



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **161 130 A1**

3(51) **A 23 B 9/00**
A 01 B 3/00
A 23 L 3/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) **WP A 23 B / 231 115 3**

(22) **24.06.81**

(44) **20.02.85**

(71) **VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD**

(72) **Riedmann, Wolf-Dietrich, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Ballschuh, Detlef, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Banasiak, Lothar, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Blümke, Rudolf, Dr. Dipl.-Ing.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Lyr, Horst, Prof. Dr. sc. Dipl.-Biol.; Ohme, Roland, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Rusche, Jochen; Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Thust, Ulf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD**

(54) **Konservierungsmittel für zu lagernde landwirtschaftliche Produkte**

(57) Die Erfindung betrifft Mittel zur Konservierung von zu lagernden landwirtschaftlichen Erzeugnissen oder deren Verarbeitungsprodukten. Als Wirkstoff enthalten sie Kombinationen aus 2-Ethylhex-2-en-1-al und Poly-(dimethyl-diallylammoniumchlorid) oder Dimethyl-alkyl($C_{10}-C_{14}$)-benzyl-ammoniumchlorid, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen 2-Ethylhex-2-en-1-al und den quaternären Ammoniumverbindungen 1:0,05 bis 1:0,5 beträgt.

Erfindungsanspruch:

Mittel zur Konservierung von zu lagernden landwirtschaftlichen Erzeugnissen oder deren Verarbeitungsprodukten, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie neben üblichen Hilfsstoffen eine Wirkstoffkombination aus 2-Ethylhex-2-en-1-al und Poly-(dimethyl-diallylammoniumchlorid) oder Dimethylalkyl(C_{10} - C_{14})-benzylammoniumchlorid enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen 2-Ethylhex-2-en-1-al und den quaternären Ammoniumverbindungen 1:0,05 bis 1:0,5 beträgt.

Konservierungsmittel**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft neuartige Konservierungsmittel, die gegen unerwünschte bzw. schädigende Mikroorganismen bei lagernden landwirtschaftlichen Produkten sowie deren Verarbeitungsprodukten angewendet werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, niedere aliphatische Aldehyde und deren Derivate zur Konservierung von Nahrungs- und Futtermitteln zu verwenden (DD-PS 122327, JP-PS 7325922, DE-PS 2354385). Ferner ist bekannt, 2-alkylsubstituierte Alk-2-en-1-ale zur Schaderregerbekämpfung (DD-PS 143023) einzusetzen.

Die Wirkung dieser Verbindungen ist jedoch bei niedrigen Aufwandkonzentrationen nicht immer voll befriedigend und ihre Wirkungsdauer in verschiedenen Fällen unzureichend. Außerdem besitzen diese Aldehyde und ihre Derivate eine relativ hohe Spezifität gegenüber bestimmten Mikroorganismen, wodurch eine breite Anwendung der Mittel eingeschränkt wird.

Bekannt ist ferner, quaternäre Ammoniumverbindungen, in denen mindestens ein langkettiger Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 8 bis 18 C-Atomen vorhanden ist, oder polymere quaternäre Ammoniumverbindungen zur Bekämpfung unerwünschter und schädigender Mikroorganismen, insbesondere Pilzen, Hefen und Bakterien, zu verwenden. Jedoch weisen auch diese Mittel keine anhaltende und gleichmäßig starke Wirksamkeit auf, wie sie zur Hemmung oder Abtötung von Schadorganismen bei zu konservierenden Produkten erforderlich ist.

Es ist weiterhin bekannt, daß Mischungen aus niederen aliphatischen Aldehyden, wie Formaldehyd oder Glyoxal, und quaternären Ammoniumverbindungen zur Konservierung eingesetzt werden (FR-PS 2145444, DE-PS 2311667, DD-PS 131179). Die genannten Kombinationen weisen aber ebenso wie die Einzelwirkstoffe oft eine unzureichende antimikrobielle Wirksamkeit gegenüber verschiedenen Mikroorganismen auf.

Des weiteren können als Desinfektionsmittel verwendete Alk-2-en-1-ale Zusätze von quaternären Ammoniumverbindungen enthalten (DE-PS 2516922). Erwartungsgemäß sind Desinfektionsmittel auf Grund ihrer Eigenschaften nur für ihren speziellen Anwendungszweck geeignet und zeigen im allgemeinen bei der Konservierung von Nahrungs- und Futtermitteln wegen der Wechselwirkung mit biologischen Bestandteilen eine ungenügende antimikrobielle Wirksamkeit, insbesondere bei niedrigen Aufwandkonzentrationen, eine unzureichende Dauerwirkung sowie eine Beeinträchtigung der Qualitätsmerkmale oder rückstandstoxikologischer Belastungen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, neues Konservierungsmittel mit verbesserten Wirk- und Anwendungseigenschaften zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Mittel zur Konservierung von zu lagernden landwirtschaftlichen Erzeugnissen oder deren Verarbeitungsprodukten neben üblichen Hilfsstoffen eine Wirkstoffkombination aus 2-Ethylhex-2-en-1-al und Poly-(dimethyldiallyl-ammoniumchlorid) oder Dimethylalkyl(C_{10} - C_{14})-benzyl-ammoniumchlorid enthalten, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen 2-Ethylhex-2-en-1-al und den quaternären Ammoniumverbindungen 1:0,05 bis 1:0,5 beträgt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die erfindungsgemäßen Konservierungsmittel eine stark gesteigerte antimikrobielle Wirkung zeigen, die besser als die erwartungsgemäße additive Wirkung der Einzelwirkstoffe ist (Synergismus). Darüber hinaus wird mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums sowie eine Verlängerung der Wirkungsdauer erreicht. Ebenso ist es als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, daß sowohl quaternäre Ammoniumverbindungen mit polymerer Struktur, wie Poly-(dimethyldiallylammoniumchlorid), als auch monomere quaternäre Ammoniumverbindungen, wie Dimethyl-alkyl(C_{10} - C_{14})-benzylammoniumchlorid, eine Steigerung der antimikrobiellen Wirksamkeit in Kombination mit 2-Ethylhex-2-en-1-al ergeben. Die erfindungsgemäßen Mittel zeigen eine hervorragende Aktivität gegenüber pilzlichen Schadorganismen, Hefen, Bakterien und Protozoen. Gegenüber Insekten, Milben und den Eistadien zeigen sie eine mittlere bis gute Wirkung. Sie schädigen oder beeinträchtigen die zu behandelnden Produkte in den erforderlichen Konzentrationen nicht und sind von geringer Warmblüttoxizität.

Die Wirkung der Mittel sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren der biologischen Produkte sowie deren Verarbeitungsprodukten ein. Aus diesen Gründen sind die erfindungsgemäßen Mittel besonders vorteilhaft zur Konservierung von landwirtschaftlichen Produkten und Verarbeitungsprodukten landwirtschaftlicher Erzeugnisse geeignet. Derartig zu behandelnde Produkte können z.B. Getreide, Mais, Reis, Sojabohnen und -schrot, Saubohnen, Ackerbohnen, Futtererbsen, Sonnenblumen, Rapssamen, Äpfel, Apfelsinen, Mandarinen, Zitronen und Pampelmusen umfassen. Eine weitere Anwendung bezieht sich auf die Konservierung von Zwischenprodukten der Zuckerindustrie, die durch Zusatz der erfindungsgemäßen Konservierungsmittel zu den frischen Zuckerrübenschnitzeln, dem Extraktionsmittel, der Extraktionsanlage oder einem folgenden Prozeßabschnitt, wie z.B. dem Vorkarbonisationsfiltrat, erreicht wird. Ferner können rohe Kartoffeln, Mischfutter, Grünfutter, Silagen von Futtermitteln, Preßballensilagen, Heu, Stroh, Bierhefe, Biertreber, Melasse, Fischmehl sowie Pellets für die Tierernährung behandelt werden.

Die Herstellung der entsprechenden Wirkstoffe 2-Ethylhex-2-en-1-al und Poly-(dimethyldiallylammoniumchlorid) bzw. Dimethylalkyl(C_{10} - C_{14})-benzylammoniumchlorid ist bekannt und in der Literatur beschrieben (HOUBEN-WEYL: Methoden der organischen Chemie, Bd. VII/1; DD-PS 141028 und 141029; H. HORN, M. PRIVORA u. W. WEUFFEN, Handbuch der Desinfektion und Sterilisation, Band 1-3, Berlin 1974).

Von den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können, je nach Einsatzart und Anwendungsgebiet, in bekannter Weise Formulierungen wie Lösungen, Suspensionen, Emulsionskonzentrate, Pasten, Aerosolsprays oder feste Zubereitungen hergestellt werden. Dazu werden sie mit den üblichen Zusatzstoffen, wie Wasser, flüssigen organischen Lösungsmitteln,

Wasserenthärtern, Komplexbildnern oder Schauminhibitoren vermischt. Zur Verbesserung der Benetzungswirkung und des Eindringvermögens ist der Zusatz von kationischen, anionischen oder nichtionogenen Tensiden zweckmäßig. Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 90 und 99,9% Massegehalt der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen. Die Aufwandmenge der erfindungsgemäßen Mittel hängt vom spezifischen Anwendungszweck ab und kann je nach Beschaffenheit der zu konservierenden Produkte in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen betragen die benötigten Wirkstoffmengen 0,1 bis 10 g pro kg Behandlungsgut. Die Applikation erfolgt in bekannter Weise durch Sprühen, Spritzen, Gießen, Kaltnebeln, Tauchen oder Beizen.

Ausführungsbeispiele

Die Beispiele sollen die konservierende Wirkung der erfindungsgemäßen Mittel belegen. Dabei wird sowohl beim *Candida utilis*-Test als auch beim *Torulopsis candida*-Test der Synergismus der erfindungsgemäßen Kombination nach der bekannten Formel von Colby

$$E = X + Y \frac{X \cdot Y}{100}$$

berechnet. In den Tabellen I bis V wird Poly-(dimethyldiallylammoniumchlorid) durch Poly-DMDAAC abgekürzt.

Beispiel 1

Candida utilis-Test

Man läßt die Wirkstoffe in Kulturröhrchen auf *Candida utilis* einwirken.

Das Wachstum wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System in einem Photometer bestimmt.

Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge der Hefesuspension gefüllt, die nach 15h Vorkultivierungszeit in einem modifizierten SISLER-Medium (2% Glucose) herangewachsen ist. Das Ausgangstrockengewicht dieser Suspension beträgt 0,06 mg/ml.

Dazu werden die in DMF bzw. Wasser gelösten Wirkstoffe und die Wirkstoffkombination hinzugefügt (DMF-Endkonzentration für 2-Ethylhex-2-enal 1%, für dessen Wirkstoffkombinationen 0,5%). Nach 6 Stunden erfolgt die Wachstumsmessung im Photometer. Anhand einer Eichkurve werden die den Extinktionswerten entsprechenden Hefetrockensubstanzwerte bestimmt und daraus die prozentuale Wachstumshemmung ermittelt.

Tabelle I: Wachstumshemmung (*Candida utilis*-Test)

	Konz. [mg/l]	Wachstums- hemmung in %	Synergistische Wirkung n. COLBY
2-Ethylhex-2-enal	10	0	—
Poly-DMDAAC	0,3	17	—
Poly-DMDAAC	0,5	30	—
Dimethyl-alkyl(C ₁₀ -C ₁₄)-benzyl- ammoniumchlorid	1,0	3	—
2-Ethylhex-2-enal + Poly-DMDAAC (33:1)	10 + 0,3	27	+10
2-Ethylhex-2-enal + Poly-DMDAAC (20:1)	10 + 0,5	52	+22
2-Ethylhex-2-enal + Poly-DMDAAC (10:1)	10 + 1,0	78	
2-Ethylhex-2-enal + Dimethyl-alkyl(C ₁₀ -C ₁₄)-benzyl- ammoniumchlorid (10:1)	10 + 1,0	18	+15

Beispiel 2

Torulopsis candida-Test

Man läßt die Wirkstoffe in Kulturröhrchen auf *Torulopsis candida* einwirken. Das Wachstum wird durch Extinktionsmessungen im grobdispersen System in einem Photometer bestimmt. Die Röhrchen werden mit einer bestimmten Menge der Hefesuspension gefüllt, die nach 15h Vorkultivierungszeit in MILLER-Medium herangewachsen ist. Das Ausgangstrockengewicht dieser Suspension beträgt 0,09 mg/ml.

Dazu werden die in Dimethylformamid bzw. Wasser gelösten Wirkstoffe bzw. die Wirkstoffkombinationen hinzugefügt (DMF-Endkonzentration für 2-Ethylhex-2-enal 1%, für die Wirkstoffkombination 0,5%).

Nach 6 Stunden erfolgt die Wachstumsmessung im Photometer. Anhand einer Eichkurve werden die den Extinktionswerten entsprechenden Hefetrockensubstanzwerte bestimmt und daraus die prozentuale Wachstumshemmung ermittelt.

Tabelle II: Wachstumshemmung (*Torulopsis candida*-Test)

	Konz. [mg/l]	Wachstums- hemmung in %	Synergistische Wirkung nach COLBY
2-Ethylhex-2-enal	10	8	—
Poly-DMDAAC	20	18	—
2-Ethylhex-2-enal + Poly-DMDAAC (1:2)	10 + 20	46	+21,4

Beispiel 3**Konservierung eines Zwischenproduktes der Zuckerfabrikation (Vorkarbonationsfiltrat)**

Eine aus dem Produktionsprozeß entnommene Probe eines Vorkarbonationsfiltrates wird durch Alkalisierung mit Kalkmilch auf den vorgegebenen pH-Wert von 11,0 gebracht. Zu dem natürlich infizierten Vorkarbonationsfiltrat werden zusätzlich Suspensionen von *Leuconostoc dextranicum* und *Bacillus polymyxa* sowie verdorbenes Vorkarbonationsfiltrat und eine Erdsuspension (Rübenerde) hinzugegeben, um mit Sicherheit eine hohe Keimzahl und ein breites Mikroorganismenspektrum zu erreichen.

Dem Produkt wird weiterhin der Indikator Bromthymolblau zugesetzt. Das so vorbereitete Vorkarbonationsfiltrat wird zu je 150ml in Erlenmeyerkolben abgefüllt und mit den Wirkstoffen bzw. Wirkstoffgemischen in den gewünschten Konzentrationen vermischt.

Die Lagerung erfolgt im Brutschrank bei 20°C und im Kühlschrank bei 5°C. Die Kontrolle auf Mikroorganismenwachstum während der Lagerungsdauer von 168 Tagen wird visuell durch das Auftreten von Trübung, Hautbildung oder Myzelwachstum über den Nachweis der Säurebildung sowie mikrobiologisch vorgenommen. Dazu wird nach Beendigung der Lagerungszeit unter Verwendung eines Nährmediums mit Inaktivierungsmittelzusatz überprüft, ob in den Versuchsansätzen eine Wachstumshemmung oder Sterilität vorliegt.

Die Auswertung erfolgt durch Ermittlung der Haltbarkeit der Versuchsansätze ohne mikrobiellen Befall in Tagen über den Lagerungszeitraum von 168 Tagen (Tabelle III). Des weiteren wird eine Analyse von nicht mikrobiell befallenen Versuchsvarianten (Lagertemperatur 20°C) auf ihre physikalisch-chemischen Parameter vorgenommen (Tabelle IV).

Tabelle III: Konservierung des Vorkarbonationsfiltrates durch die erfindungsgemäßen Mittel

	Konz. [mg/l]	Haltbarkeit ohne Mikroben- wachstum in Tagen Lagertemperatur	
		20 °C	5 °C
unbehandelte Kontrolle	—	—	44
Formaldehyd	1,0	35	51
2-Ethylhex-2-enal	0,5	9	102
2-Ethylhex-2-enal	1,0	22	149
Poly-DMDAAC	0,1	49	61
Poly-DMDAAC	0,25	61	61
Poly-DMDAAC	0,5	61	61
Poly-DMDAAC	1,0	61	61
Dimethyl-alkyl(C ₁₀ -C ₁₄) benzylammoniumchlorid	0,1	98	120
Formaldehyd + Poly-DMDAAC (10:1)	1,0 + 0,1	35	127
1 2-Ethylhex-2-enal + Poly-DMDAAC (5:1)	0,5 + 0,1	168	168
2 2-Ethylhex-2-enal + Poly-DMDAAC (2:1)	0,5 + 0,5	168	168
3 2-Ethylhex-2-enal + Poly-DMDAAC (10:1)	1,0 + 0,1	168	168
4 2-Ethylhex-2-enal + Poly-DMDAAC (4:1)	1,0 + 0,25	168	168
5 2-Ethylhex-2-enal + Dimethyl-alkyl (C ₁₀ -C ₁₄)- benzylammoniumchlorid (5:1)	0,5 + 0,1	168	168

Tabelle IV: Analyse nicht mikrobiell befallener Versuchsvarianten (Kombinationen entsprechend Tabelle IV)

	Ausgangs- wert	Nr. 1	2	3	4	5
Saccharosegehalt [°S]	13,8	15,6	15,3	15,6	15,2	15,6
Trockensubstanz- gehalt [%]	16,3	17,9	17,6	17,7	17,5	17,9
Reinheit [%]	84,7	82,2	86,9	87,8	86,9	87,2
Gesamtsäuregehalt [mval/100°S]	49,6	62,2	62,3	59,2	61,5	61,6
Farbindex	554	155	187	192	128	166
Ammoniakstick- stoff [mval/l]	14,6	10,9	11,4	10,9	11,4	11,4
Amidstickstoff [mval/l]	11,2	7,0	6,4	7,5	7,5	6,4