

УДК 636.085/087

М. Ф. Кулик, В. Ф. Петриченко, доктори сільськогосподарських наук

Ю. В. Обертюх, О. К. Стасюк, А. І. Овсієнко, кандидати сільськогосподарських наук

Інститут кормів УААН

Л. Т. Глушко

ТОВ „Осіївське” Бершадського р-ну, Вінницької обл.

ПОРІВНЯННЯ МЕХАНІЗМУ ДІЇ ВІДОМИХ І НОВИХ КОНСЕРВАНТІВ ПРИ ЗАГОТІВЛІ СИЛОСУ, СІНАЖУ І ВОЛОГОГО ЗЕРНОФУРАЖУ

На основі вулканічних туфів розроблено консерванти для силосу, сінажу і вологого зерна. Механізм консервуючої дії цих консервантів полягає в утворенні комплексних сполук, які інгібують ферментні системи бактерій.

Ключові слова: вулканічні туфи, консерванти, силос, сінаж, вологе зерно, комплексні сполуки.

За способом дії хімічні консерванти поділяються на кислотні, які підкислюють силосуєму масу – це мінеральні (неорганічні) кислоти (сірчана, соляна, фосфорна та їх суміші), органічні (антибактеріальні) – мурашина, пропіонова, бензойна та їх суміші, антибактеріальні солі (нітрит натрію, бензонат натрію та інші). Основою дії цих консервантів є здатність інгібувати процеси дихання силосуємих рослин та життєдіяльність мікроорганізмів, що знаходяться на їх поверхні.

Принцип хімічного консервування кислотними препаратами полягає в тому, що при підкисленні консервуючої сировини мінеральними чи органічними кислотами до рН нижче 4,3 створюється стійке кисле середовище. Останнє не пригнічує розвитку молочнокислих бактерій, але негативно діє на гнильні та маслянокислі.

Суттєвий недолік мінеральних кислот, як консервантів, полягає в тому, що згодовування такого силосу тваринам знижує їх продуктивність, викликає ацидоз, гіпомагнезію і тимпанію. Негативна дія кислот найбільш

© Кулик М.Ф., Петриченко В.Ф., Обертюх Ю.В., Стасюк О.К., Овсієнко А.І.,
Глушко Л. Т., 2004

ше проявляється при незбалансованих раціонах. Особливо небажано згодувати такий силос високопродуктивним тваринам.

Фінський дослідник Віртанен пробував замінити мінеральні кислоти при консервуванні кормів хлористим сульфуром, сумішшю його з хлористим тіонілом, п'ятихлористим фосфором та хлорноокислим фосфором. У водному розчині ці речовини дають відповідні кислоти. Але поширення одержав лише препарат АІV, який широко використовували в Фінляндії до кінця 60-х років минулого століття, головним чином для консервування конюшини.

Спосіб консервування зеленої маси трав неорганічними кислотами названий за ініціалами автора (Віртанена) АІВ. За нього Віртанен у 1945 році був удостоєний Нобелівської премії в області хімії. Його робота високо оцінена, так як сушка сіна в Скандинавських країнах була утруднена, а молочне скотарство було і залишається важливою галуззю [6].

До неорганічних консервантів відносять борну кислоту та її похідні. Борна кислота й борати ще кілька років назад були дозволені в деяких країнах для консервування окремих харчових продуктів. Сліди боратів зустрічаються не тільки в ґрунті, мінеральних водах, але й у меді, винах, фруктах й інших рослинних продуктах. Консервуюча дія борної кислоти й боратів ґрунтується на порушенні метаболізму фосфатів та інтенсивному блокуванні декарбокислування амінокислот у мікроорганізмах.

Двоокис сірки і його похідні широко застосовуються для консервування плодоовочевої продукції. Антимікробна активність двоокису сірки й сульфідів полягає в тім, що, поряд з інгібуючою властивістю, проходить відновлення дитіогрупи мікробних ферментів. Двоокис сірки активно діє на плісняві гриби, дріжджі й аеробні бактерії, однак значно менший вплив відбувається на анаеробні бактерії. В кислому середовищі його дія має найбільший ефект. Двоокис сірки й сульфіді дозволені для застосування у виробництві великої кількості харчових продуктів і напівфабрикатів.

Оцтова, пропіонова й акрилова кислоти, як консерванти силосу, виявилися менш ефективними, ніж мурашина. Крім того, це слабкі кислоти, і для досягнення інгібування ферментації їх треба вносити у великій кількості, що призводить до невиправданих витрат. Мурашина кислота, на відміну від оцтової, в організмі людини окисляється повільно й не повністю. Її дія на слизову оболонку шлунка залежить від концентрації. Вона може викликати порушення функції нирок і печінки. Мурашина кислота у вільному виді зустрічається в рослинах (хвої, кропиві); у вигляді слідів її знаходять у плодово-ягідних соках, вині, меді й деяких мінеральних водах.

Незначна кількість мурашиної кислоти в ролі складової частини виявляється в сечі людини.

Мурашина кислота має антибактеріальну активність за рахунок сполучення дії водневого іона й бактерицидності самої недисоційованої форми кислоти. Хоча вона діє інгібуючи на *Clostridium spp.*, ентеробактерії й деякі штами *Streptococcus spp.* і *Pediococcus spp.*, але при цьому значенні рН не повністю пригнічує *Lactobacillus spp.* і, таким чином, деяка мікробна активність зберігається [2].

Дослідженнями встановлено, що в міру зростання концентрації мурашиної кислоти в силосі спостерігалось зниження рівня молочної й оцтової кислот. Підвищується концентрація білка й водорозчинних вуглеводів завдяки інгібуванню протеолітичної та дихальної активності мікроорганізмів. Однак використання мурашиної кислоти не завжди дає стійкий ефект при силосуванні. Дослідження стійкості силосу, обробленого мурашиною кислотою, щодо впливу кисню повітря показали, що деякі дріжджі стійкі до мурашиної кислоти, а іноді викликають аеробне бродіння, при відкриванні силососховища. До 50 % мурашиної кислоти втрачається при внесенні консерванту в процесі силосування, а це також призводить до погіршення якості силосу. Однак промислові препарати мурашиної кислоти ще досить широко використовуються у Великобританії та північній Європі [1].

Пропіонова кислота в організмі тварин і людини метаболізується без залишку. Шляхом окислювання вона перетворюється в піровиноградну кислоту. Комісія Кодекс Аліментаріус рекомендувала пропіонову кислоту як консервант у виробництві сирів з розрахунку 3 г/кг. При цьому допускається застосовувати пропіонову й сорбінову кислоти (або їхні солі) у комбінації.

Дія бензойної кислоти ґрунтується на прямому пригніченні мікроорганізмів. Однак вона згубно впливає на мікроорганізми тільки в тому випадку, коли знаходиться в недисоційованій формі, що можливо тільки при низьких значеннях рН. При величині рН – 2,9 бензойна кислота перебуває в недисоційованій формі, при рН – 4,2 половина молекул кислоти буде дисоційована, а при рН – 5,6 вся кислота піддається дисоціації.

Бензойна кислота і її солі інгібують дію каталази й пероксидази, в результаті чого в клітинах мікроорганізмів накопичується перекис водню. Уже в невеликих кількостях вона гальмує ріст аеробних мікробів, тоді як для пригнічення дріжджових і пліснявих грибів необхідні більш високі концентрації. Присутність білків послабляє активність бензойної кислоти, тоді як неорганічні солі (фосфати, хлориди) її підсилюють. В організмі

аккумуляції бензойної кислоти не відбувається, а її розглядають як відносно нешкідливу сполуку. Вона зустрічається в різних рослинах як у вільному стані, так й у вигляді ефірів або амідів. У невеликій кількості (менше 0,1 %) вона міститься в деяких фруктах та ягодах, наприклад у чорниці, малині, смородині, сливах й ін. Бензойна кислота і її натрієві або калієві солі, поряд із двоокисом сірки, знайшли широке застосування. Ефективні концентрації коливаються в межах 0,1-0,4 %.

Консервуюча дія саліцилової кислоти слабкіша ніж бензойної. Саліцилова кислота швидко всмоктується в кишечнику й довго циркулює в крові. Вона повільно виділяється із сечею, тому можлива її акумуляція, що особливо небезпечно для дітей. У невеликих кількостях вона переходить у материнське молоко. Експертна рада ФАО – ВОЗ по харчових добавках ще в 1962 році рекомендувала відмовитися від використання саліцилової кислоти і її солей як консерванту. Її віднесли до числа добавок, застосовувати які небезпечно для здоров'я людини.

Сорбінова кислота в останні роки була дозволена майже у всіх країнах як консервант в концентраціях від 0,01 до 1,2 %, в основному для маргарину, сиру, яєчного жовтка, овочевих і фруктових виробів, а також печива й вина з підвищеним вмістом залишкового цукру. У порівнянні з іншими консервантами при виробництві рибних і м'ясних виробів її застосування переважне. Присутня вона в ягодах горобини.

Завдяки відомим бактеріостатичним властивостям формалін (40 % водний розчин формальдегіду) використовувався як консервант ще в 30-х роках минулого століття. Дослідження показали, що помірні добавки формальдегіду захищають рослинні білки від мікробної ферментації в рубці. Однак при заготівлі силосу його втрати можуть бути високі із-за летючості, і навіть у силосних траншеях вміст формальдегіду поступово зменшується внаслідок розпаду. Через 100 днів у силосі залишається тільки 20 % його вихідної концентрації. Це призводить до погіршення якості силосу через стимулювання маслянокислого бродіння в міру зниження концентрації формальдегіду й наступної аеробної нестійкості при розгерметизації сховища. Застосування більших концентрацій може призвести до того, що при його високих концентраціях рослинний білок буде недоступним для мікроорганізмів рубця. Також виявлено, що «вільний» формальдегід може переходити в молоко [1].

Перед спеціалістами агроформувань ставиться завдання, щоб на основі впровадження нових технологій консервування забезпечити зберігання 90-95 % вирощеного урожаю або зменшити втрати в 2-3 рази. Таких результатів можна досягти при використанні консервантів у вигляді орга-

нічних кислот: пропіонової, мурашиної, оцтової, бензойної та солей, зокрема бензоату натрію. До біологічних консервантів відносяться ферменти целюлозолітичної дії, препарати на основі різних штамів молочнокислих бактерій. Проте, хімічна і мікробіологічна промисловість України названих консервантів не виробляє або виробляє в незначних об'ємах.

В Інституті кормів УААН розроблений новий консервант «Туфосил» для силосування та сінажування кормів, в основу якого покладено не підкислення середовища в кормовій масі, а утворення комплексних сполук, які інгібують ферментні системи бактерій. У консерванті містяться окиси: заліза, титану, магнію, марганцю, барію, цинку, міді, кобальту, нікелю, срібла та інших металів і хлористий натрій. Механізм дії такого консерванту подано на схемі 1.

1. Механізм дії нейтрального консерванту – «Туфосилу» при консервуванні підв'яленої маси бобових трав

I-етап

Підв'ялена маса люцерни у фазі цвітіння (65-68% вологості)

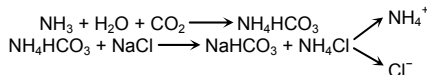
гетероферментативне бродіння

Продукти бродіння: висока концентрація NH_3 , CO_2 кислоти: молочна, оцтова, масляна

У консерванті «Туфосил» містяться окиси: заліза, титану, магнію, марганцю, барію, цинку, міді, кобальту, нікелю, срібла та інших металів і кухонна сіль

Підкислення середовища не відбувається рН 4,6-5,2 Корм має високу органолептичну оцінку

II-етап



III-етап

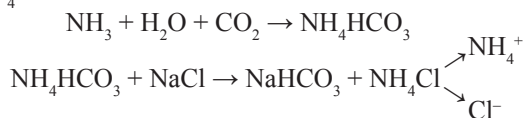
Утворення комплексних сполук із участю NH_4^+ і Cl^-
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ – діамінінцкохлорид, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$;
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; сполуки іонів металів (заліза, марганцю, титану та ін.) з іонами хлору: $\text{Na}_2[\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{MnCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{TiCl}_6]$
 Вказані комплексні сполуки є інгібіторами ферментних систем бактерій

На першому етапі у підв'яленої масі бобових чи злаково-бобових трав з вологістю 65-70% і силосі з кукурудзи під дією епіфітної мікрофлори відбувається гетероферментативне бродіння.

У процесі бродіння відбувається часткова ферментація цукрів, протеїну та інших речовин, що є наслідком утворення в кормовій масі кислот:

молочної, оцтової, масляної, валер'янової та вуглекислого газу і аміаку. Підкислення середовища кормової маси не відбувається, рН знаходиться в межах 4,6-5,2. Корм має високу органолептичну оцінку і, незважаючи на високий вміст аміаку, запаху його в силосі чи сінажі не відмічається, тому такий корм охоче поїдають тварини, аміак в переважній кількості знаходиться у зв'язаних комплексних сполуках із металами.

Аміак вступає в реакцію з вуглекислим газом, а потім із кухонною сіллю, а утворення комплексних сполук із окисами металів відбувається за участю іонів NH_4^+ і Cl^- :



$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ – діамінцинкохлорид, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; сполуки іонів металів (заліза, марганцю, титану та ін.) також вступають у реакцію з іонами хлору: $\text{Na}_2[\text{FeCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{MnCl}_6]$, $\text{Na}_2[\text{TiCl}_6]$. Такі комплексні сполуки із галоген-іонами маючи від'ємний заряд активніше проходять крізь мембрану бактеріальної клітини ніж аквакомплекси, а це викликає інгібування ферментних систем бактерій. Адже відомо, що аквакомплекси заліза ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) володіють бактерицидною здатністю [4].

Вулканічні туфи згідно теоретичної формули – $(\text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+} \text{ та ін.})(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ мають обмінні катіони, які є джерелом унікальних ультрамікроелементів, за якими не балануються на сьогодні раціони і вони відіграють важливу роль у процесах мікробіального синтезу в рубці.

Хлористий натрій (кухонна сіль), що міститься в консерванті, має бактерицидні властивості, які зумовлюються наявністю іонів натрію. Останні гальмують дію окремих токсинів і знижують температуру силосуємої маси, проте значного покращення якості корму під дією кухонної солі не відбувається [2]. На першому етапі бродильних процесів у силосуємій і сінажуємій масі з консервантом «Туфосил» не підвищується температура корму, а знаходиться на рівні зовнішнього повітря, тобто корм не піддавався дії температури вище 20-25°C із врахуванням низької температури в нічний час. Силосуєма і сінажуєма маса контрольних варіантів нагрівається до 37-45°C і утримується упродовж 3-х тижнів, тобто в процесі дозрівання силосу чи сінажу. Зменшення в 2 рази оцтової кислоти в консервованому силосі і сінажі є наслідком переваги гомоферментативного молочнокислого бродіння і зниження температури в консервуємій масі, оскільки

оцтовокисле бродіння супроводжується значним виділенням тепла і підвищенням температури силосу і сінажу. Втрати енергії вуглеводів при оцтовокислому бродінні досягають до 15%, тоді як при гомоферментативному молочнокислому бродінні – лише 4%.

На основі вулканічних туфів нами також розроблений консервант для вологого зерна кукурудзи. Перспектива впровадження нової технології зберігання вологого зерна кукурудзи з використанням консерванту мінерального походження вітчизняного виробництва «Зернол-2» має перевагу в тому, що консервант може вироблятися в повній потребі для консервування вологого зерна кукурудзи в усіх господарствах України.

Вивчений механізм дії розробленого нами консерванту подано на схемі 2.

2. Механізм дії лужного консерванту «Зернол-2» при консервуванні вологого зерна кукурудзи



У низькоякісному силосі (низькоферментованому або силосі, пошкодженому теплом), часто міститься значна кількість розчинних фракцій неідентифікованого (невідомого) азоту. Крім того в такому силосі часто пошкоджена більшість амінокислот внаслідок теплового шоку.

Дія довготривалої температури в силосній чи сінажній масі проявляється також у зміні концентрації ненасичених і насичених жирних кислот, однак цей фактор у зниженні коефіцієнту ненасиченості жирних кислот в

силосах, сінажі та сіні за різних технологій їх заготівлі та зберігання при зоотехнічному і хімічному аналізі кормів не враховувався.

Дозрівання кормових рослин супроводжується зниженням вмісту жирних кислот і зменшенням частки ненасичених жирних кислот. Заготівля сіна також приводить до великої або навіть повної втрати ненасичених жирних кислот [5].

Нами проведені дослідження вмісту жирних кислот в зеленій масі люцерни та силосі з підв'яленої люцерни вологістю 65-68 % без застосування консерванту „Туфосил” та з його використанням. Дані жирнокислотного складу наведені в табл. 1.

1. Жирнокислотний склад люцерни при силосуванні з використанням консерванту „Туфосил”, % від загального вмісту

Жирна кислота (код)	Зелена маса люцерни	Силос із підв'яленої маси люцерни	
		без консерванту	із консервантом
Лауринова (12:0)	1,36	1,74	1,61
Миристинова (14:0)	1,24	1,46	1,37
Пальмітинова (16:0)	36,07	49,9	43,48
Пальмітолеїнова (16:1)	5,39	5,19	5,21
Маргарінова (17:0)	0,55	0,56	0,56
Стеаринова (18:0)	2,64	3,19	2,83
Олеїнова (18:1)	3,07	3,11	3,24
Лінолева (18:2, n-6)	12,81	11,15	12,05
γ-Ліноленова (18:3, n-6)	6,34	2,79	3,56
α-Ліноленова (18:3, n-3)	30,53	20,91	26,09
Сума насичених ЖК	41,86	56,85	49,85
моноєнових ЖК	8,46	8,30	8,45
полієнових ЖК	49,68	34,85	41,7
Коефіцієнт ненасиченості	1,39	0,76	1,00

Поліаміни або пептиди, які утворюються в процесі мікробіального розчеплення протеїну при силосуванні і сінажуванні вихідної сировини обумовлюють низьке поїдання корму тваринами. Встановлено, що поліаміни силосу є одним із факторів кетозу [7].

Проведені нами дослідження свідчать про важливість пригнічення активності бактерій в першу аеробну і наступну анаеробну фази процесу силосування і сінажування, що змінює перебіг бродіння і різкого та довготривалого підвищення температури в закладеній масі. Температурний фактор при силосуванні та сінажуванні кормів впливає на накопичення поліамінів, низький рівень яких обумовлює високий ступінь поїдання кон-

сервованого «Туфосилом» силосу і сінажу з трав злаково-бобової суміші та силосу з кукурудзи.

Сирий протеїн у високовологому силосі достатньо ефективно ферментується. Результатом такої ферментації є збільшення водорозчинних фракцій НПА до 2/3 від загального азоту. У високоякісному силосі близько 50% НПА знаходиться у вигляді амінокислот, деякі з яких утворюють пептиди. Амоній та нелеткі аміни (зокрема кадаверин та путресцин) також становлять значну частину решти НПА.

Висновок. Дія консервантів „Туфосил” і „Зернол-2” базується не на підкисленні корму, що є в основі кислотних консервантів, а на утворенні комплексних сполук, які інгібують ферментні системи бактеріальних клітин.

Бібліографічний список

1. Авраменко П. С., Постовалова Л. М. Производство силосованных кормов. – Минск: Урожай, 1984. – 138 с.
2. Богданов Г. А., Привало О. Е. Сенаж и силос.– М: Колос, 1983. – 320 с.
3. Мак-Доналд П. Биохимия силоса: пер. с англ. под ред. К. И. Каменской – М.: Агропромиздат, 1985. – 272 с.
4. Мозгов И. Е. Фармакология. – 8-е изд. доп. и перераб. – М.: Агропромиздат, 1985. – 416 с.
5. Уолтон Питер Д. Производство кормовых культур / Пер. с англ. И. М. Спичкина; Под ред. А. Н. Лихачева. – М.: Агропромиздат, 1986. – 286 с.
6. Энсмингер М. Е., Оулдфилд Дж. Е., Хейнеманн У. У. Корма и питание краткое изложение. – Калифорния (США), 2000. – 974 с.
7. Lingaas F., Tveit B. Etiology of acetonemia in Norwegian cattle. 2. Effect of butyric acid, valeric acid and putrescine // J. Dairy Sci. – 1992. – Vol. 75. – P. 2433-2439.
8. Tveit B., Lingaas F., Svendsen M., Sjaastad O. V. Etiology of acetonemia in Norwegian cattle. 1. Effect of ketogenic silage, season, energy level and genetic factors // J. Dairy Sci. – 1992. – Vol. 75. – P. 2421-2432.