



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

201 288

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 10 07 78
(21) PV 4581 - 78

(51) Int. Cl. ³ A 23 K 3/03

(40) Zverejnené 29 02 80
(45) Vydané 01 03 83

(75)
Autor vynálezu

MACHO VENDELÍN ing. DrSc., NOVÁKY
PÁTEK VLADIMÍR ing.
KOMORA LADISLAV ing. CSo., PRIEVIDZA
KNOTEK STANISLAV ing. CSo., BANSKÁ BYSTRICA
ČOLLÁK MIKULÁŠ ing., MICHALOVCE

MAREK JIŘÍ ing., NIŽNÍ HRABOVEC
HOLEČKO ŠTEFAN ing., STRÁŽSKE
LAZAR JÁN prof. MVDr.
KOVÁČ JÁN ing. CSo. a
JENČÍK FRANTIŠEK MVDr. CSo., KOŠICE

(54) Spôsob fortifikácie a/alebo konzervácie rastlinných hmôt

Vynález rieši ako zachovanie, tak aj zvyšovanie biologickej hodnoty rastlinných hmôt, najmä silážovaných, fortifikáciou a/alebo konzerváciou, aplikovaním syntetických látok, ktoré buď vznikajú ako vedľajšie produkty hlavne pri petrochemických procesoch alebo sa jednoducho pripravujú zo širokodosupných východiskových surovín, pričom tieto látky samotné, ale aj v kombinácii s inými chemickými látkami majú komplexný účinok na rastlinné hmoty.

Vynález rieši nielen zachovanie, ale hlavne zvyšovanie biologickej hodnoty rastlinných hmôt, najmä silážovaných, fortifikáciou a/alebo konzerváciou, aplikovaním syntetických látok, ktoré buď vznikajú ako vedľajšie produkty hlavne pri petrochemických procesoch alebo sa jednoducho pripravujú zo širokodostupných východiskových surovín, pričom tieto látky samotné, ale aj v kombinácii s inými chemickými látkami majú komplexný účinok na rastlinné hmoty.

K bežným spôsobom konzervácie rastlinných hmôt pre nutričné účely patrí sušenie a silážovanie. Silážovanie umožňuje skladovať nevysušené rastlinné hmoty, čím sa zachovávajú aj ich niektoré cenné komponenty, spravidla sa šetrí energia, zjednodušuje manipulácia a zvyšuje produktivita výroby krmív. Avšak, navyše za optimálnych podmienok, hlavne účinkom vhodných konzervačných činidiel a spolupôsobenia prípadne ďalších syntetických látok, selektívnymi biochemickými procesmi môže dôjsť k podstatnému zvýšeniu nutričnej hodnoty silážovaných krmív. Preto, čím ďalej, tým viac sa upriamuje snaha využívať silážovanie krmív a maximálne exploatovať jej prednosti.

Známe je použitie minerálnych a pomerne silných organických kyselín ako konzervačných činidiel, ako sú kyselina sírová, kyselina solná, fosforečná, siričitá, kyselina mravčia a octová (ČSSR pat. 52 988, 53 691, 55 552 a 120 464). Tieto činidlá majú však aj silný korozívny účinok, prípadne nepríjemne zapáchajú, poškodzujú pokožku, čo všetko sťažuje ich aplikáciu a manipuláciu s nimi. Preto sa prešlo na používanie solí týchto kyselín, najmä solí organických kyselín, ako napríklad octaný alkalických kovov a zemín, najmä však lacnejšie mravčany, ako mravčan vápenatý, mravčan sodný, soli kyseliny salicylovej, ďalej soli netoxických anorganických kyselín, z nich hlavne fosforečnan vápenatý, fosforečnan sodný, chlorid vápenatý, dusitan sodný alebo draselný, prípadne aj zmesi s dusičnanmi (ČSSR pat. 52 987, 57 249, 65 664, 67 928 a 72 216; pat. NSR 1 009 468 a 1 048 132; USA pat. 2 714 067) ap. Avšak aplikácia týchto solí si vyžaduje pomerne presné dávkovanie, ťažšie sa zabezpečuje rovnomerná distribúcia najmä pri silážovaní objemových krmív a majú len konzervačný účinok. Konzervačný účinok majú tiež lineárne alifatické 1,3-dioly o počte uhlíkov v reťazcoch molekúl 4 až 15 alebo estery týchto diolov, ktoré výrazne inhibujú rast baktérií, kvasiniek a plesní (USA pat. 3 732 112), ale ich účinnosť nie je príliš vysoká a ich výroba technicky náročná. Čerstvé krmivo možno konzervovať aj pridaním vodného roztoku formaldehydu o koncentrácii 37 až 40 % v množstve 0,5 až 10 kg/1 000 kg krmiva alebo zmesou formaldehydu s inými konzervačnými prostriedkami, ako kyselinou mravčou, sírovou a solnou (francúzsky pat. 2 010 078), i ďalšími netoxickými kyselinami, pričom sa pridáva ešte asi 2,5 % močoviny, ktorá plní funkciu inhibítora polymerizácie formaldehydu (franc. pat. 2 161 099 a NSR pat. 2 555 558). Napriek vysokej účinnosti, nevýhodou je nepríjemný zápach formaldehydu a škodlivý vplyv väčšiny kyselín na pokožku, ktorý jednak znemožňuje manipuláciu s takto silážovanými krmivami, ďalej zaviňuje koróziu mechanizmov a môže znížiť žravosť zvierat. Účinnými bakteriostatikami a fungistatikami sú izomaselnan amónny a izomaselnan draselný, ktorých účinnosť v množstve 0,75 až 1,5 % sa vyrovná účinnosti 2 % propionanu vápe-

natého (USA pat. 3 958 009). Pravda, majú v podstate iba konzervačný účinok. Žiaduce je však aj zvyšovanie nutričnej hodnoty. To sa darí hlavne používaním melasy, cukrovarníckych rezkov, prírodných produktov obsahujúcich škrob. Tieto produkty poľnohospodárskej výroby sú však limitované, jednak ich možno bezprostredne aplikovať na nutričné účely (ČSR pat. 56 722 a NSR pat. 1 009 468), ale ich konzervačný účinok na bielkovinné krmivá nie je príliš vysoký. Východisko sa našlo fortifikáciou rastlinných, najmä silážovaných hmôt s prídavkami 0,1 až 10 % hmot. "matečných lúhov" po kryštalizácii, z výroby polymetylolalkánov, napr. z výroby pentaerytritolu, ktoré majú obsah sušiny 15 až 65 % hmot. a z tohto množstva 4 až 10 % hmot. solí kyseliny mravčej (autorské osvedčenie ČSSR 187 582). Avšak technologický proces izolácie "matečných lúhov" pri výrobe polymetylolalkánov možno ďalej technicky zjednodušiť a znížiť spotrebu energií tak, že sa zvýši v nich obsah solí kyseliny mravčej nad 10 % hmot. Navyše, najmä pre konzervovanie, resp. silážovanie bielkovinných krmív je vhodné ďalej zvýšiť ich konzervačný účinok. Výhody fortifikácie uvedeného spôsobu využíva a rieši výrazné zvýšenie konzervačného účinku spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob fortifikácie a/alebo konzervácie rastlinných hmôt, najmä silážovaných, s výhodou s obohatením biologicke cennými prísadami, spravidla vo forme vodných roztokov, suspenzií a/alebo emulzií na báze produktov, s výhodou vedľajších produktov, bázičky katalyzovaných autokondenzačných a/alebo kondenzačných reakcií formaldehydu, s výhodou s aldehydmi C_2 až C_6 a/alebo ketónmi, prípadne tiež voľnými aldehydmi, kyselinami a inhibítormi, ako aj bežnými konzervačnými prostriedkami uskutočňuje tak, že sa k rastlinnej hmote, pridávajú v množstve 0,1 až 20 % hmot. produkty autokondenzačných a/alebo kondenzačných reakcií, s výhodou vedľajšie produkty z výroby polymetylolalkánov, s obsahom sušiny 12 až 65 % hmot., z ktorej 1 až 24 % hmot. tvoria soli kyseliny mravčej, s výhodou mravčan vápenatý a/alebo mravčan sodný, prípadne tiež formaldehyd s kyselinami a inhibítormi.

Produkty bázičky katalyzovaných autokondenzačných a/alebo kondenzačných reakcií formaldehydu, ako aj s aldehydmi C_2 až C_6 a/alebo ketónmi sú aldoly, dehydratované aldoly, aldehydoalkoholy, ketoalkoholy, glykolaldehydy a glycerolaldehydy, jednoduché cukry a ďalšie uhl'ovodany, vyššie molekulárne kondenzačné a polykondenzačné produkty aldehydov a prípadne ketónov, produkty oxidačno-redukčných reakcií, hlavne Cannizarovej reakcie, ako napríklad soli kyseliny mravčej. V prípade katalyzovania kondenzačných a autokondenzačných reakcií hydroxidom vápenatým je to mravčan vápenatý, v prípade katalyzovania hydroxidom sodným je to mravčan sodný ap.

Polymetylolalkány sú dôležité medziprodukty alebo produkty hlavne petrochemického priemyslu. Takými sú hlavne pentaerytritol, neopentylglykol a trimetylolpropán. Hlavný produkt sa obvykle z reakčnej zmesi izoluje po zahutnení kryštalizáciou, prípadne extrakciou, spravidla po oddelení značnej časti mravčanov. Zvyšok reakčnej zmesi, ktorý sa označuje tiež ako vedľajšie produkty z výroby polymetylolalkánov, obsahujú už zčasti uvedené

pomerne širokú škálu látok, mravčany a poohopiteľne zvyšky hlavného produktu, resp. homológy hlavného produktu. Tak v prípade vedľajších produktov z výroby pentaerytritolu z formaldehydu a acetaldehydu za spolupôsobenia hydroxidov alkalických kovov a/alebo hydroxidov alkalických zemín, ako napríklad hydroxidu sodného, hydroxidu vápenatého, sú to vodné roztoky alebo suspenzie, ktoré obsahujú okrem zvyškov pentaerytritolu, dipentaerytritolu, prípadne tiež tripentaerytritolu, mravčan vápenatý alebo sodný (v závislosti od druhu použitej bázy), hlavne však produkty autokondenzačných reakcií formaldehydu, ako aj kondenzačných reakcií formaldehydu s acetaldehydom a medziproduktami vlastnej syntézy pentaerytritolu, tzv. sirupy.

Pri aplikácii na silážovanie sa využíva fortifikačný a zčasti aj konzervačný účinok týchto produktov a výrazný konzervačný účinok mravčanov alkalických kovov, resp. alkalických zemín. Preto dávky na silážovanie hlavne bielkovinných rastlinných hmôt treba voliť hlavne v závislosti od obsahu mravčanov vtedy, ak sa neaplikuje už ďalšie konzervačné činidlo. Ich obsah možno znížiť hlavne vtedy, ak sa kombinuje s prísadami zmesí formaldehydu s kyselinami, najmä s kyselinou mravčou, kyselinou octovou, kyselinou trihydrofosforečnou, kyselinou solnou, kyselinou sírovou, s prísadami močoviny, ako stabilizátora prostredia, resp. formaldehydu, alebo ak sa kombinuje formaldehyd s ureafosfátom a/alebo ureasulfátom. K bežným konzervačným činidlám okrem kyselín mravčej, octovej, propiónovej, benzoovej, mliečnej, solnej a ich sodných alebo vápenatých solí, patria tiež dusičnan sodný, dusičnan vápenatý, dusitan sodný i vápenatý, síran amónny, fosforečnany sodné a amónne, hydro- a dihydrofosforečnan vápenatý, ap.

Výhodou spôsobu fortifikácie a/alebo konzervovania rastlinných hmôt podľa tohto vynálezu je využitie synergiokého, t.j. konzervačného a súčasne primárne fortifikujúceho účinku produktov autokondenzačných a kondenzačných reakcií (obsahuje energetické komponenty), ďalej skutočnosť, že za ich spolupôsobenia účinkom biologických procesov dochádza k žiadanej degradácii vysokomolekulárnych na nižšie molekulárne látky, čím stúpa nutričná hodnota fortifikovaných a konzervovaných krmív, čiže dochádza navyše k ďalšej, fakticky aj sekundárnej fortifikácii. Ďalšou výhodou je flexibilita spôsobu, dostupnosť činidiel, ľahká a bezpečná manipulácia s nimi, dlhodobá konzervačná a fortifikačná účinnosť.

Ďalšie výhody ako aj podrobnosti spôsobu podľa tohto vynálezu sú zrejmé z príkladov.

Príklad 1

Na fortifikáciu a súčasne silážovanie listov cukrovej repy sa použije po izolácii pentaerytritolu a väčšej časti mravčanu vápenatého, vedľajšie produkty z výroby pentaerytritolu, tzv. "sirupy", vo forme vodného roztoku s časťou disperzie, s obsahom sušiny 38,8 % hmot.. Sušinu tvorilo 4,4 % hmot. pentaerytritolu s dipentaerytritolom, 14,1 % hmot. mravčanu vápenatého a 20,3 % hmot. vlastných "sirupov" (zvyšok 61,2 % hmot. tvorila voda), t.j. produktov autokondenzačných a kondenzačných reakcií formaldehydu s acetaldehydom účinkom hydroxidu vápenatého. Sušina týchto vedľajších produktov má brómové číslo

201 288

2,9 g Br/100 g a obsah hydroxylových skupín 22,1 % hmot.

Pre orientačné overenie fortifikačného, hlavne však konzervačného účinku sa dajú do sklenených prachovniíc o objeme po 1 000 cm³ narezané listy cukrovej repy, predtým vystavené poveternostným vplyvom. Narezané repné listy sa natlačia do prachovniíc a okrem kontrolnej vzorky sa polejú ďalej zriedeným (úžitkovou vodou) vodným roztokom vedľajších produktov, z výroby pentaerytritolu na obsah sušiny 14,6 % hmot.. Potom sa prachovnice uzavrujú korkovou zátkou a ponechajú 4 týždne pri teplote 18 až 25 °C (kolísajúca teplota miestnosti). Dosiahnuté výsledky v závislosti od množstva pridaných východiskových vedľajších produktov z výroby pentaerytritolu, t.j. s obsahom 38,8 % hmot. sušiny sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Číslo vzorky	Vedľajšie produkty z výroby pentaerytritolu [% hmot.]	Vyhodnotenie				Poznámka
		farba	aróma	hniloba	plieseň	
1	0	čierno-hnedá	odpudivá	mäkkých častí	aj hlboká	kontrolná vzorka
2	0,5	hnedo-čierna	neprijemná	náznaky	povrchovo kompaktná	
3	1,2	hneda-stá	neodpudivá	nezistenná	lokálna	
4	2,8	zeleno-hnedá	neodpudivá	nezistenná	nezistenná	

Hoci podmienky pokusu nezodpovedajú podmienkam konzervovania čerstvých rastlinných hmôt v poľnohospodárstve, predsa výsledky ukazujú, že použité vedľajšie produkty z výroby pentaerytritolu s obsahom sušiny 38,8 % hmot., v tom s 24,7 % hmot. vlastných "sirupov" i neizolovaný pentaerytritolom a dipentaerytritolom a 14,1 % hmot. mravčanu vápenatého pozitívne vplýva na vlastnosti nimi konzervovanej rastlinnej hmoty.

Príklad 2

Postupuje sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že k vodnému roztoku vedľajších produktov so sušinou 38,8 % hmot. sa jej obsah zvýši prísadou kryštalického fosforečnanu močoviny (ureafosfátu) a prísadou dusičnanu sodného na 43 % hmot.. S aplikáciou týchto v množstve už 1,2 % hmot. sa dosiahol podobný konzervačný účinok, ako so samotnými vedľajšími produktami pri ich obsahu 2,8 % hmot.

Príklad 3

Postupovalo sa podobne ako v príklade 1, len s tým rozdielom, že do vodného roztoku vedľajších produktov s obsahom sušiny 38,8 % hmot. sa pridá 10 % hmot. vodného roztoku, pripraveného zmiešaním vodného roztoku formaldehydu, kyseliny ohlór vodíkovej a močoviny na zloženie: 28 % hmot. formaldehydu, 13 % hmot. kyseliny ohlór vodíkovej a 1 % hmot. močoviny. Pri aplikácii tejto celkovej zmesi v množstve 1,2 % hmot. sa dosahuje podobného konzervačného účinku ako pri použití 2,8 % hmot. samotných vedľajších produktov.

Príklad 4

Ku konzervácii sa použije prirodzený trávny porast z prvej kosby. Porast sa zberá v štádiu metania prevládajúcich druhov tráv (*Festuca pratensis* Huds., *Poa pratensis* LL., *Dactylis glomerata* L.).

Pokus sa založí v typových silách o kapacite 25 litrov. Každý variant sa realizuje v piatich opakovaniach. Kontrolný variant reprezentuje trávnu hmotu bez konzervačnej prísady. Matečný lúh sa aplikuje v dvoch variantoch, t.j. 0,5 a 1 % hmot. zo zakonzervovanej trávnej hmoty. Pred aplikáciou sa riedi vodou v pomere 1 : 1. Melasa repná, ako tradičná konzervačná prísada sa použije podľa rovnakých zásad.

Priebeh fermentačného procesu sa sleduje podľa produkcie CO_2 a teploty. Na základe analýzy trávnej hmoty na organické živiny pred konzerváciou a po skončení fermentačného procesu sa vypočítajú straty na živinách v priebehu konzervácie. Po skončení fermentačného procesu sa zakonzervovaná trávna hmota zhodnotí podľa ČSN 46 7012.

Dosiahnuté maximálne teploty vo variantoch s konzervačnými prísadami 27,7 až 28,8 °C signalizujú správny priebeh fermentačného procesu. Naproti tomu v kontrolnom variante maximálna teplota 36,8 °C poukazuje, že teplotné optimum pre činnosť baktérií mliečneho kvasenia je prekročené, pričom sa vytvoria priaznivé podmienky pre činnosť nežiadúcej mikroflóry. Zvýšená oxidačná činnosť v priebehu fermentačného procesu v kontrolnom variante sa prejaví aj vo zvýšenej produkcii CO_2 oproti iným variantom.

Z celkového zhodnotenia zakonzervovanej trávnej hmoty uvedeného v tabuľke 1 vyplýva, že sa dosiahnu v podstate zhodné výsledky u repnej melasy ako u matečného lúhu. Uvedené konzervačné prísady zabezpečia správny priebeh fermentačného procesu, čo sa prejaví v zhodnom klasifikačnom zatriedení. Dosiahnuté výsledky dovoľujú vysloviť záver, že repná melasa môže byť pri konzervácii trávnej hmoty úspešne nahradená matečným lúhom.

201 288

Tabuľka 2 - Celkové zhodnotenie zakonzervovanej trávnej hmoty

Variant	n	pH	Obsah org. kyselín [% hmot.]			Farba	Vôňa	Štruktúra	Trieda akosti
			mliečna	octová	maslová				
Kontrola	5	4,65	1,42	2,13	0,15	hnedo- zelená	kyslá po kys. mas- lovej	zachova- valá	III
Melasa repná 0,5 %	5	4,44	4,83	0,70	0,004	olivovo zelená	aroma- tická	zachova- valá	I
Melasa repná 1 %	5	4,32	4,23	0,60	0,0	- " -	- " -	- " -	I
Matečný lúh 0,5 %	5	4,44	4,63	0,61	0,003	- " -	- " -	- " -	I
Matečný lúh 1 %	5	4,45	3,59	0,61	0,03	- " -	- " -	- " -	I

n = počet opakovaní

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob fortifikácie a/alebo konzervácie rastlinných hmôt, najmä silážovaných, s výhodou s obohatením biologicky cennými prísadami, spravidla vo forme vodných roztokov, suspenzií a/alebo emulzií na báze produktov, s výhodou vedľajších produktov, bázičky katalyzovaných autokondenzačných a/alebo kondenzačných reakcií formaldehydu, s výhodou s aldehydmi C₂ až C₆ a/alebo ketónmi, prípadne tiež voľnými aldehydmi, kyselinami a inhibítormi, ako aj bežnými konzervačnými prostriedkami, vyznačujúci sa tým, že sa k rastlinnej hmote, pridávajú v množstve 0,1 až 20 % hmot. produkty autokondenzačných a/alebo kondenzačných reakcií, s výhodou vedľajšie produkty z výroby polymetylolalkánov, s obsahom sušiny 12 až 65 % hmot., z ktorej 1 až 24 % hmot. tvoria soli kyseliny mravčej, s výhodou mravčan vápenatý a/alebo mravčan sodný, prípadne tiež formaldehyd s kyselinami a inhibítormi.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že produkty autokondenzačných a/alebo kondenzačných reakcií tvoria vedľajšie produkty z výroby pentaerytritolu, s obsahom mravčanu vápenatého a/alebo sodného 1 až 24 % a prípadne pridávanú zmes formaldehydu s kyselinami, s výhodou s kyselinou fosforečnou, kyselinou octovou a kyselinou mravčou, v hmotnostnom pomere formaldehydu ku kyseline 0,5 až 3 : 1, v celkovom množstve 0,1 až 6 % hmot. čistých látok, počítané na sušinu rastlinných hmôt, s výhodou zmesou formaldehydu s kyselinou inhibovanou močovinou a/alebo adičným produktom anorganickéj kyseliny s močovinou, s výhodou s ureafosfátom a/alebo ureasulfátom.