(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 551 T2** 2004.09.23

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 211 954 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 551.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/NO00/00300**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 963 154.0**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/019207**
(86) PCT-Anmeldetag: **13.09.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **22.03.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.06.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **12.11.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.09.2004**

(51) Int Cl.[7]: **A23K 3/03**
A23K 3/00, A23L 3/3517, A23L 3/3526, A23B 4/20, A23B 7/154

(30) Unionspriorität:
994462 **15.09.1999** **NO**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:
Norsk Hydro ASA, Oslo, NO

(74) Vertreter:
Weickmann & Weickmann, 81679 München

(72) Erfinder:
HJORNEVIK, Leif, N-3714 Skien, NO; JOHNSEN, Freddy, N-1927 Ranasfoss, NO; SELMER-OLSEN, Ingvar, N-1473 Skarer, NO

(54) Bezeichnung: **WAESSRIGES KONSERVIERUNGS- BZW. SAEUERUNGSMITTEL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein wässriges Konservierungs/Säuerungsmittel für Gras und andere landwirtschaftliche Nutzpflanzen, Fisch und Fischprodukte und Fleischprodukte mit verringerter Korrosivität und Reizung der Haut.

[0002] Konservieren von hochfeuchtem Gras als Silage unter anaeroben Bedingungen war eine übliche Praxis für viele Jahre. Ein schnelles Abfallen des pH-Wertes ist wichtig, um Pflanzenatmung, enzymatischen Proteinabbau und Entwicklung ungewünschter Bakterien zu verhindern. Der einzige gewünschte Prozess ist die Milchsäurefermentation, welcher die Silage bei einem niederen pH-Wert stabilisiert. Der anfängliche Abfall des pH-Wertes von ungefähr 6 auf ungefähr 4,5 wird üblicherweise erhalten durch Zugeben von Ameisensäure in einer Rate von 2 bis 5 Liter/Tonne Gras. Felduntersuchungen haben gezeigt, dass Silage-Additive, die auf Ameisensäure basieren, die effizientesten Additive für hochfeuchtes Gras gewesen sind (Nordang, L.O. "Surtorundersokelsen 1989-90", Faginfo, Statens fagtjeneste for landbruket, 6, 1991 und ADAS 1995, "Effect of additives on DM in fermentation" Grass Farmer, 57, 11). Das Problem mit 85 %-igerAmeisensäure als Silageadditiv ist der hohe Korrosivitätsgrad auf Haut und Metall (Geräte).

[0003] Die Prinzipien der Silagekonservierung von Fleisch- und Fischabfällen sind im Grunde die gleichen wie für Gras. Jedoch wird ein noch höheres Gewicht auf ein wirkungsvolles Säuerungsmittel zum Verringern des pH-Wertes gelegt. Der Grund hierfür ist, dass Abfälle tierischen Ursprungs sehr kleine Mengen Zucker enthalten, um Milchsäure zu erzeugen und die Pufferkapazität ist hoch.

[0004] Gemische aus Ameisensäure und Formiatsalzen und auch anderen organischen Säuren (Propionsäure und Essigsäure und ihre entsprechenden Salze) sind entwickelt worden, um die Korrosivität des Säureprodukts zu verringern. Die erfolgreichste Produktformulierung hinsichtlich wirkungsvoller Konservierung und Erfolg am Markt ist Ammoniumtetraformiat gewesen, umfassend ungefähr 64 % Ameisensäure und ungefähr 6 % Ammoniak und wobei der Rest Wasser ist (NO 144557). Es ist wichtig, dass ein Formiatprodukt den pH-Wert in dem Gras wesentlich verringern kann und immer noch nicht korrosiv für Haut und Metall (Geräte) ist.

[0005] Das einfache Ammoniumtetraformiat (ATF), mit 64,5 % Ameisensäure und 6 % Ammoniak war besser als 85 %-ige Standardameisensäure hinsichtlich Ätzungen der Haut, war jedoch nicht gut genug, um als nichtkorrosiv klassifiziert zu werden.

[0006] Korrosion von Kohlenstoffstahl wurde beseitigt durch Zugeben von Korrosionsinhibitoren, wie etwa Cocobetain oder Polyglycosid (norwegisches Patent Nr. 305.301 B1). Die Verätzung von Haut ist jedoch viel zu übermäßig gewesen und das Produkt wurde mit dem "Ätzend"-Zeichen und dem Risikohinweis: "bewirkt Verätzungen" markiert.

[0007] Der Gegenstand der Erfindung war daher das Auffinden eines Weges zum Verringern von Hautkorrosion bzw. Hautätzung eines Konservierungsmittels des ATF-Typs, jedoch aufrechterhalten eines effektiven Formiatgehaltes, unter Erhalten der gleichen pH-Wert-verringernden Wirkung in Gras und der gleichen guten Wirkung auf Silagefermentationsqualität wie das bekannte Konservierungsmittel.

[0008] Die Erfinder versuchten dieses Problem durch Testen von Kombinationen aus Ammoniumsalzen und Kaliumsalzen von Ameisensäure anstelle der Verwendung einer stärkeren Neutralisation jeden Salzes im Hinblick auf das Folgende zu lösen:

– Gemische aus reinem Kaliumformiat/Ameisensäure weisen einen zu hohen Gefrierpunkt (Kristallisationspunkt) im Vergleich mit Ammoniumformiat/Ameisensäure-Gemischen (ATF) auf.

– Kalium ist teurer als Ammoniak.

– Erhöhen des Ammoniumgehalts von dem Standard von 6 % in ATF auf z.B. 9 % würde dazu führen, dass Landwirte annehmen, dass die Silagequalität schlechter geworden ist. Ammoniak ist ein üblicher Parameter, der den Proteinabbau in der Silage anzeigt. Umso mehr Ammoniak mit dem Silageadditiv zugegeben wird, umso schlechter erscheint sie im Hinblick auf hohe Ammoniakgehalte.

– Verringerung der Hautwirkungen durch Zugeben von mehr Ammoniak zu ATF erhöht den pH-Wert des Silageadditivs mehr als die Zugabe erforderlicher Mengen von Kalium. Aus einem Konservierungsgesichtspunkt ist ein niederer pH-Wert in dem Additiv gewünscht.

[0009] Die Erfinder testeten verschiedene Konservierungsmittel innerhalb der obigen Vorbedingungen und es wurde dann überraschenderweise gefunden, dass wenn Kalium in der Form von KOH, Kaliumformiat oder anderen geeigneten K-Verbindungen, welche den pH-Wert des Konservierungsmittels/Säuerungsmittels erhöhen würden, zu dem ATF gegeben wurde, es anscheinend wirkungsvoller ist als die Verwendung erhöhter Ammoniumgehalte, bei Vergleich beim gleichen pH-Wert der Lösungen. Es wurde gefunden, dass durch Erhöhen des pH-Wertes von einem Grad von 2,3 bis 2,7 auf einen Grad von 3,0 bis 3,1 durch Verwendung von KOH dies zu einem deutlichen Unterschied hinsichtlich Hautirritation führt. Geeignete K-Verbindungen zusätzlich zu KOH werden Kaliumcarbonate und die organischen Verbindungen Kaliumformiat, Kaliumpropionat und Kaliumbenzoat sein. Ähnliche Wirkungen wie mit den K-Verbindungen wurden gefunden, wenn entsprechende Natriumverbindungen verwendet wurden.

[0010] Weitere Tests zeigten, dass das ATF auch gemischt werden könnte mit Essigsäure und/oder Propionsäure und immer noch die verringerte Hautirritation erhalten wird, selbst Benzoesäure könnte in einigen Fällen vorteilhaft sein, um mit dem basischen ATF-Konservierungsmittel gemischt zu werden, vorausgesetzt, dass entweder eine geeignete Kaliumverbindung oder Natriumverbindung in ausreichenden Mengen zugegeben wurde, um den pH-Wert wie oben angegeben zu erhöhen. Kalium besitzt eine bessere Wirkung als Natrium, welches im Vergleich zu Kalium in größeren Mengen zugegeben werden muss. Daher, wenn 2 bis 6 Gew.-% Kalium ausreichend sind, um eine verringerte Hautirritationswirkung zu erreichen, wird eine Zugabe von 2 bis 10 Gew.-% Natrium erforderlich sein.
[0011] Das wässrige Konservierungs/Säuerungsmittel gemäß der Erfindung umfasst mindestens 50 Gew.-% entweder Ameisensäure und Formiatsalze oder Ammoniumtetraformiat und 2 bis 6 Gew.-% Kalium oder 2 bis 10 Gew.-% Natrium in der Form ihres Hydroxids, Formiats oder anderer geeigneter Kalium- oder Natriumverbindungen, welche den pH-Wert des Konservierungs/Säuerungsmittels erhöhen werden.
[0012] Das Konservierungs/Säuerungsmittel kann 4 bis 7 Gew.-% Ammoniak enthalten und der pH-Wert sollte im Bereich von 2,7 bis 3,5 sein, wobei der bevorzugteste pH-Wert-Bereich 2,9 bis 3,1 ist.
[0013] Das Konservierungsmittel/Säuerungsmittel kann Essig- und/oder Propionsäure enthalten.
[0014] Das Konservierungsmittel/Säuerungsmittel kann Propion- und Benzoesäure, 4,5 bis 6,9 Gew.-% Kalium enthalten und einen pH-Wert im Bereich von 2,9 bis 3,3 aufweisen.
[0015] Die Menge Ameisensäure und Formiatsalze kann 50 bis 90 Gew.-% sein, in Abhängigkeit von der Menge anderer Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure und Benzoesäure.
[0016] Die Erfindung wird weiter durch die folgenden Beispiele und die Beschreibung der Figuren erklärt und verdeutlicht werden:
[0017] **Fig.** 1 zeigt die Hautreaktion nach 1 bis 24 Stunden bei Verwendung von ATF mit zugegebenem NH_3 oder Kalium.
[0018] **Fig.** 2 zeigt die Hautreaktion 15 Tage nach Exposition bzw. Aussetzen unter Verwendung von ATF mit zugegebenem NH_3 oder Kalium.
[0019] **Fig.** 3 zeigt den Dermalreaktionsindex an den Tagen 1 bis 8 nach einer Stunde Aussetzen unter Verwendung von ATF mit zugegebenem NH_3 oder Kalium.
[0020] **Fig.** 4 zeigt den pH-Wert von hochfeuchtem Gras 4 Stunden nach Zugeben verschiedener Mengen Konservierungsmittel.

1. Beispiel 1

1.1. Verfahren

[0021] Die Versuchstiere (Kaninchen) wurden den Proben an lokalen Bereichen raisierter Haut für 4 Stunden gemäß dem Annex to Commission Directive 92/69/EEC:, Method B4; OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Method 404 und US EPA Health Effects Test Guidelines OPPTS 870.2500 (1,2,3) ausgesetzt. Hautreaktionen wurden nach 1 Stunde, 24 Stunden, 48 Stunden, 72 Stunden, 8 Tagen, 15 Tagen und 22 Tagen aufgezeichnet. Wenn schwere Verätzungen der Haut mit Ablösung und/oder nekrotisches Gewebe auftraten wurden die Tiere sehr bald getötet und das Ausmaß der Heilung wurde nicht beurteilt. Die Tiere, die schwächere Reaktionen zeigten, wurden bis Tag 22 gehalten. Es ist kritisch ob die Testtiere eine vollständige Heilung der Haut (Regeneration der Haut mit Haar) zeigen oder ob Narben (dauerhafte Schädigung) vorliegen. Drei Tiere wurden verwendet, um die Wirkung jeder Probe zu beurteilen.
[0022] Um die Hautreaktion als einen numerischen Parameter darzustellen, wurde eine Zählung für jeden beobachteten Effekt durchgeführt. Der Mittelwert von 3 Tieren (in manchen Fällen 4) in einem frühen Stadium (1 bis 24 Stunden nach Aussetzen) wurde für jede Probe berechnet. Das Ausmaß bleibender Hautschädigung wurde aus den Daten am Tag 15 nach Behandlung berechnet.
[0023] Eine Bewertung wurde für jede Beobachtung basierend auf der Schwere der verschiedenen Reaktionen angegeben.

Frühe Reaktionen (1 bis 24 Stunden nach Aussetzen)		
Code	Reaktion	Bewertung der Schwere
0	Kein Anzeichen	0
wh	Bleichen	0,5
+	blaue Färbung der getesteten Stelle	1,0
#	braune Färbung	1,5
ph	Petechialblutung	1,5
cba	gebleichter Bereich, der Anzeichen chemischer Verätzung zeigt	3
cb	chemische Verätzung (keine Ablösung)	4
ce	Korrosion/chemische Verätzung – und Flächen mit abgelösten Stellen	5
term.	Kaninchen wurde getötet	5

Heilungsreaktionen (Tag 15 nach Behandlung)		
Code	Heilungsreaktion	Bewertung der Schwere
0/ns	Intakte Haut und intaktes Haar/neue Haut	0
sc	Schorfbildung/Desquamation	2
es	Kruste	5
ns@	neue Haut mit Narbengewebe	5
term.	Kaninchen wurde getötet	5

1.2 Ergebnisse

[0024] Verschiedene Versuche wurden ausgewählt, um nach einem möglichen Additiv zu dem Basisammoniumtetraformiat, ATF (64 % Ameisensäure, 6 % Ammoniak und 30 % Wasser) zu suchen.

[0025] Cocobetain, zugegeben zu ATF, ist wirkungsvoll zum Reduzieren der Korrosion von Kohlenstoffstahl. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, hatte es keinen wesentlichen Einfluss auf Hautkorrosion bzw. Hautätzung. Antioxidantien (Etoxyquin) können ebenfalls Korrosion von Stahl verringern, jedoch die Wirkungsart ist offensichtlich verschieden von dem, was auf Haut beobachtet wurde.

[0026] Es wurde erwartet, dass Erhöhen des pH-Wertes des ATF eine mildere Reaktion auf Haut ergibt. Es war nicht offensichtlich um wieviel exakt der pH-Wert zu erhöhen war, um wesentliche Verbesserungen zu erhalten und selbst das erfahrene Labor, das eingesetzt wurde, konnte dies nicht mitteilen. Es war überraschend zu sehen, dass nicht nur eine einfache Beziehung zwischen pH-Wert und den Wirkungen auf Haut besteht. Eine kleine Menge zu ATF zugegebenes Kalium war wirkungsvoller als größere Mengen zu ATF gegebener Ammoniak, trotz der Tatsache, dass der letztere einen höheren pH-Wert aufwies.

[0027] Es gab einzelne Unterschiede zwischen Tieren bei der gleichen Behandlung. Die Schwere der Reaktionen dieser Tiere, die Wirkungen zeigten, wurde sorgfältig durch das unabhängige Labor gemäß Standardverfahren beurteilt. Die Ergebnisse aus den Versuchen dieses Beispiels, Additive zu Ammoniumtetraformiat, ATF (64 % Ameisensäure, 6 % Ammoniak) sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

			Zeit nach Abschluss der 4-stündigen Aussetzung							Reaktions-bewertung (Mittelwert)	
Probe	pH-Wert	Tier	1h	24h	48h	72h	Tag 8	Tag 15	Tag 22	Früh 1-24 h	Tag 15
ATF	2,67	36 m 45 m 46 m	+ +# +#	+ cb ce	0 cb ce	0 cb ce	0 pe pe	0 es,ns es,ns	0 ns@ ns@, sc	3,3	3,3
ATF + 0,2 % Coco-betain	2,67	37 m 47 m 48 m 61f	0 # +# ce	0 cb ce term.	0 cb ce term.	0 cb ce term.	0 cb,pe ce,pe term.	0 sc3 ns term.	0 0 0 term.	3,5	1,8
ATF + Antioxi-dantien (Etoxy-quin)	2,67	40 m 54 m 55 m	# # #,ce	# cb term.	0 cb term.	0 cb term.	0 sc,cb, pe term.	0 sc2 term.	0 term.	3,5	2,3
ATF +3% zusätzl. Ammoniak	3,42	63f 72f 73f	wh,+, cb +,ph1 wh,#	es,wh, # + wh,#	es,at wh, # + wh,#	es,at, wh,# cb,+ #,wh	es, pe, at2 + sc	es, pe, sc,ns 0 ns	sc,ns 0 0	2,3	1,7
ATF +6 % zusätzl. Ammoniak	4,06	64f 74f 75f	Cb1 0 ph1,#, wh 1,sc	Cb1,wh 0 #,wh, sc	wh 0 #, at1, wh, sc	wh 0 #,at1, nc,fs	sc 0 sc	0 0 ns@		1,5	1,7
ATF +2,8% Kalium	2,97	65f 76f 77f	0 0 wh	0 wh wh	0 wh #,cba	0 wh cba,#	0 sc cb,sc	0 ns ns,sc	0 0	0,3	0,7
ATF +5,6 % Kalium	3,30	67f 96f 97f	wh cb 0	wh,# cb,wh 0	wh,# cb, wh 0	wh,# wh 0	sc1 sc 0	0 ns 0		1,8	0

Reaktionen

0 kein Anzeichen
wh Bleichen
+ blaue Färbung der Teststelle
# braune Färbung
ph Petechialblutung

cba gebleichter Bereich, der Anzeichen chemischer Verätzung zeigt
cb chemische Verätzung (keine Ablösung)
ce Korrosion/chemische Verätzung – und Bereiche mit abgelöster Stelle
nc nekrotisches Gewebe
at Atonie
fs Fissurbildung
pe Abschälung
term. Kaninchen wurde getötet
ns Bildung neuer Haut
sc Schorfbildung
es Kruste
ns@ neue Haut mit Narbengewebe

[0028] Die Zahl nach dem Code zeigt die Anzahl angegriffener Bereiche an der Stelle.
[0029] Die **Fig.** 1 und 2 zeigen, dass mit der Zugabe von Kalium zu ATF eine stärkere Wirkung vorlag als mit der Zugabe von mehr Ammoniak. Dies bedeutet, dass es leichter ist die Azidifierungswirkung des Silageadditivs beizubehalten wenn Hautreaktionen mit Kalium kontrolliert werden als mit Ammoniak. Die Daten der **Fig.** 1 uns 2 bei einem pH-Wert von 2,7 sind für reines ATF ohne eine zusätzliche Zugabe. Die angegebenen Werte sind das Mittel von 3 Tieren.
[0030] Zugabe von 2,8 % Kalium zu ATF erhöht den pH-Wert von 2,67 auf 2,97 und das Silageadditiv bewegte sich von dem Aufweisen einer korrosiven Natur bis dahin, dass es nicht korrosiv (nur reizend) war. Zugeben von Ammoniak zum Erreichen eines noch höheren pH-Werts führte das Produkt nicht von der korrosiven in die nichtkorrosive Klasse über.

2. Beispiel 2

[0031] Um die Wirkungen des Erhöhens der Kaliumgehalte in ATF auf die Hautreizung deutlicher zu sehen, wurde eine weitere Studie durchgeführt.

2.1 Verfahren

[0032] In dieser Studie wurde das Standardverfahren nicht befolgt. Ein Toleranztest wurde auf der Basis von Erfahrungen aus Beispiel 1 mit dem Ziel der Bereitstellung statistisch gewichtigerer Daten durchgeführt, die die Wirkung einzelner Tiere eliminieren. Eine Gruppe von fünf Kaninchen wurde an doppelten Teststellen allen fünf Proben ausgesetzt. Dies lieferte zehn wiederholte Beobachtungen für jede Behandlung. Die Behandlungen waren ATF, ATF+2,8 K, ATF+4,2% K, ATF+5,6% K, ATF+3%NH_3.
[0033] Die Proben wurden mit Semi-okklusiv-Verbänden auf die Kaninchenhaut für 1 Stunde aufgebracht. Nach dem Aussetzen wurden nach 5, 15, 30 und 60 Minuten nach Entfernung des Verbands und dann in stündlichen Intervallen für den Rest von Tag 1 Ablesungen durchgeführt. Beurteilungen wurden dann zweimal am Morgen und zweimal am Nachmittag der Tage 2 bis 5 aufgezeichnet und eine einzelne Beobachtung für die Tage 6, 7 und 8 aufgezeichnet.

2.2 Ergebnisse

[0034] Eine Einstufung von Erythemen und Ödemen wurde wie folgt verwendet:
0 = kein Anzeichen
1 = leichte Anzeichen
2 = gut definiert
3 = moderat
4 = schweres Erythem/Ödem

[0035] Ein Mittel der Bewertungen bei 24, 48 und 72 Stunden für die 10 Beobachtungen wurde für Erytheme und Ödeme der fünf Proben gegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten angegeben:

Tabelle 2

Probe	ATF*	ATF+2,8%K	ATF+4,2%K	ATF+5,6%K	ATF+3%NH_3
pH-Wert der Probe	2,7	3,0	3,15	3,3	3,4
24-72 h Erythem	0,61	0,08	0,03	0,12	0,00
24-72 h Ödem	0,68	0,09	0,03	0,03	0,00

*ATF = 64,5 % Ameisensäure + 6 % Ammoniak

[0036] Die Ergebnisse zeigen, dass die Hautreizung hinsichtlich Erythem und Ödem bereits deutlich bei einem pH-Wert von 3,0 mit 2,8 % Zugabe von Kalium zu ATF verringert war.
[0037] Ein detaillierterer numerischer Index der lokalen Toleranz der verschiedenen Verbindungen wurde erstellt. Für jede Hautveränderung wurde ein willkürlicher Wert wie folgt gesetzt:

Bewertung	Reaktion
0	Kein Anzeichen
0,15	Desquamation und Narben
1,0	braune Färbung, Schorfbildung, Bleichen
2,0	Atonie, Induration, Petechialblutung, deutliche Bleichung/Schwärzung
3,0	Fissurbildung und Bildung Bluterguss
4,0	Kruste

[0038] Die Werte wurden auf einer täglichen Basis aufsummiert und ein mittlerer Tageswert für jeden Beobachtungspunkt berechnet und dann wurde dieser Wert zu dem mittleren Erythem- und Ödemwert addiert. Schließlich wurden die Tageswerte aufsummiert, um den Index zu erhalten.
[0039] Die Ergebnisse der Indexbeurteilung sind in **Fig.** 3 angegeben, welche den Index von Dermalreaktionen 0 bis 8 Tage nach 1 Stunde Aussetzen unter erhöhtem pH-Wert aufgrund der Zugabe von zusätzlichem NH_3 oder K zeigt. Die Werte sind Mittelwerte aus zehn Beobachtungen an 5 Tieren.
[0040] Die Figur zeigt, dass ein sehr geringer Wert bereits mit 2,8 % K erhalten wird, jedoch eine weitere Verringerung erhalten wird durch weiteres Erhöhen von K. Unter Betrachtung des noch höheren pH-Wertes der ATF + 3 % NH_3-Probe im Vergleich mit den Proben, welchen Kalium zugegeben wurde, war der Index mit zusätzlichem Ammoniak leicht höher. Dies ist erneut ein Hinweis auf die überraschend gute Wirkung von Kalium zur Verringerung einer Hautreizung.

3. Beispiel 3

[0041] Es ist wichtig, dass die Säuerungswirkung des Additivs und die resultierende Silagefermentationsqualität als ein Ergebnis der Zugabe von Kalium zu dem Ammoniumtetraformiat zerstört werden.

3.1. Verfahren

[0042] Zu Gras wurde in normalen Raten (4 Liter/Tonne) ATF mit oder ohne zusätzlichem Kalium gegeben. Nach Mazeration und 1 Stunde Stabilisierung wurde der pH-Wert gemessen.
[0043] Zwei Silageversuche wurden durchgeführt, in welchen Gras in doppelten Laborsilos mit zugegebenem ATF und ATF mit zusätzlichem Kalium siliert wurde. Nach zwei Monaten Aufbewahrung bei 20 °C wurden die Silagen beprobt und analysiert. In Versuch 1 enthielt das Gras (Timothee-Gras und Wiesenschwingel) 20,4 % Trockenmaterial (DM), 11,3 % wasserlösliche Kohlenhydrate (WSC) in DM, 13,0 % Rohprotein in DM und eine Pufferkapazität von 26,8 m·ekv/100 g DM (26,8 mÄq/100 g DM). In Versuch 2 enthielt das Gras (Timo-

thee-Gras, Wiesenschwingel und wenig Rotklee) 15,7 % DM, 11,5 % WSC in DM, 12,7 % Rohprotein in DM und eine Pufferkapazität von 31,7 m·ekv/100 g DM (31,7 mÄq/100 g DM).

3.2 Ergebnisse

[0044] Wenngleich die Zugabe von 2,8 % Kalium zu ATF den pH-Wert von 2,67 auf 2,97 erhöhte, bestand kein Unterschied in der Fähigkeit zum Absenken des pH-Werts im Gras. Die Ergebnisse sind in **Fig.** 4 gezeigt, welche den pH-Wert von hochfeuchtem Gras 4 Stunden nach Zugabe verschiedener Mengen Ameisensäure (85 %), Ammoniumtetraformiat (ATF) und ATF + Kaliumformiat (ATF + 2,8 % K) zeigt. Die Werte sind Mittelwerte aus zwei Proben. Die Ergebnisse waren überraschend und müssen auf das komplexe Puffersystem aus Gras und Formiaten zurückzuführen sein. Das bedeutet, dass eine ähnliche Konservierung von Gras mit ATF + 2,8 bis 5,6 % K erreicht werden könnte wie mit reinem ATF (oder 85 % Ameisensäure). Dies wurde bestätigt durch die Ergebnisse der Silageversuche, Grassilagequalität nach 60 Tagen Fermentation, welche in Tabelle 3 unten gezeigt sind. Insbesondere korrigiertes Ammoniak-N als Prozentanteil Gesamt-N zeigte eine ähnliche Wirkung der Behandlungen, verglichen mit der unbehandelten Kontrolle.

Tabelle 3

	unbehandelt	85 % Ameisen-säure, 3 l/t	ATF 4 l/t	ATF+2,8%K 4 l/t	ATF+4,2%K 4 l/t	ATF+5,6%K 4 l/t
Versuch 1						
pH-Wert	3,80	3,71	3,75	3,75	-	3,80
NH_3-N % Gesamt-N*	9,0	5,3	7,0	6,5	-	6,1
Milchsäure % FM	2,24	1,62	1,91	1,75	-	1,78
Essigsäure % FM	0,26	0,23	0,24	0,22	-	0,23
Ethanol % FM	0,11	0,10	0,09	0,06	-	0,09
Versuch 2						
pH-Wert	3,84	3,84	3,85	-	3,86	3,86
NH_3-N % Gesamt N*	10,2	6,0	6,6	-	6,5	6,4
Milchsäure % FM	1,96	0,81	1,22	-	1,17	1,05
Essigsäure % FM	0,26	0,28	0,28	-	0,31	0,34
Ethanol % FM	0,11	0,16	0,27	-	0,24	0,16

* korrigiert für Ammoniak, der mit dem Additiv zugegeben wird

FM = frisches Material

4. Beispiel 4

[0045] Ein anderes Silageadditiv wurde ebenfalls entwickelt, mit dem Ziel der Begrenzung von sowohl Bakterien als auch Pilzen in der Silage. Daher enthielt dieses Produkt ein Gemisch aus Formiaten/Ameisensäure, Propionsäure und Benzoesäure. Derartige Additive sind als Konservierungsmittel allgemein bekannt. Zum Lösen eines Maximums von Benzoesäure in dem Produkt musste das Produkt konzentrierter sein (weniger Wasser enthalten) als das in den Beispielen 1 bis 3 beschriebene ATF-Produkt. Ein konzentrierteres Produkt und ein Gemisch aus drei Säuren (Ameisen-, Propion- und Benzoesäure) könnte sehr verschiedene Eigenschaften

bezüglich Hautreizung aufweisen. So bestand eine offene Frage hinsichtlich dessen wie Kalium (KOH) die Reizung beeinflussen würde und welche Gehalte man benötigen würde, um Korrosion bzw. Verätzung auf Haut zu vermeiden. Die untersuchten Rezepte waren wie in Tabelle 4 unten aufgeführt, welche Zusammensetzungen von Proben (%) und Reaktionsbewertungen auf Kaninchenhaut zeigt. Die Hautreaktionen wurden wie in Beispiel 1 berechnet:

Tabelle 4

Probe Nr.	1	2	3	4	5	6
Ameisensäure	72,5	61,9	59,6	59,7	58,8	57,0
Ammoniak	6,5	5,8	5,8	5,7	5,7	5,6
Kaliumformiat	0	6,3	9,8	10,9	11,8	12,7
Propionsäure	5,0	9,7	9,6	9,4	9,3	9,1
Benzoesäure + Derivate	2,0	2,9	2,9	1,9	1,9	1,9
Wasser	14	13,4	12,3	12,0	12,1	12,3
K-Gehalt	0	2,9	4,6	5,0	5,5	5,9
pH-Wert	2,3	2,7	3,0	3,1	3,2	3,3
Frühe Reaktionen (1-24 h)	5	5	2,8	0,7	1,0	0
Späte Reaktionen (Tag 15)	(5) Tier getötet	(5) Tier getötet	3,3	0,7	1,6	0

[0046] Die Ergebnisse zeigten, dass ein Gehalt von ungefähr 5 % K und ein pH-Wert von 3,1 erforderlich war, um starke Hautschädigung mit Produkten zu vermeiden, die auf Gemischen aus Ameisensäure/Formiaten, Propionsäure und Benzoesäure und einem Wassergehalt von 12 bis 14 % basieren. Dies steht im Gegensatz zu dem reinen ATF mit 28 % Wasser, worin nur 2,8 % Kalium und ein pH-Wert, erhöht von 2,67 auf 2,97, ausreichend war, um die korrosive Natur des Produkts zu vermeiden.

[0047] Die Erfinder sind durch die vorliegende Erfindung in der Lage gewesen zu einem Konservierungsmittel zu gelangen, das geringe Korrosivität und Hautreizung aufweist und noch den geringen pH-Wert aufweist, der erforderlich ist, um die gleiche Konservierungswirkung wie bekannte Konservierungsmittel zu erhalten, die wesentlich höhere Hautreizungswirkung aufweisen. Dies wurde erreicht durch einfaches Zugeben kleinerer Mengen einer Kalium- oder einer Natriumverbindung zu den üblichen Konservierungsmitteln.

Patentansprüche

1. Wässriges Konservierungs-/Säuerungsmittel für Gras und andere landwirtschaftliche Nutzpflanzen, Fisch und Fischprodukte sowie Fleischprodukte, mit reduzierter Korrosivität und Reizung auf der Haut, umfassend wenigstens 50 Gew.-% entweder Ameisensäure und Formatsalze oder Ammoniumtetraformat und 2-6 Gew.-% Kalium oder 2-10 Gew.-% Natrium in der Form ihres Hydroxids, Formats oder anderer geeigneter Kalium- oder Natriumverbindungen, die den pH-Wert des Konservierungs-/Säuerungsmittels erhöhen.

2. Konservierungs-/Säuerungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Konservierungs-/Säuerungsmittel 4-7 Gew.-% Ammoniak enthält und dass der pH-Wert des Konservierungs-/Säuerungsmittels im Bereich von 2,7-3,5 liegt.

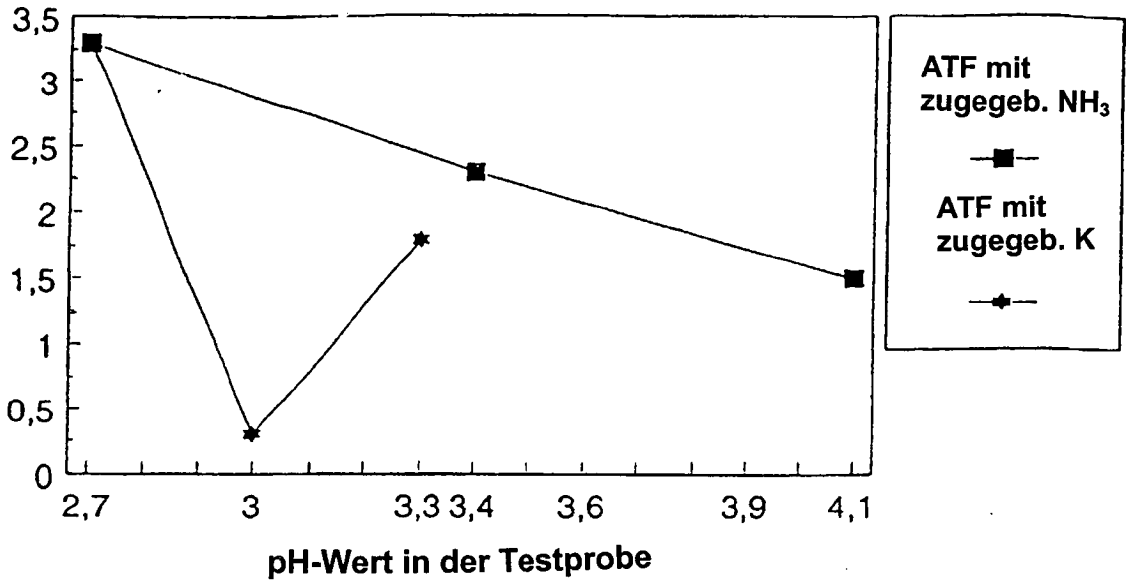
3. Konservierungs-/Säuerungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Konservierungs-/Säuerungsmittel einen pH-Wert im Bereich von 2,9-3,1 hat.

4. Konservierungs-/Säuerungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Konservierungs-/Säuerungsmittel Propion- und/oder Essigsäure enthält.

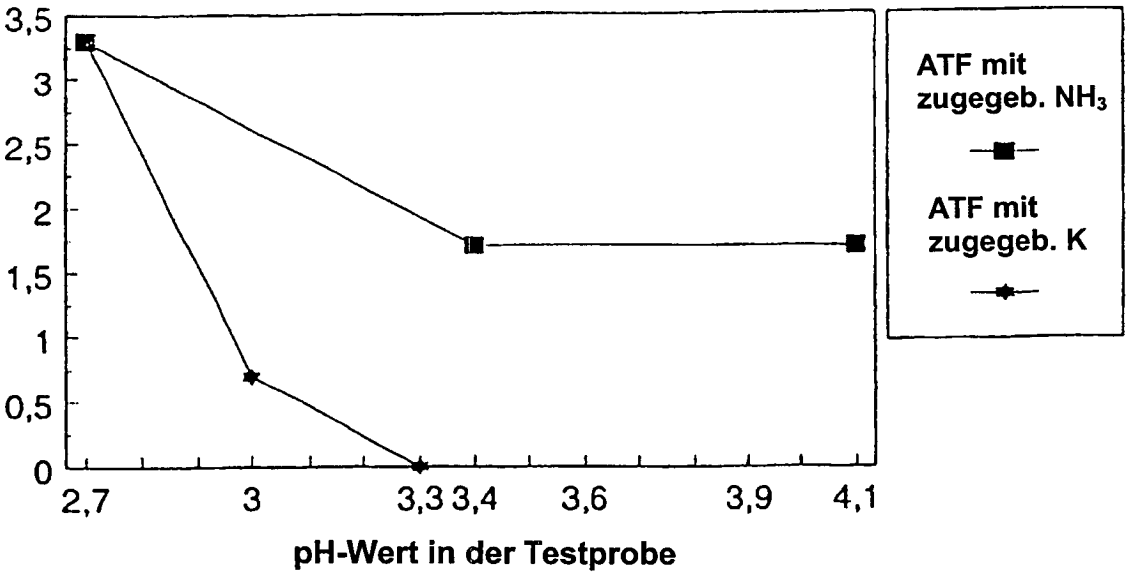
5. Konservierungs-/Säuerungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Konservierungs-/Säuerungsmittel Propion- und Benzoesäure, 4,5 bis 6,0 Gew.-% Kalium enthält und einen pH-Wert im Bereich von 2,9 bis 3,3 hat.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

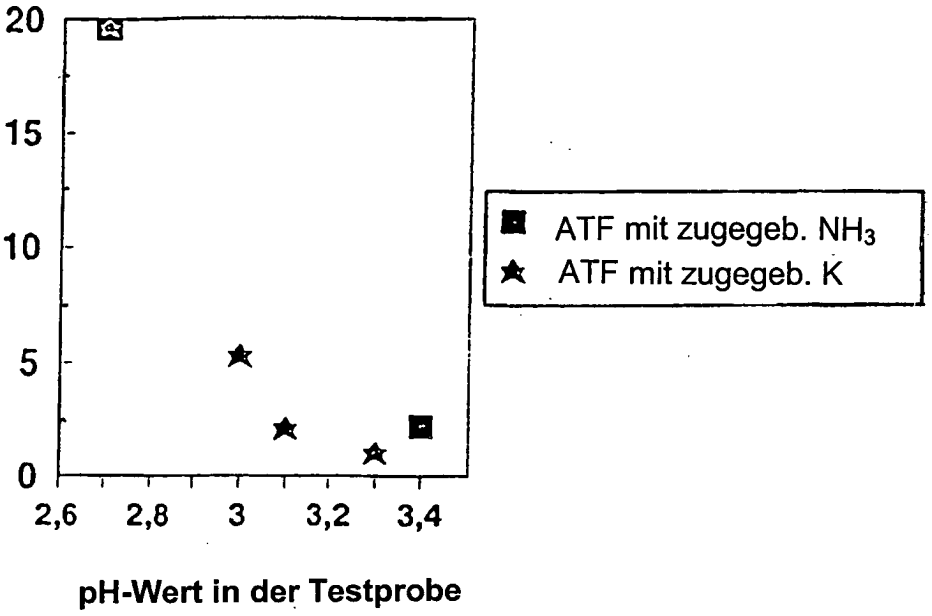
Anhängende Zeichnungen



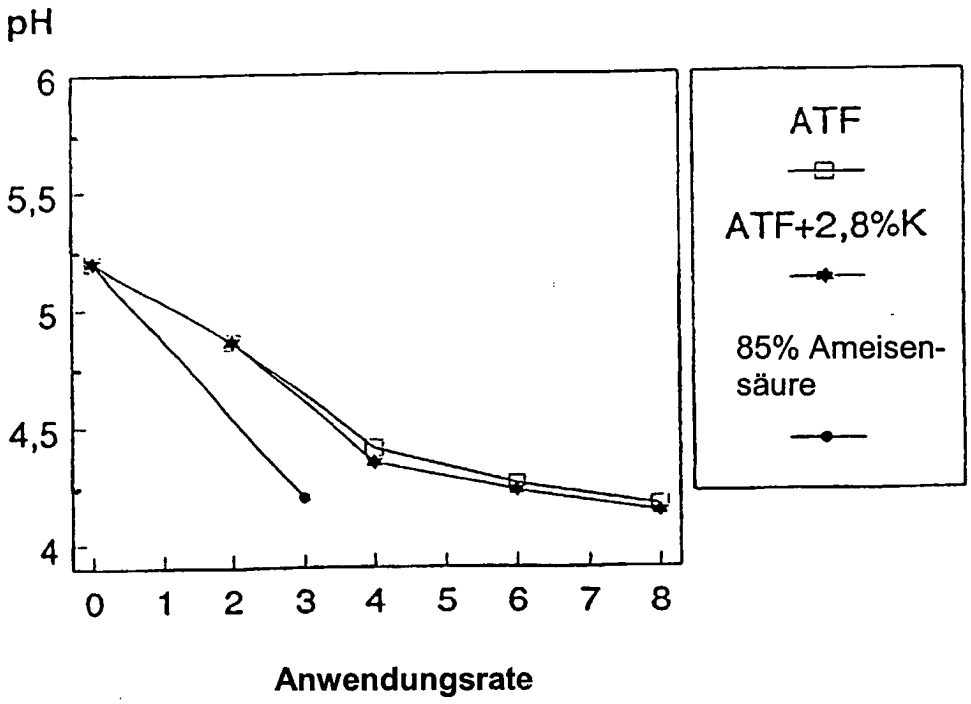
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4