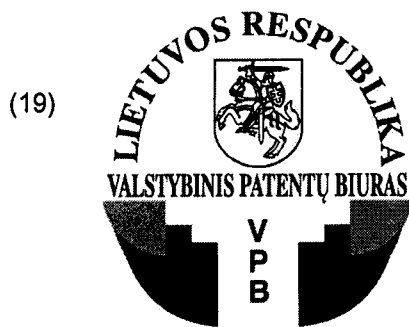




(10) **LT IP362 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **IP362** (51) Int. Cl. (2006): **A23K 3/00**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 02 26**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 07 15**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: **920886, 1992 02 27, FI**

(71) Pareiškėjas:  
**KEMIRA OY, P.O. Box 44, FIN-02271 Espoo, FI**

(72) Išradėjas:  
**Harri HAKLI, FI**  
**Thomas AHLNAES, FI**  
**Aino RAURAMAA, FI**  
**Markku VIRKKI, FI**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:  
**Marius JAKULIS - JASON, AAA Baltic Service Company, J.Jasinskio g. 16A,**  
**LT-01112 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:  
**Žalių pašarų konservantas**

(57) Referatas:  
—

## ZALIŲ PAŠARŲ KONSERVANTAS

Šis išradimas siejamas su konservantu žaliems pašarams, turinčiu benzoinės rūgšties ir aktyvaus komponento, paruošto skruzdžių rūgšties pagrindu, ir skatinančiu pieno rūgšties fermentaciją.

Pagal AIV technologiją žalią pašarą galima silosuoti, pridėjus rūgšties, kuri sumažina pH reikšmę žemiau 4. Ši rūgštis gali būti mineralinė rūgštis, arba organinė rūgštis, arba jų mišinys.

Rūgštus konservanto tirpalas sukelia didžiulę irėngimų, kuriuose maišomas konservantas su siloso žaliavomis, koroziją. Be to stiprūs rūgščių tirpalai kelia pavojų darbo saugumui, nes gali pažeisti odą ir akis, o susidaręs rūgšties rūkas gali erzinti kvėpavimo takus. Todėl labai pageidautina rasti mažiau rūgštesnius konservantus, kurie tuo pat metu turėtų dideli konservavimo efektyvumą.

Zinoma, kad maisto saugojimui kaip aromatinis agentas arba maisto apsaugai nuo sugedimo naudojamas etilo formiatas. Pagal JAV patento paraišką 3,062,659 etilo formiatas naudojamas šakniagumbių dygimui ir vaisių bei daržovių persirpimui slopinti. JAV patento paraiškoje 4,834,987 aprašytas etilo formiato naudojimas jogurto, sūrių, salyklo ir konservuotų daržovių gamybai.

Zinoma, kad etilo formiatas naudojamas ir kaip kitų žemės ūkio gaminių, tarkim žolių, džiovintų vaisių, grūdų ir riešutų

konserwantas (Pesticides 20 (12), P.P. Deo et al., "Further studies on prevention of storage molds of gram by application of chemicals", pp. 43-44, 44, ir Tarptautinio simpoziumo "Practical aspects of controlled atmosphere fumigation in grain storages" darbai (1983), Perth, Western Australia, M. Muthu et al., "Ethylformate as a safe general fumigant", Central Food Technology Research Institute, Mysore 570 013, India (1984), pp. 369-393).

Be to etilo formiatas naudojamas ir kaip insekticidas supakuotų salotų lapų apsaugai nuo Myzus persicae amaro (Journal of Economic Entomology (1984), 77 (3), pp. 569-573).

Gaminant žalius pašarus, kad jie būtų kokybiški ir gerai laikytųsi, labai svarbu skatinti pieno rūgšties fermentaciją, kad ši fermentacija vyktų žemesnėje temperatūroje ir nustelbtų kitus fermentacijos procesus. Taip pat labai svarbu slopinti priešingus fermentacijos procesus, ypač neleisti augti tiems mikroorganizmams, kurie skaldo baltymus ir sukelia sviesto rūgšties fermentaciją. Baltymų skaldymo metu silose susidaro labai daug amonio ir aminų. Skruzdžių rūgštis slopina baltymus skaldančių mikrobu augimą. Deja, skruzdžių rūgštis sukelia jau minėtas praktines korozijos ir darbo saugumo problemas.

Dabar buvo pastebėta, kad šiuos trūkumus galima pašalinti ir gauti gerus rezultatus, naudojant naujo tipo konservantą, kurio pagrindinė charakteristika pateikta išradimo apibrėžties 1 punkte.

Buvo pastebėta, kad konservantas su benzoine rūgštimi ir etilo formiatu yra geresnis už konservantus, kuriuose yra tik benzoinė rūgštis arba tik etilo formiatas.

Atrodo, kad etilo formiato efektyvumo priežastis yra tai, kad jis, tokiu pat būdu kaip skruzdžių rūgštis, selektyviai skatina pieno rūgšties fermentaciją. Tačiau priešingai, negu naudojant skruzdžių rūgštį, šiuo atveju konservanto pridėjimas nesumažina pašarų pH reikšmės žemiau 4. Naudojant etilo formiatą, pH reikšmė mažėja lėčiau, negu pridėjus skruzdžių rūgšties, ir todėl išvengiama anksčiau minėto kenkimo žmonėms ir irangai.

Patogiausia, jei konservanto koncentracija yra 10-98 svorio %, geriausiai 20-80 svorio % etilo formiato.

Kai etilo formiatas naudojamas tokiu būdu su benzoine rūgštimi, jo kieki galima gerokai sumažinti. Benzoinė rūgštis

4

kaip konservantas jau žinoma iš FI patento publikacijos 63328, ir žinoma, kad ji reguliuoja pelėsių grybelių augimą pašarų mišiniuose. Tačiau benzoinė rūgštis, o ypač jos druskos, blogai tirpsta rūgščių tirpaluose, pavyzdžiui silosavimui naudojamose skruzdžių rūgštyje. Kieta būklė bei tendencija iškristi i nuosėdas sąlygoja daug įvairių praktinių nepatogumų, pavyzdžiui užkemšamos purkštuvų skylutės arba iškrinta nuosėdos konservanto suspensijoje. Tačiau dabar pasirodė, kad benzoinė rūgštis ir jos druskos gerai tirpsta etilo formiate, taigi šiuo atveju minėtų nepatogumų irgi galima išvengti.

Vienu patogiu naudojimo atveju konservante yra maždaug 5-98 svorio % etilo formiato ir 2-50 svorio % benzoinės rūgšties.

Etilo formiatas puikiai tinka konservantų tirpalams, kuriuose yra benzoinės rūgšties. Benzoinės rūgšties dalis konservantuose gali būti 2-50 svorio %, geriausiai 2-25 svorio %. Kartu su etilo formiatu patogiu naudoti propiono rūgštį, nes propiono rūgštis taip pat turi konservanto savybių ir kartu didina benzoinės rūgšties ir jos druskų tirpumą. Skruzdžių rūgštis irgi gali būti naudojama kaip priedas arba kartu su propiono rūgštimi.

Vienu naudojimo atveju konservante yra apie 50-70 svorio % etilo formiato, 10-30 svorio % benzoinės rūgšties ir apie 10-30 svorio % propiono arba skruzdžių rūgšties. Kitu naudojimo atveju konservante yra apie 10-30 svorio % etilo formiato, apie 5-20 svorio % benzoinės rūgšties, apie 25-50 svorio % propiono rūgšties ir apie 30-60 svorio % skruzdžių rūgšties.

Pagal šį išradimą pagamintas konservantas, kuriame yra benzoinės rūgšties ir etilo formiato, tinka konservuoti žaliems pašarams, tarkim drėgniems saugomiems grūdams, mišiniams ir žaliajam pašarui.

Etilo formiato kiekis vienai tonai pašaro gali svyruoti plačiose ribose, priklausomai nuo naudojimo ir nuo naudojimo metodų. Todėl etilo formiato koncentracija konservantų mišiniuose, kuriuose etilo formiatas naudojamas kartu su kitais aktyviais komponentais, irgi gali svyruoti plačiose ribose.

Ypač tinkamo konservanto sudėtyje yra benzonės rūgšties arba jos druskos ir etilo formiato kartu su skruzdžių rūgštimi bei propiono rūgštimi. Konservanto sudėtyje pagal šį išradimą, kurioje yra etilo formiato, kartu gali būti ir kitų anksčiau mi-

5

nėtų komponentų bei kitų silosavimui tinkamų aktyvių komponentų, žinomų per se, tarkim acto rūgšties, heksano rūgšties, heptano rūgšties ir oktano rūgšties. Šios rūgštys gali būti esterių arba druskų formoje.

Be to konservanto sudėtyje pagal šį išradimą gali būti etanolio, propileno glikolio, karbamido, heksametileno tetramino arba emulgatoriaus. Emulgatorius gali būti paviršiaus aktyvus agentas, tarkim nejoninis aktyvus agentas monoglicerido pagrindu. Kaip papildomą emulgavimo agentą arba kaip suspendavimo agentą galima naudoti tankinimo agento tipo polimerą, tarkim polivinilo alkoholi.

Toliau išradimas paaiškinamas pavyzdžiais.

#### 1 pavyzdys

Etilo formiatas kaip tirpiklis ir aktyvus komponentas. 20 svorio dalių benzoinės rūgšties ištirpinta 80 svorio dalių etilo formiato. Gautas skaidrus stabilus tirpalas, menkai susimaišantis su vandeniu. Jis neturėjo aštraus kvapo ir, bent jau trumpalaikio bandymo sąlygomis, nedirgino odos, kaip tradiciniai konservantų tirpalai.

#### 2 pavyzdys

20 svorio dalių benzoinės rūgšties ištirpinta 50 svorio dalių etilo formiato ir 20 svorio dalių propiono rūgšties. Gautas skaidrus tirpalas, tačiau 3 °C temperatūroje jame iškrisdavo nuosėdos. Pridėjus i tirpalą maždaug 5-10 svorio % vandens, gautas skaidrus tirpalas, kuris buvo stabilus bandyme 3 °C temperatūroje. Pridėjus daugiau vandens, susidarė atskira vandens fazė, kuri maišoma sudarydavo su organine faze emulsiją.

#### 3 pavyzdys

Ankstesnis pavyzdys pakartotas, pakeitus propiono rūgšties skruzdžių rūgštimi. Gautas tirpalas geriau maišosi su vandeniu, bet buvo mažiau atsparus šaldymui.

#### 4 ir 5 pavyzdžiai

Laboratorijoje paruošti konservantų tirpalai, turintys be etilo formiato kaip aktyvių komponentų skruzdžių rūgšties, propiono rūgšties ir benzoinės rūgšties. Benzoinė rūgštis pir-

miausiai buvo ištirpinta etilo formiate ir propiono rūgštyje, o po to sudėti kiti komponentai. Reikšmės yra svorio dalys.

#### 6 ir 7 pavyzdžiai

Kaip ir ankstesniuose pavyzdžiuose, buvo paruošti konservantų tirpalai, turintys be etilo formiato kaip aktyvių komponentų skruzdžių rūgšties, propiono rūgšties ir benzoinės rūgšties. Pavyzdžiai buvo išbandyti - nustatytos pieno rūgšties, acto rūgšties bei pridėtų amonio ir aminų koncentracijos. Gauti geri rezultatai.

|                        | 6 pavyzdys | 7 pavyzdys |
|------------------------|------------|------------|
| Skrudžių rūgštis, 85 % | 43,5       | 57,4       |
| Propiono rūgštis       | 21,7       | 16,4       |
| Benzoinė rūgštis       | 10,9       | -          |
| Na benzoatas           | -          | 8,2        |
| Etilo formiatas        | 21,7       | 16,4       |
| Dimodan LS*            | 2,2        | 1,6        |

\*Dimodan LS yra riebalinės rūgšties monogliceridas.

#### 8 pavyzdys

Sumaišyta 20 g *Fusarium culmorum* sėklų tirpalo su 30 g orasausio grūdų mišinio (avižos, kviečiai, miežiai 1:1:1). Po 5 minučių skysčio perteklius nupiltas. Į drėgnus grūdus pridėta 0,12 mg ir 0,24 mg konservanto, ir viskas gerai sumaišyta. Bandiniai uždaryti pusei dienos hermetiškame inde, tada dalis kiekvieno bandinio išpilta į Petri lėkštelę ant dviejų drėgnų filtrinio popieriaus lakštų. Uždengtos Petri lėkštelės sudėtos į plastmasinį maišą, kuris laikytas 6 paras kaitinimo spintoje (28 °C). Pelėsių grybeliai ivertinti pagal tokią skalę:

3 - viskas padenta pelėsių grybeliais,

0 - pelėsių grybelių nėra visiškai.

Pagal šį išradimą paruoštuose konservantuose buvo etilo formiato ir benzoinės rūgšties santykiu 80:20 ir 2 svorio %  $C_{60}$  monoglicerido.

Gauti tokie trijų lygiagrečių bandymų rezultatai:

## Apimta pelėsių grybelio, esant dozei

| Konservantas                   | 0,12 mg | 0,24 mg |
|--------------------------------|---------|---------|
| Be konservanto                 | (3,0)   | (3,0)   |
| Benzoinė rūgštis (palyginimas) | 1,5     | 2,0     |
| Etilo formiatas (palyginimas)  | 1,5     | 1,2     |
| Tirpalas pagal šį iėradimą     | 0,8     | 0,6     |

## ISRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Konservantas žalių pašarų gamybai, turintis savo sudėtyje benzoinės rūgšties arba jos druskos ir aktyvaus komponento, pagaminto skruzdžių rūgšties pagrindu ir skatinančio pieno rūgšties fermentaciją, besiskiriantis tuo, kad aktyvus komponentas skruzdžių rūgšties pagrindu yra etilo formiatas.

2. Konservantas pagal 1 punktą, besiskiriantis tuo, kad jame yra apie 10-98 svorio %, geriausiai apie 20-80 svorio % etilo formiato.

3. Konservantas pagal 1 arba 2 punktą, besiskiriantis tuo, kad jame yra bent vienos alifatinės karboksilinės rūgšties, kurios molekulėje yra 1-10 anglies atomų, jos darinio arba druskos.

4. Konservantas pagal 3 punktą, besiskiriantis tuo, kad alifatinė karboksilinė rūgštis yra  $C_1-C_3$  karboksilinė rūgštis arba tokių rūgščių mišinys.

5. Konservantas pagal bet kuri ankstesni punktą, besiskiriantis tuo, kad jame yra maždaug 50-98 svorio % etilo formiato ir maždaug 2-50 svorio % benzoinės rūgšties.

6. Konservantas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad jame yra maždaug 50-70 svorio % etilo formiato, maždaug 10-30 svorio % benzoinės rūgšties ir maždaug 10-30 svorio % propiono arba skruzdžių rūgšties.

7. Konservantas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad jame yra maždaug 10-30 svorio % etilo formiato, maždaug 5-20 svorio % benzoinės rūgšties, maždaug 25-50 svorio % propiono rūgšties ir maždaug 30-60 svorio % skruzdžių rūgšties.

8. Konservantas pagal bet kuri ankstesni punktą, besiskiriantis tuo, kad skruzdžių rūgšties ir propiono rūgšties svorių santykis yra 1:10-10:1.

9. Konservantas pagal bet kuri ankstesni punktą, besiskiriantis tuo, kad jame yra vieno ar kelių šių papildomų agentų: etanolio, propileno glikolio, karbamido, heksametileno tetramino, paviršiaus aktyvaus agento ir tankinimo agento tipo polimero.

10. Konservantas pagal 9 punktą, besiskiriantis tuo, kad paviršiaus aktyvus agentas paruoštas glicerolio arba sorbitolio pagrindu.

11. Konservantas pagal 10 punktą, besiskiriantis tuo, kad paviršiaus aktyvaus agento kiekis jame yra 1-5 svorio %.