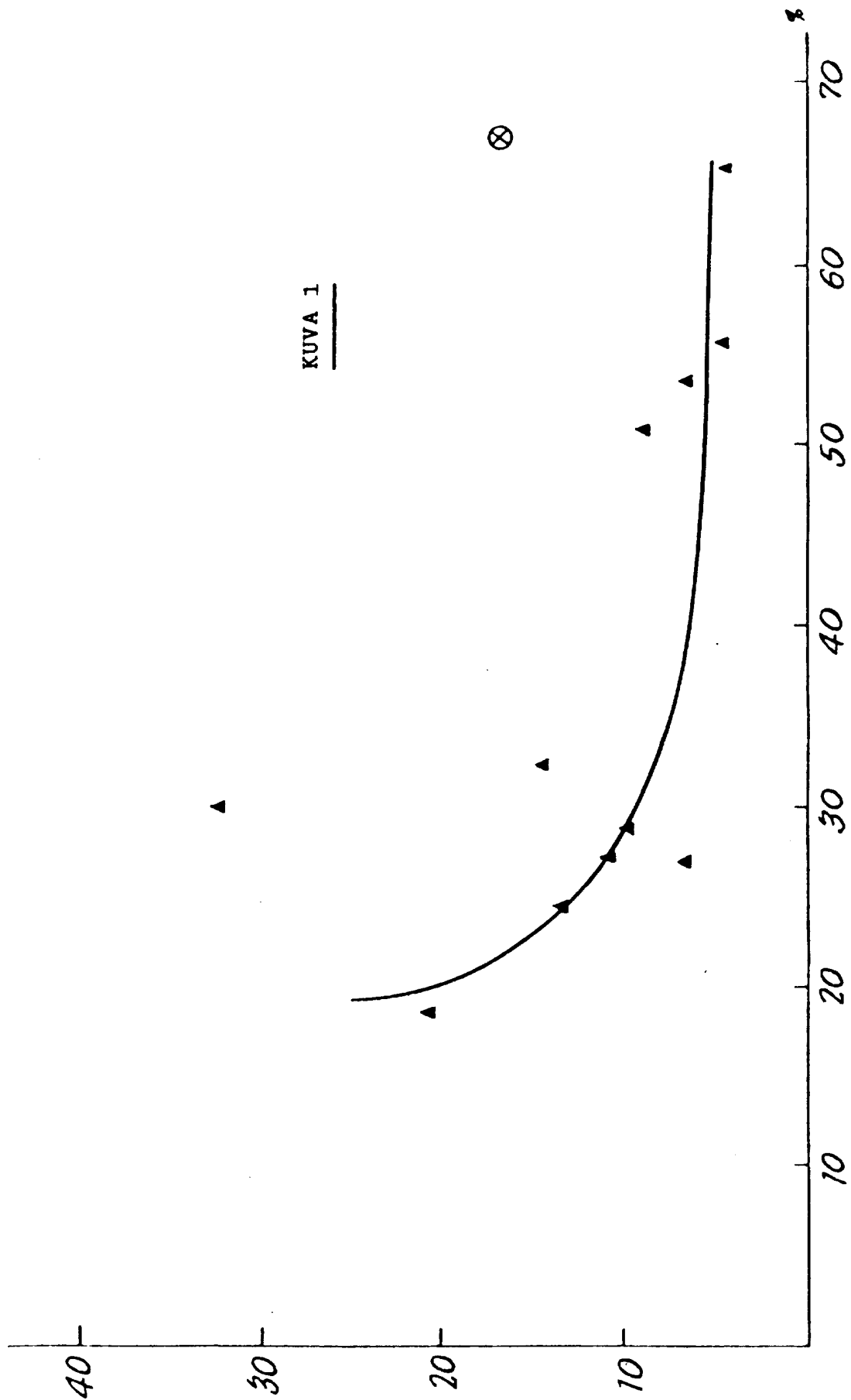
6. Användning enligt patentkravet 3, 4 eller 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att fodret tillföres ensileringsmedel så att doseringen är 5-25 g avlutsderivat med en torrhalt av 50 %, per 100 g foderråprotein.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

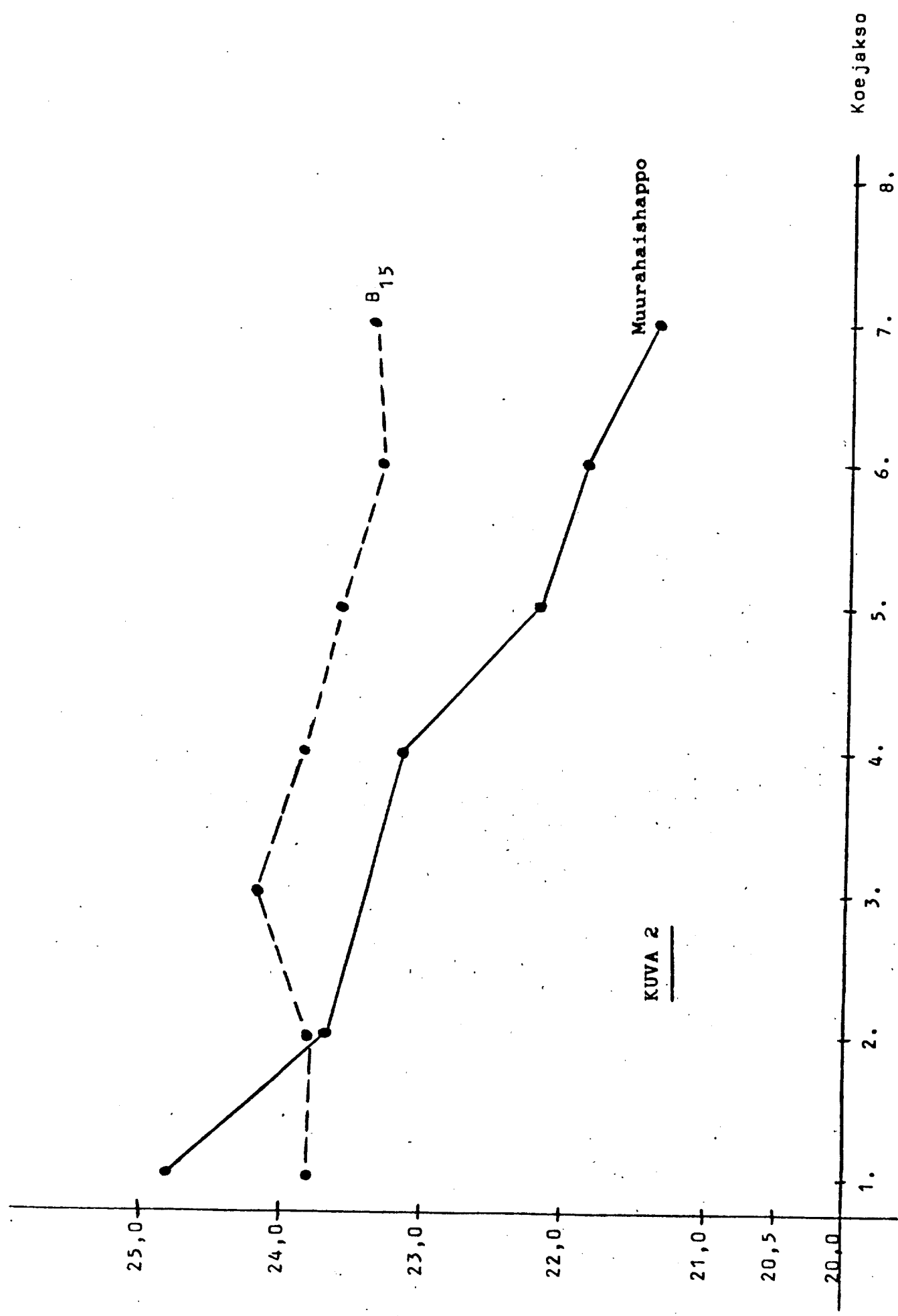
Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 782534 (A 23 K 3/00).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 722 691 (53 g 5/01).

SULFIITIJÄTELIUOS (50% ka) / 100 g RAAKAVALKUAISTA



KUVA 1



KUVA 2