



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

A01N 65/22 (2009.01)*A23B 7/154* (2006.01)*A01N 65/28* (2009.01)*A23B 7/14* (2006.01)*A23L 3/3472* (2006.01)*A23L 3/3481* (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013115756/13, 07.09.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.09.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
09.09.2010 FR 1057158

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2014 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 20.02.2016 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: FR 2786664 A1, 09.06.2000. EP 1854353
A1, 14.11.2007. WO 00/32053 A1, 08.06.2000.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 09.04.2013(86) Заявка РСТ:
FR 2011/052047 (07.09.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2012/032262 (15.03.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

САРДО Альберто (FR)

(73) Патентообладатель(и):

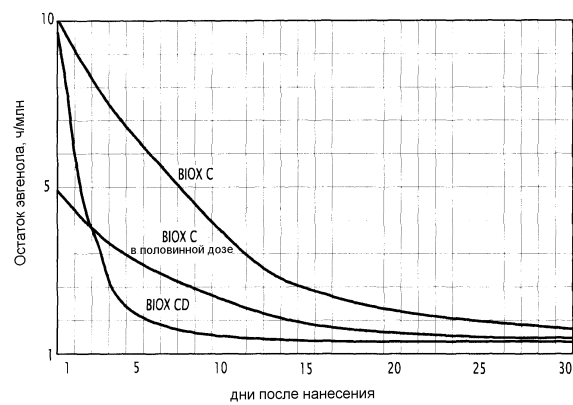
КСЕДА ИНТЕРНАСЬОНАЛЬ (FR)

(54) **ФУНГИЦИДНАЯ, БАКТЕРИЦИДНАЯ И/ИЛИ ПРОТИВООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА
ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ТОВАРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПОЗИЦИЙ, СОДЕРЖАЩИХ
ЭФИРНОЕ МАСЛО И ДИАЛКИЛЕНГЛИКОЛЬ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу фунгицидной, бактерицидной и/или противомикробной обработке фруктов или овощей, включающему нанесение композиции эфирного масла и/или одного из его компонентов или их смесей в форме раствора в

диалкиленгликоле. Способ позволяет эффективно осуществлять более однородное нанесение композиции на фрукты и овощи, уменьшить количество активного вещества и ограничить остаточное количество в обработанных продуктах. 10 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 1 пр.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

A01N 65/22 (2009.01)*A23B 7/154* (2006.01)*A01N 65/28* (2009.01)*A23B 7/14* (2006.01)*A23L 3/3472* (2006.01)*A23L 3/3481* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013115756/13, 07.09.2011**(24) Effective date for property rights:
07.09.2011

Priority:

(30) Convention priority:

09.09.2010 FR 1057158(43) Application published: **20.10.2014** Bull. № 29(45) Date of publication: **20.02.2016** Bull. № 5(85) Commencement of national phase: **09.04.2013**

(86) PCT application:

FR 2011/052047 (07.09.2011)

(87) PCT publication:

WO 2012/032262 (15.03.2012)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

SARDO Al'berto (FR)

(73) Proprietor(s):

KSEDA INTERNAS'ONAL' (FR)(54) **FUNGICIDAL, BACTERICIDAL AND/OR ANTI-OXIDATION PROCESSING OF FOOD PRODUCTS WITH APPLICATION OF COMPOSITIONS, CONTAINING ESSENTIAL OIL AND DIALKYLENEGLYCOL**

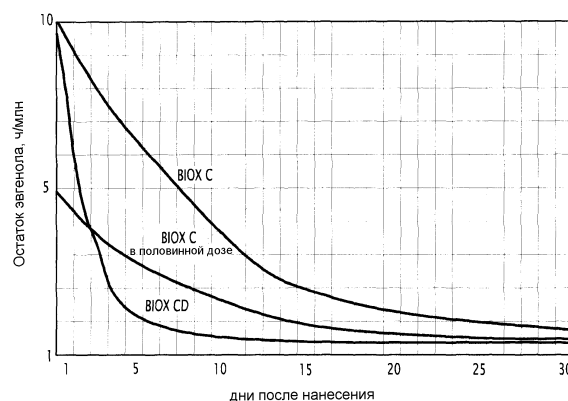
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to method of fungicidal, bactericidal and/or anti-oxidation processing of fruit or vegetables, including application of composition of essential oil and/or one of its components or their mixtures in form of solution in dialkylene glycol.

EFFECT: method makes it possible to realise more uniform application of composition on fruit and vegetables in effective way, reduce amount of active substance and restrict residual quantity in processed products.

1 l cl, 1 dwg, 1 tbl, 1 ex



Фиг.1

Настоящее изобретение относится к новым композициям для обработки продовольственных товаров, в частности, фруктов, а также к способу обработки с помощью указанных композиций путем нанесения на указанные продовольственные продукты.

5 Важно, чтобы указанные продовольственные продукты не теряли своих органолептических свойств и сохраняли привлекательный внешний вид при их поступлении в продажу для скорого потребления. Однако после сбора урожая, например, фрукты, прежде чем попасть на рынок, часто хранятся в течение относительно долгого времени. Процессами, способными ухудшить внешний вид и вкус фруктов, являются, 10 в частности, размножение грибков и бактерий на их поверхности, а также преждевременное потемнение плодов (или "scald") из-за продуктов окисления, что выражается в потемнении кожицы. Эти ухудшения происходят еще быстрее на уровне микрповреждений и надрезов, появляющихся на кожице в ходе хранения или манипуляций с фруктами.

15 В уровне техники существует много способов обработки фруктов, что могут замедлить и/или полностью или частично предотвратить размножение бактерий и грибков на их поверхности.

Так, заявка WO 00/32053 описывает способ фунгицидной обработки фруктов и овощей после сбора путем опрыскивания или промывки композицией, содержащей эвгенол, 20 возможно ПАВ и возможно растворитель, выбранный из спиртов, гликолей, воды, сложных алкиловых эфиров карбоновой кислоты и их смесей, причем указанную композицию выдерживают при температуре от 40° до 60°C. Однако эта обработка требует быстрого охлаждения фруктов и овощей.

Документ EP 0795272 предлагает противоокислительную обработку фруктов и 25 овощей путем погружения или обливания водной композицией, содержащей терпеновое и/или полифенольное соединение, при температуре в интервале от 40°C до 60°C. Композиция предпочтительно содержит ПАВ.

В WO 00/32054 упоминается композиция, содержащая эвгенол и дипропиленгликоль, однако эта рецептура применяется для обработки картофеля от прорастания путем 30 диспергирования или растворения в воде, а затем опрыскивания.

Однако погружение или обливание при 40-60°C может быть фитотоксичным, и необходима короткая продолжительность нанесения и/или последующее охлаждение обработанных фруктов, что в результате делает этот способ сложным в осуществлении.

Погружение и обливание не позволяют получить защитное покрытие 35 удовлетворительного качества.

Наконец, эти способы требуют присутствия ПАВов, которые, действительно, влияют на проникновение активного вещества в кожуцу фруктов, так что активное вещество плохо абсорбируется и испаряется. Поэтому необходимо использовать повышенные 40 концентрации и дозы активного вещества, чтобы учесть эту значительную потерю.

Однако это повышение дозы имеет три главных недостатка:

- уровень остатков, который неизбежно повышается в пищевых продуктах,
- неприятный вкус и/или запах эвгенола вследствие этих остатков и
- расходы на применяемое активное вещество, исходя из действительно эффективного количества для фруктов.

45 Таким образом, желательно располагать новыми рецептурами для обработки пищевых продуктов, позволяющими усилить активность активного вещества и одновременно позволяющими легкое нанесение. Так, авторы настоящего изобретения выявили, что комбинация эфирного масла и диалкиленгликоля позволяет усилить

фунгицидный, бактерицидный и антиоксидантный эффект эфирного масла, позволяя в результате уменьшить количество эфирного масла и активного вещества и, следовательно, уменьшить остатки в обработанных пищевых продуктах.

Таким образом, согласно первому объекту, настоящее изобретение относится к способу фунгицидной, бактерицидной и противомикробной обработки пищевых продуктов, включающему нанесение композиции, содержащей эфирное масло и/или один из его компонентов или их смеси в диалкиленгликоле.

Композиция может представлять собой раствор. Предпочтительно, чтобы композиция не содержала воды.

Обычно указанная композиция содержит от 10% до 80% (по массе) эфирного масла и/или одного из его компонентов или их смесей и от 20% до 90 мас.% диалкиленгликоля, предпочтительно от 10 до 70% указанного компонента и от 30 до 90% диалкиленгликоля.

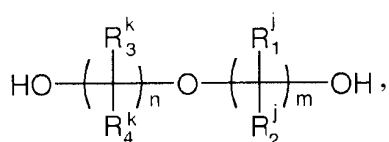
В ряду продовольственных продуктов настоящее изобретение находит применение, в частности, при обработке фруктов и, в частности, при обработке яблок, груш, томатов, персиков, цитрусовых, хурмы, гранатов, киви, винограда.

Используемый здесь термин "эфирное масло" относится к эфирному маслу, а также к одному из его компонентов и/или к их смесям. Термин "компонент" относится здесь к активным составляющим, то есть обладающим бактерицидной, фунгицидной и/или антиоксидантной активностью, в частности фунгицидной и антиоксидантной.

Так, в качестве эфирного масла можно использовать, в частности, мятное масло, и/или тимьяновое масло, и/или масло душицы, и/или гвоздичное масло, а также их компоненты, а именно L-карвон, тимол, карвакрол и эвгенол, соответственно, и/или их смеси.

Указанные масла обычно содержат от 50 до 90% указанного компонента; так, гвоздичное масло обычно содержит около 80% эвгенола, а мятное масло - около 70% L-карвона.

"Диалкиленгликолем" называется соединение следующей формулы (I):



в которой:

- n и m независимо обозначают целое число от 1 до 5,

- j обозначает целое число, варьирующееся от 1 до m, а k обозначает целое число,

варьирующееся от 1 до n,

- для каждого значения j и для каждого значения k R_1^j , R_2^j , R_3^k и R_4^k , одинаковые или разные, независимо обозначают атом водорода, линейный или разветвленный углеводород, содержащий от 1 до 10 атомов углерода, в частности линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую от 1 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода. Предпочтительно, для каждого значения j и для каждого значения k R_1^j , R_2^j , R_3^k и R_4^k независимо обозначают атом водорода, метил, этил, n-пропил или изопропил.

Примерами диалкиленгликоля являются диэтиленгликоль, дипропиленгликоль и дибутиленгликоль. Согласно одному частному аспекту, указанный диалкиленгликоль является дипропиленгликолем.

Раствор может содержать смесь диалкиленгликолей формулы (I).

Композиции представляют собой, в частности, раствор. Под "раствором" понимают

растворение эфирного масла в диалкиленгликоле. Таким образом, при нанесении композиции согласно изобретению на пищевые продукты эфирное масло распределяется равномерно и не ведет к образованию сгустков.

Композиции по изобретению обладают фунгицидной и/или антиоксидантной активностью, сравнимой с концентрированными композициями, при эквивалентной общей дозе активного вещества.

Преимуществом композиций согласно изобретению является также то, что они снижают фитотоксичность, которая может наблюдаться при нанесении эфирных масел и/или их компонентов. Так, композиции по изобретению имеют меньшую фитотоксичность, чем концентрированные композиции при эквивалентной общей дозе активного вещества.

Кроме того, авторами изобретения было продемонстрировано, что в случае композиций согласно изобретению содержание остатков значительно ниже, начиная с первых дней после нанесения, по сравнению с композициями с высокой концентрацией эфирных масел при эквивалентной общей дозе активного вещества. Эта меньшая степень поглощения, особенно после нанесения, позволяет, в частности, замедлить ухудшение органолептических свойств и устранить фитотоксичность.

С другой стороны, растворы по изобретению являются идеально стабильными в течение до нескольких месяцев, предпочтительно по меньшей мере один месяц, при низкой температуре, предпочтительно до 0°C. Таким образом, это позволяет конечному потребителю хранить композиции, например, в холодильных камерах.

Согласно одному частному варианту осуществления, раствор может содержать, кроме того, один или несколько эмульгаторов.

Согласно настоящему изобретению, под эмульгатором понимается любой тип агента, обычно использующийся для этой цели, как этоксилированные жирные спирты, этоксилированные жирные кислоты, этоксилированные алкилфенолы или любой другой неионный продукт.

Композиции по изобретению обычно могут содержать от 0% до 20 мас.%, в частности от 0% до 15 мас.%, более конкретно от 1% до 5 мас.% эмульгатора.

Способ согласно изобретению предпочтительно применяется для фунгицидной и противомикробной обработки, в частности для фунгицидной.

Нанесение обычно осуществляют путем термораспыления.

Это может быть предпочтительно реализовано с помощью прибора Electrofog Xeda или любого другого устройства, например, такого, как описано в заявке FR 2566681. Так как температура кипения указанных алкиленгликолей высокая, а температура кипения масел выше 230°C, можно провести термораспыление при высоких температурах и получить туман хорошего качества. Например, температура кипения дипропиленгликоля равна 232°C. Температура термораспыления обычно на 40 градусов ниже температуры кипения и, таким образом, в данном случае близка к 192°C. При этой температуре получается туман хорошего качества, то есть состоящий из частиц малого размера и узкого распределения, что позволяет очень равномерно распределить эфирное масло и/или его компоненты на пищевых продуктах.

В случае термораспыления композиции согласно изобретению предпочтительно наносят при температуре от 170° до 230°C, в частности от 190° до 215°C. В случае пульверизации композиции можно наносить ее при температуре от 0° до 35°C, в частности, в складских холодильных камерах.

Количество композиции согласно изобретению, подлежащее нанесению на пищевые продукты, зависит главным образом от выбранного способа нанесения. Обычно за

одно нанесение, в течение периода в 6 месяцев, наносят примерно 30-300 г, обычно 100-200 г композиции на тонну обрабатываемых продуктов, то есть от 3 до 210 г/т, обычно от 10 до 140 г/т активного вещества, в частности около 75 г/т активного вещества. В общем, наносимое количество активного вещества подбирают в зависимости от продолжительности хранения.

Нанесение может быть осуществлено непрерывно или периодически в течение срока хранения. Предпочтительно, нанесение повторяют в камере хранения раз в месяц при более низких дозах, чем при первом нанесении. Преимущество этого повторяющегося нанесения состоит в периодическом оздоровлении также и атмосферы в камере путем снижения уровня спор в воздухе и в снижении опасности непрямого загрязнения здоровых пищевых продуктов спорами грибов, переносимыми при рециркуляции загрязненной атмосферы.

Так, например, нанесение повторяют каждый месяц с дозой нанесения от 15 до 100 г, предпочтительно 50 г композиции на тонну обрабатываемых продуктов питания.

Другим объектом изобретения является способ получения композиций согласно изобретению, содержащий этап, состоящий в растворении эфирного масла и/или его компонентов в диалкиленгликоле. Предпочтительно, диалкиленгликоль является дипропиленгликолем. Обычно растворение проводят при перемешивании.

Штаммами бактерий, способными перерабатывать пищевые продукты, являются, например, *Erwinia carotovora* или *Escherichia coli*. Как пример видов грибов можно назвать *Fusarium oxysporum*, *Geotricum candidum*, *Gloeosporium fructigenum*, *Penicillium digitatum*, *Penicillium expansum*, *Phytophthora parasitica*, *Botrytis cinerea*, *Monilinia fructigena*, *Aspergillus niger*.

На фиг.1 продемонстрированы остаточные количества эвгенола во фруктах, обработанных композицией согласно изобретению (BIOX CD) и, для сравнения, концентрированной композицией с почти эквивалентной общей дозой (BIOX C) и концентрированной композицией с половинной общей дозой (BIOX C с половинной дозой).

Следующие примеры даны в качестве иллюстрации, но не для ограничения настоящего изобретения.

Пример 1: Определение эффективности гвоздичного масла (Biox C) и гвоздичного масла, растворенного в дипропиленгликоле (Biox CD), в предотвращении болезней яблок и груш после сбора урожая

Это исследование проводилось, чтобы оценить фунгицидную эффективность композиции Biox C (содержащей около 80% эвгенола) и композиции Biox CD (25% гвоздичного масла в 75% дипропиленгликоля, то есть содержание эвгенола около 20%), причем каждую композицию наносили на яблоки и груши термораспылением с помощью прибора Electrofog Xeda®, при температуре около 192°C и при концентрации 25 г на тонну для композиции Biox C (то есть 20 г эвгенола на тонну) и 80 г на тонну для композиции Biox CD (то есть 16 г на тонну). Таким образом, были нанесены почти эквивалентные полные дозы эвгенола.

Для обработанных фруктов изучали также фитотоксичность обработок.

Яблоки сорта Гольден и груши Аббат снимали с деревьев, затем помещали в холодильные камеры с температурой 1°C. Затем фрукты заражали при температуре окружающей среды. Кожицу фрукта надрезали по экватору на толщину 1 мм и вносили суспензию патогенных спор. Фрукты сушили 24 часа, затем снова помещали в камеру на хранение для обработки распылением.

Были введены три патогенных штамма: *Botrytis cinerea*, *Penicillium expansum* и *Monilinia*

fructigena. Каждую зараженную партию обрабатывали соответственно композицией Biox C и композицией Biox CD (с 25 г и 80 г композиции на тонну фруктов, соответственно). Контролем служила необработанная партия.

Результаты были следующими:

5 Фунгицидная активность: все обработанные партии позволили контролировать заболевание на статистическом уровне как по частоте, так и по тяжести поражения.

Фитотоксичность: некоторые симптомы фитотоксичности наблюдались с композицией Biox C. Никакой фитотоксичности не было обнаружено с композицией Biox CD, несмотря на эквивалентную суммарную дозу эвгенола.

10 Оценка органолептических свойств обработанных фруктов: существенное ухудшение вкуса было обнаружено у яблок и груш, обработанных композицией Biox C. Никакого изменения вкуса не было обнаружено с композицией Biox CD, несмотря на эквивалентную суммарную дозу эвгенола.

15 Определение остаточного уровня эвгенола: целью этого исследования было определить остаточные уровни эвгенола в яблоках и грушах после нанесения композиций Biox C и Biox CD. Результаты приведены в следующей таблице.

	Продолжительность испытания	Остатки эвгенола		
		BIOX C	BIOX CD	необр.
		[мг/кг]	[мг/кг]	
20	Через 7 дней после обработки			
	яблоки	5,18	0,91	0,2
	груши	11,7	2,97	0,07
	Через 30 дней после обработки			
	яблоки	0,91	0,39	-
25	груши	1,24	0,52	0,06

25 Остаточный уровень после обработки композицией Biox C через 7 дней на яблоках был в шесть раз выше, чем при обработке композицией Biox CD, и в четыре раза выше на грушах.

30 Через 30 дней после обработки остаточные уровни эвгенола с композицией Biox C на яблоках и грушах были в 2,4 раза выше, чем остаточные уровни, полученные с композицией Biox CD.

35 Фиг.1 показывает кривые изменения остаточного уровня эвгенола со временем для композиций согласно изобретению (Biox CD) и концентрированных композиций эвгенола (Biox C). Из фиг.1 следует резкое снижение остатка, полученное с композицией Biox CD, в первые дни после обработки. Таким образом, этот очень низкий остаточный уровень снижает риск слишком сильной абсорбции фруктами в начальной фазе, что позволяет снизить последующие риски фитотоксичности и плохого вкуса.

40 С композицией Biox CD величина остатка, начиная с 20-го дня, составляет примерно половину по сравнению с композицией Biox C. Это значение гарантирует наличие допустимого остатка и защиту фрукта в течение примерно 30 дней.

45 Из фиг.1 видно также, что композиция Biox C, используемая в половинной дозе, позволяет получить через 30 дней тот же остаток, что и композиция Biox CD, но при значительно более высоких значениях остатка в первые дни. Эти повышенные значения приводят к значительной абсорбции кожей фрукта, что ухудшает вкус и повышает фитотоксичность.

Формула изобретения

1. Способ фунгицидной, бактерицидной и/или противоокислительной обработки фруктов или овощей, включающий нанесение композиции эфирного масла и/или одного

из его компонентов или их смесей в форме раствора в диалкиленгликоле.

2. Способ по п. 1, где композиция содержит от 10% до 80% (по массе) эфирного масла и/или одного из его компонентов или их смесей и от 20% до 90% (по массе) диалкиленгликоля.

5 3. Способ по п. 1, где композиция содержит от 10% до 70% (по массе) указанного компонента и от 30% до 90% (по массе) диалкиленгликоля.

4. Способ по п. 1, где эфирное масло выбрано из мятного масла, тимьянового масла, масла душицы и гвоздичного масла.

10 5. Способ по п. 1, где указанный компонент выбран из L-карвона, тимола, карвакрола и эвгенола.

6. Способ по п. 1, где указанный компонент является эвгенолом.

7. Способ по п. 1, где диалкиленгликоль выбран из диэтиленгликоля, дипропиленгликоля и дибутиленгликоля.

8. Способ по п. 1, где указанный диалкиленгликоль является дипропиленгликолем.

15 9. Способ по п. 1, где композицию наносят термораспылением.

10. Способ по п. 1, где при каждом нанесении наносят от 30 до 300 г композиции на тонну обрабатываемых пищевых продуктов.

20 11. Способ по п. 1, где нанесение повторяют каждый месяц, и доза одного нанесения составляет от 15 до 100 г, предпочтительно 50 г композиции на тонну обрабатываемых пищевых продуктов.

25

30

35

40

45