

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)



(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 05 80
(21) (PV 3077-80)

(51) Int. Cl.
A 23 K 3/00

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(40) Zveřejněno 27 05 83
(45) Vydáno 01 08 85

(75)

Autor vynálezu BEŠTOVÁ JANA ing.,
ADAMOVSÝ ZDENĚK ing.,
SKALICKÝ LUDEK ing., PARDUBICE

JAKOBE PETR ing. CSc., POHOŘELICE
PŘIKRYL JAROSLAV ing., BRNO

(54)

Způsob konzervace krmiv

1

Vynález se týká způsobu konzervace krmiv přidavkem konzervačního přípravku na bázi formaldehydu.

Ke konzervaci krmiv se používá řada látek rozličného charakteru, které se aplikují samotné nebo v kombinacích. Vedle převažující aplikace organických alifatických kyselin, jejich solí a směsí těchto solí s dusitanem sodným se v posledních letech rozšířilo pro konzervaci krmiv používání formalínu a jeho směsí zejména s organickými a anorganickými kyselinami. Formalin (cca 37% vodní roztok formaldehydu) je baktericidní látkou schopnou usměrňovat fermentaci s příznivým účinkem na konzervaci živin a kvalitu siláže. Je surovinou masově vyráběnou a ekonomicky přístupnou. Snaha po zlepšení kvality konzervovaných krmiv získaných silážováním a senážováním spolu s naléhavou potřebou snížení neúměrně vysokých ztrát při konzervaci a snížení závislosti na počasí, vyvolává stupňující se nároky na účinné, hygienicky vyhovující, ekonomicky přiměřené konzervační přípravky pro tento účel, a to zejména pro plodiny obtížněji silážovatelné jako jsou vojtěška, jetel, travní porosty a jejich směsi.

V tomto smyslu vhodnost dosavadních konzervačních činidel či přípravků je mnohdy kolísavá, často se docílí rozdílných výsledků, nehledě na požadavek, že přípravek musí být laciný, snadno dostupný a nevyžadující speciálních zařízení pro aplikaci především v zemědělské velkovýrobě. K tomu zvláště v poslední době přistupují požadavky ekologické a hygienické, především z pohledu možnosti vzniku kancerogenních látek. Konzervační přípravek či látka

musí svým působením zamezit nebo alespoň potlačit nežádoucí kvasné procesy a naopak zachovat či podpořit žádané mléčné kvašení. Nejvíce se těmto požadavkům blíží aplikace formalinu případně ve směsi s kyselinou mravenčí, octovou či sírovou. Avšak zásadní nevýhodou je vlastnost formaldehydu v roztoku polymerovat zvláště za přítomnosti kyselých reagujících látek na neúčinný polymer, čemuž se čelí přidávkou dalších látek pro konzervaci nepotřebných. Nejvíce se používá přídavek methanolu, který je ovšem látkou vysoce toxickou. To se z hlediska ochrany životního prostředí a hygieny práce jeví jako nevhodné. Mimo to při předávkování přípravku s obsahem formalinu může tento přecházet především do mléka, které potom je nevhodné pro mlékárenské zpracování.

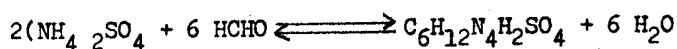
Negativní vlastnosti formaldehydu je možno obejít použitím hexamethylentetraminu, který i při nižší dávce zajišťuje dobrý konzervační efekt. Konzervační účinek hexamethylentetraminu je vysvětlován jeho postupným rozkladem až na formaldehyd a čpavek. Následně formaldehyd svými reaktivními aldehydickými skupinami kondenzačně reaguje s volnými aminokyselinami mikrobů, čímž je ničí. Vysvětluje se tak jeho bakteriostatický účinek, neboť je tím ovlivněn rozvoj mikroflóry v silážích. Hexamethylentetramin je v humánním i veterinárním lékařství využíván velmi dlouho a jeho metabolismus je dobře znám. Rovněž využití hexamethylentetraminu pro konzervaci krmiv je známo. Avšak Schmidt a Wetteran (1974) nedoporučují hexamethylentetramin jako výhradní silážní přísadu, neboť nepůsobí na počátku kvasných procesů. Upozorňují na vysokou hodnotu pH takto konzervovaných siláží a z něho plynoucího nebezpečí "zvratu" v průběhu kvasných procesů. Teprve ve směsi s dusitanem sodným označují jeho vliv na příznivý průběh fermentace dostatečný. Tato kombinace byla již předtím velmi pozitivně hodnocena Grosse a Beckem (1972). Je též účinnou látkou některých obchodních přípravků na světovém trhu. Funkčně uspokojivá kombinace hexamethylentetraminu s dusitanem sodným nese s sebou ovšem jisté riziko nitrosemínů při nižším pH konzervované směsi. Hexamethylentetramin jako obchodní substance není mimo to z cenových důvodů pro uvedený účel výhodný.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob konzervace krmiv přídávkou konzervačního přípravku na bázi formaldehydu podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se jako konzervační prostředek použije produkt reakce 1 molu formaldehydu s 0, 2 až 2 moly amoniaku a/nebo amoniaku ve formě amonných solí anorganických a/nebo organických kyselin s obsahem 0, 1 až 6 molů anorganické a/nebo organické kyseliny a/nebo jejich solí s přítomnými dusíkatými bázemi, přičemž anorganickou kyselinou se rozumí kyselina sírová nebo fosforečná a organickou kyselinou kyselina mravenčí, octová, propionová, mléčná, akrylová. Přípravek se používá v množství odpovídajícím 3 až 50 molům použitého formaldehydu na 1 t konzervovaného krmiva.

Výhodou konzervačního přípravku podle vynálezu je ta skutečnost, že formaldehyd je zčásti nebo zcela vázán ve vhodné formě dusíkatých organických zásad typu methylolaminu, methyleniminu, dimethylolaminu, trimethylolaminu, cyklotrimethylentriaminu, monodi-, -trimethylol- trimethylentriaminu a hexamethylentetraminu, což je oproti přípravkům na bázi volného formaldehydu hygienicky příznivější. V této formě není nutno stabilizovat formaldehyd přídávkou další látky proti polymeraci a zároveň je snížena možnost přechodu residuí formaldehydu z ošetřeného krmiva do živočišných produktů.

Účinnost přípravku je dále potencována přítomností anorganických či organických kyselin, jež jsou zčásti vázány ve formě solí s uvedenými dusíkatými bázemi nebo s amoniakem.

Složení konzervačního přípravku je dáno rovnovážným stavem podle rovnice



vyjadřující reakci síranu amonného s formaldehydem a hydrolýzu vzniklého produktu kys. sírovou, přičemž jak syntéza, tak hydrolýza hexamethylentetraminu probíhá přes výše uvedené dusíkaté báze a jejich soli jsou prekursory hexamethylentetraminu. Ustavení rovnovážného stavu je závislé od charakteru a molárního poměru použité kyseliny ve formě amonné soli nebo volné kyseliny a amoniaku na 1 mol výchozího formaldehydu nebo naopak použité kyseliny a hexamethylentetraminu.

Reakční rovnováha se výhodně posunuje při aplikaci konzervačního přípravku podle vynálezu přímo na hmotě konzervovaného materiálu určeného k silážování tím, že se pH prostředí oproti samotnému přípravku zvyšuje a dochází tak k vyššímu stupni zreagování přítomného formaldehydu.

Vysoká účinnost a vhodné chemické složení umožňuje docílení dobrých výsledků při použití nižších koncentrací formaldehydu vázaného v uvedených formách dusíkatých bází ve srovnání s použitím volného formaldehydu, a tím i snížení rizika při event. předávkování přípravku.

Siláž, ošetřená konzervačním přípravkem podle vynálezu si zachovává po 3 měsících téměř původní strukturu a vůni, neboť obsah nežádoucích kyselin je silně redukován a během fermentačního procesu se ztráty při konzervaci snižují až o 10 %.

Pro objasnění podstaty vynálezu jsou dále uvedeny příklady provedení.

Příklad 1

Krátce pořezaná vojtěška ze třetí seče byla zesilážována do pokusných sil po dobu tří měsíců. K neošetřenému vzorku siláže "kontrola" (viz tabulka č. 1) byly přiřazeny vzorky s obsahem 0, 4 %, 0, 8 % a 1, 2 % roztoku "A", který je reakčním produktem 4 molů NH_3 ve formě 30% roztoku síranu amonného a 6 molů formaldehydu ve formě 37% vodného roztoku.

Tabulka č. 1

Vzorek	Obsah sušiny (%)	pH	Kyseliny (%)				
			mléčná	octová	propionová	isomáselná	máslenná
Kontrola	23, 48	4, 85	1, 49	1, 01	0, 12	0, 02	0, 32
0, 4 % "A"	25, 59	4, 25	2, 10	0, 50	0, 01	0	0, 01
0, 8 % "A"	25, 87	4, 54	1, 80	0, 44	0, 01	0	0, 01
1, 2 % "A"	25, 97	4, 80	1, 60	0, 37	0, 01	0	0, 01

Výsledky kvasného procesu (tabulka č. 1) dokazují, že použitý roztok připravený podle příkladu 1 je schopen pozitivně ovlivnit způsob fermentace. Jako postačující koncentrace se ukázal vzorek s 0, 4 % "A".

Vyhodnocením ztrát sušiny je zřejmé, že s přísadou konzervačního přípravku nedošlo ke ztrátám, kdežto u kontrolního vzorku činí ztráta sušiny 8 %.

Příklad 2

Porost vojtěšky ze třetí seče byl zasilážován opět s přidavkem 0, 4 %, 0, 8 % a 1, 2 % přípravku "B". O složení stejném jako v příkladu 1, avšak s přidavkem 9 hmot. dílů kyseliny mravenčí na 100 dílů reakčního produktu.

Tabulka č. 2

Vzorek	Obsah sušiny (%)	pH	Kyseliny (%)				
			mléčná	octová	propio- nová	isomá- selná	máselná
Kontrola	23, 48	4, 85	1, 49	1, 01	0, 12	0, 02	0, 32
0, 4 % "B"	25, 63	4, 12	2, 29	0, 69	0, 01	0	0, 01
0, 8 % "B"	25, 38	4, 33	1, 83	0, 58	0, 01	0	0, 01
1, 2 % "B"	25, 47	4, 58	1, 67	0, 48	0, 01	0	0, 01

Oproti neošetřenému vzorku bylo opět dosaženo nejlepších výsledků s přidavkem 0, 4 % "B" a dostupná energie byla přeměněna především na kyselinu mléčnou, zatímco kyselina máselná téměř nevzniká. Rovněž ztráty na hmotě byly zjištěny pouze u kontrolního vzorku.

Příklad 3

Cukrovarské nelisované řízky o sušině 8, 74 % byly zasilážovány do pokusných sil a skladovány po dobu 3 měsíců. Ke kontrolnímu vzorku byly přiřazeny vzorky s 0, 5 % "A" podle příkladu 1 a 0, 5 % přípravku c o složení stejném jako "A", avšak s přidavkem 10 hmot. dílů kyseliny octové na 100 dílů reakčního produktu.

Tabulka č. 3

Vzorek	Obsah sušiny (%)	pH	Kyseliny (%)					etha- nol / % /
			mléčná	octová	propio- nová	isomá- selná	máse- lná	
Kontrola	7, 21	4, 22	0, 22	1, 02	0, 17	0, 02	0, 65	0, 25
0, 5 % "A"	8, 57	4, 10	0, 56	0, 31	0, 02	0, 01	0, 05	0, 13
0, 5 % "B"	8, 62	4, 06	0, 61	0, 41	0, 01	0, 01	0, 05	0, 11

Siláže cukrovarských nelisovaných řízků ošetřené konzervačním přípravkem "A" a "C" vyznačovaly po tříměsíčním skladování v pokusných silech téměř původní strukturu a vyznačovaly se příjemným zápachem. Naopak u neošetřeného kontrolního vzorku byla zjištěna typická rozbrědlá struktura silážovaných cukrovarských řízků o nízké sušině a méně příjemný zápach po kyselině máselné. Výsledky potvrzeny chemickým rozbořem v tabulce č. 3. U kontrolního vzorku byl nalezen jen asi poloviční obsah kyseliny mléčné, dále zjištěn podstatně vyšší obsah nežádoucích kyselin, zvláště kyseliny máselné. Konzervační přípravek ovlivnil i výz-

namně obsah ethanolu, což znamená, že potlačuje i rozvoj kvasinek v siláži. Kvasný proces je tak usměrněn v energeticky nejvýhodnější chemické změny - na kyselinu mléčnou. Ztráty na sušíně cukrovarských řízků jsou sníženy asi o 15 %.

Příklad 4

Krátce pořezaná vojtěška byla ošetřena 0, 5 % vzorku D, který je reakčním produktem 4, 2 molů NH_3 ve formě 25%ního roztoku a 6 molů formaldehydu ve formě 36%ního roztoku s obsahem 3 % methanolu upravený přídavkem 1 hmot. dílu melasy, 10 hmot. dílu kyseliny sírové, 5 hmot. dílu kyseliny isomáselné a 2 hmot. dílu kyseliny mléčné.

Tabulka č. 4

Vzorek	Obsah sušiny (%)	pH	Kyseliny (%)				
			mléčná	octová	propio- nová	isomá- selná	máselná
Kontrola	23, 48	4, 85	1, 49	1, 01	0, 12	0, 02	0, 32
0, 5 % "C" 1% melasa	25, 81	4, 16	2, 38	0, 61	0, 01	0	0, 01

Příklad 5

Porost vojtěšky ze třetí seče byl posečen, pořezán a zavadnut na obsah sušiny 60 %. Jedna část byla ošetřena přídavkem 0, 5 % vzorku E, který je reakčním produktem 3, 5 molů NH_3 ve formě primárního a sekundárního fosforečnanu amonného v poměru 2 : 1 hmot. dílu a 6 molů formalinu ve formě 36, 5%ního roztoku, upravený přídavkem 5 hmot. dílu kyseliny akrylové na 100 hmot. dílu přípravku a 0, 1 hmot. dílem monoglyceridu kyseliny stearové. Tento přípravek obsahuje vedle přidaných organických kyselin i reakcí uvolněnou kyselinu fosforečnou.

Po třech měsících uskladnění byla kontrola znehodnocena plísněmi, pokusná ošetřená varianta si zachovala původní barvu a vůni sena. U kontrolní varianty stouply teploty během prvních dvou týdnů až na 70 °C, zatímco u ošetřené varianty během celé doby uskladnění nepřestoupila teplota 28 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob konzervace krmiv přídavkem konzervačního přípravku na bázi formaldehydu, vyznačující se tím, že se jako konzervační prostředek použije produkt reakce 1 molu formaldehydu s 0, 2 až 2 moly amoniaku a/nebo amoniaku ve formě amonných solí anorganických a/nebo organických kyselin s obsahem 0, 1 až 6 molů anorganické a/nebo organické kyseliny a/nebo jejich solí s přítomnými dusíkatými bázemi, přičemž anorganickou kyselinou se rozumí kyselina sírová nebo fosforečná a organickou kyselinou kyselina mravenčí, octová, propionová, mléčná, akrylová, přičemž přípravek se používá v množství odpovídajícímu 3 až 50 molům použitého formaldehydu na 1 t konzervovaného krmiva.