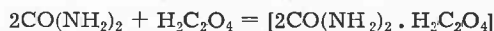


WIKTOR OWSIEJCZUK

Białystok

## Oznaczanie ilościowe mocznika w kiszonkach, wodzie i innych karmach mocznikowych

W praktyce żywieniowej przy skarmianiu przeżuwaczy mocznikiem stosuje się różne sposoby. Oprócz skarmiania mieszanek mocznikowych przemysłowych dostarczonych przez wytwórnie pasz (8), stosuje się w żywieniu zwierząt pasze niskobiałkowe jakimi są kiszonki, melasy, wysłodki i inne, wzbogacane bezpośrednio przed ich skarmieniem mocznikiem (4, 10, 11, 13, 14, 15). W tym celu przygotowuje się wodny roztwór mocznika, którym następnie skrapla się równomiernie daną paszę. Dawkowanie mocznika w tym wypadku zależy od stężenia przygotowywanego roztworu, ilości i stopnia wymieszania go z karmą oraz ilości skarmiania danej paszy. Codzienne mieszanie mocznika z dużą ilością karmy jest pracą dość uciążliwą. Wobec tego niektóre gospodarstwa dodają mocznik bezpośrednio przy silosowaniu zielonek do zbiorników kiszonkowych. Ponieważ mocznik jest bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie, a tym samym i w wydzielających się sokach zielonek w czasie procesu kiszenia, dlatego jego stężenie będzie większe w dolnej warstwie stosu kiszonkowego. Spasanie przeżuwaczami w ten sposób przygotowywanych kiszonek wzbogaczonych mocznikiem, bez uprzedniej jego kontroli na zawartość, może prowadzić do poważnych zaburzeń pokarmowych w tej grupie zwierząt (3, 12, 13, 14, 15). Proponowana metoda oznaczania mocznika w kiszonkach, wodzie i innych karmach mocznikowych polega na modyfikacji metody oznaczania mocznika w paszach sypkich (7). Mianowicie wytrącanie szczawianu mocznika prowadzi się w środowisku acetonowo-benzenowym.



W tych warunkach zachodzi łatwość ilościowego wytrącenia mocznika i uwolnienia go od ubocznych zanieczyszczeń. Metoda jest prosta, szybka, oparta o łatwo dostępne odczynniki i aparaturę, łatwa do wykonania w każdym skromnym laboratorium usługowym.

### Odczynniki i aparatura

1. Aceton cz. d. a.
2. Benzen cz. d. a.
3. Kwas szczawiowy cz. d. a.
4. Kwas siarkowy cz. d. a. ( $d = 1,84$ ), roztwór ściśle 0,1 N.
5. Metanol cz. d. a.
6. Siarczan miedziowy kryst. cz. d. a.
7. Siarczan potasowy kryst. cz. d. a.
8. Wodorotlenek sodu cz. d. a., roztwór wodny 40% roztwór ściśle 0,1 N.
9. Wskaźnik Tashiro (100 ml roztworu zawierającego 0,03 g czerwieni metylowej rozpuszczonej w 60% alkoholu etylowym i 15 ml roztworu wodnego 0,1% błękitu metylowego).
10. Aparat Parnasa-Wagnera makro lub mikro na szlifach do destylacji amoniaku.
11. Kolba Kjeldahla a 200—250 ml.
12. Łaźnia wodna.

### Przygotowanie materiału do oznaczenia

Nadesłaną próbkę kiszonki pokrajać, odważyć 50 g, przenieść do cylindra a 250 ml z korkiem doszlifowanym, uzupełnić wodą destylowaną do 200 ml, dokładnie wymieszać i odstawić na kilka minut. Następnie płyn zlać na sążek średniosążący, lub do próbki wirówkowej i odwirować w ciągu 10 min. przy 3000 obr./min. W ten sposób przygotowany filtrat zachować do dalszego oznaczenia.

### Wykonanie oznaczenia

Odmierzyć pipetą do parowniczkki szklanej pojemności a 25 ml, lub porcelanowej 10—20 ml filtratu, lub roztworu wodnego. Parowniczkę przenieść na wrzącą łaźnię wodną i zawartość jej odparować do sucha. Suchą pozostałość ługować ilościowo metanolem porcjami 6—8 ml 5—6 razy przy pomocy bagietki filtrującej do kolby Kjeldahla przez uprzednio zwilżony metanolem sążek  $\Phi$  7 cm, karbowany, średniosążący. Kolbę Kjeldahla z zawartością umieścić na łaźni wodnej ustawiając ją w pozycji skośnej około 30°. Płyn odparować w temp około 90°C pod wyciągiem do objętości 1 ml. Kolbę ostudzić, dodać miesząc 2 ml acetonu, 12 ml benzenu oraz 1 g drobno-sproszkowanego kwasu szczawiowego. Następnie dodać jeszcze około 8 ml benzenu i 0,5 g kwasu szczawiowego. Zawartość wymieszać i odstawić. Płyn z nad osadu szczawianu mocznika zdekantować przy pomocy pipety zaopatrzonej w smoczek, lub podłączonej do pompki wodnej (7). Osad ponownie przemycić benzenem w ten sam sposób, dodać 8—10 ml wody destylowanej, 0,3 g siarczanu miedziowego, 3 g siarczanu potasu oraz 10 ml stężonego kw. siarkowego ( $d = 1,84$ ). Kolbę przykryć lejkiem szklanym, ogrzewać początkowo łagodnie, następnie w miarę przejaśniania się płynu ogrzewanie zwiększać, aż ciecz będzie przezroczysta, zielonkawa i jeszcze w ciągu conajmniej około 20 min. (1, 2, 5). Zawartość ochłodzić, rozcieńczyć wodą i przenieść ilościowo do kolby miarowej a 50 ml, skąd można pobierać odpowiednie ilości mineralizatu do destylacji amoniaku w aparacie Parnasa-Wagnera mikro, lub całość przenieść do kolbki destylacyjnej, a 250—500 ml aparatu Parnasa-Wagnera makro. Do odbieralnika kolby Erlenmayera a 200—250 ml odmierzyć 50 ml ściśle 0,1N kw. siarkowego i dodać 3—4 kropli wskaźnika Tashiro. Odbieralnik z 0,1N kw. siarkowym wstawić u wylotu chłodnicy aparatu, tak aby jej koniec był zanurzony w kwasie. Do kolby destylacyjnej wlać 40% roztworu wodorotlenku sodowego, aż do chwili szernienia płynu. Praktycznie wypada na 1 ml pierwotnie użytego kwasu siarkowego do mineralizacji 2,5—3 ml ługu. Destylować z parą wodną do chwili podwojenia się płynu w odbieralniku. Koniec destylacji sprawdzić za pomocą papierka lakmusowego u wylotu chłodnicy, czy dalszy odczyn destylatu nie zawiera amoniaku. Koniec chłodnicy popłukać wodą do odbieralnika i miareczkować 0,1N roztworem wodorotlenku sodu, aż do przechodzenia barwy fioletowej w zieloną. Wykonać próbę ślepa z daną partią odczynników. Różnica daje ilość ml 0,1N kw. siarkowego, zużytych do miareczkowania amoniaku. Procentową zawartość mocznika obliczyć wg wzoru:

$$X = \frac{a \cdot 0,003003 \cdot b \cdot 100}{c \cdot d}$$

X — procentowa zawartość mocznika

a — ilość ml 0,1N kw. siarkowego otrzymana z różnicy ilości ml 0,1N kw. siarkowego wziętego do odbieralnika a ilością ml 0,1N wodorotlenku sodowego zużytego do miareczkowania destylatu.

0,003003 — ilość mocznika w g odpowiadającego 1 ml 0,1N kwasu siarkowego

b — ogólna objętość materiału w ml.

100 — współczynnik procentowy

c — wielkość odważki wziętej do analizy w g.

d — ilość filtratu wzięta do oznaczenia w ml.

Tab. 1. Wyniki oznaczeń i ich ocena

roztwór wodny mocznika	n	wzięto do oznaczenia mg	$X_i$	$\bar{x}$	błąd %	S	$\bar{S}$	V %	$\mu$
2,0 %	1	100	98,8	98,8	1,2	0,374	0,167	0,38	98,8 ± 0,7
	2	100	99,2		0,8				
	3	100	99,0		1,0				
	4	100	98,2		1,8				
	5	100	98,8		1,2				
1,5 %	1	75	74,6	74,6	0,5	0,113	0,0507	0,18	74,6 ± 0,23
	2	75	74,7		0,4				
	3	75	74,7		0,4				
	4	75	74,77		0,3				
	5	75	74,55		0,6				
1,0 %	1	100	99,0	98,8	1,0	0,254	0,114	0,25	98,8 ± 0,53
	2	100	98,5		1,5				
	3	100	99,0		1,0				
	4	100	98,8		1,2				
	5	100	98,5		1,5				
0,5 %	1	100	99,0	99,1	1,0	0,110	0,050	0,11	99,1 ± 0,23
	2	100	99,0		1,0				
	3	100	99,0		1,0				
	4	100	99,2		0,8				
	5	100	99,2		0,8				

n - pomiary,  $X_i$  - wyniki pomiarów,  $\bar{x}$  - średnia arytmetyczna, S - odchylenie standardowe pojedynczego wyniku,  $\bar{S}$  - odchylenie standardowe średniej arytmetycznej, V - współczynnik zmienności w procentach,  $\mu$  - przedział ufności

Np. Odważono 50 g kisonki do analizy, przygotowano 200 ml materiału, odmierzonego 20 ml filtratu do oznaczenia, zużyto 20,81 ml 0,1N kw. siarkowego.

$$\% \text{ zawartość mocznika w danej próbce} = \frac{20,81 \cdot 0,003003 \cdot 200 \cdot 100}{50 \cdot 20} = 1,25\%$$

Celem sprawdzenia dokładności w/w metody wykonano oznaczenia kontrolne. Stężenie mocznika in subst. sprawdzono metodą wg F.P. IV/2/. Następnie przygotowano ściśle 2%, 1,5%, 1% i 0,5% wodne roztwory mocznika. Z tych roztworów pobierano do oznaczeń: 2% i 1,5% po 5 ml, 1% po 10 ml oraz 0,5% po 20 ml. Oceny wyników analizy dokonano wg metod statystycznych przyjętych w analizie chemicznej. Tabl. 1 (6, 9).

P i s m i e n n i c t w o

1. Bobrański B.: Koliczestwiennyj analiz organiczeskich sojedinenij. 85, Moskwa 1961.
2. Farmakopea Polska: wyd. IV, t. I, 80, 575, Warszawa 1965.
3. Juszkiewicz T.: Medycyna Wet. 2, 65 (1966).
4. Konopiński T.: Żywienie zwierząt, PWRiL, Warszawa 1964.
5. Krauze S., Bożyk Z., Piekarski L.: Podręcznik labor. anal. żywn. PZWL, Warszawa 1962.
6. Minczewski J., Marczenko Z.: Chem. anal. PWN, Warszawa 1965.
7. Owsiejczuk W.: Medycyna Wet. 2, 120 (1967).
8. Receptury ramowe mieszanek paszowych obowiązujące od 1.I.1967 r. 9-17, wyd. ZPP „Bacutil”, cz. II, Warszawa 1966.
9. Rokosz A.: Nowe kierunki w analizie chemicznej. Metody statystyczne, PWT, Warszawa 1957.
10. Sobczak Z.: N. R. nr 15 (1960).
11. Sobczak Z.: Zeszyty nauk. WSR we Wrocławiu, Wrocław 8 (1961).
12. Stryszak A.: Medycyna Wet. 12, 707 (1966).
13. Świetlikowska U.: Medycyna Wet. 11, 690 (1965).
14. Tomme M., Modianow A.: Zamienniki białka paszowego, PWRiL, Warszawa 1965.
15. Voelkel Z.: Medycyna Wet. 5, 296 (1962).

Adres autora: mgr Wiktor Owsiejczuk, Zakład Higieny Weterynaryjnej, Białystok, ul. Sz. Żółtkowska 26.

ZDZISŁAW SYNOWIEDZKI, KRYSZYNA JANKOWSKA

## Badania nad wpływem przeciwutleniaczy na trwałość witaminy A w preparatach i w koncentratyach mineralno-witaminowych będących komponentą dla mieszanek paszowych

Zakład Technologii i Kontroli Leków Weterynaryjnych Instytutu Weterynarii w Puławach  
Dyrektor: prof. dr S. KRAUSS

Witamina A oraz nienasycone kwasy tłuszczowe w tłuszczach, zawarte w mieszankach paszowych, rozkładają się zazwyczaj podczas dłuższego przechowywania wskutek zachodzących zmian chemicznych spowodowanych obecnością wody, działaniem powietrza, światła i drobnoustrojów. Nienasycone kwasy tłuszczowe ulegają bowiem autooksydacji, a wytworzone nadtlenki niszczą witaminę A oraz karoteniny. W konsekwencji ma to wpływ na wartość karmy, a czasem na powstawanie chorób spowodowanych małą ilością witaminy A w organizmach zwierząt. Mieszanki takie mogą działać szkodliwie, np. na kury i kurczęta 2-8-tygodniowe, u których czasem następuje rozmiękczenie mózgu (encephalomalatia) (1, 2, 3, 4, 5). W związku z tym coraz częściej stosuje się w poszczególnych krajach przeciwutleniacze naturalne i syntetyczne dla zabezpieczenia względnie przedłużenia trwałości witamin i tłuszczów w koncentratyach i mieszankach paszowych.

Celem pracy było zastosowanie przeciwutleniaczy oraz tłuszczów do sporządzenia preparatów i koncentratów mineralno-witaminowych typu Mikro DKA — Bacutil oraz uzyskanie danych o ich wpływie na trwałość witaminy A zawartej w tych preparatach i koncentratyach.

### Materiał i metody

Substancje badane. W przeprowadzonych doświadczeniach posługiwano się przeciwutleniaczami, preparatami witaminy A, koncentratem mineralno-

witaminowym typu Mikro DKA — Bacutil pozbawionym witaminy A oraz tłuszczami.

1. *Przeciwutleniacze.* Do sporządzenia preparatów i koncentratów zawierających m. in. witaminę A, zastosowano kwas nordwuhydrogwaretowy (NDGA), galusan oktylu (GO) galusan laurylu (GL) galusan propylu (GP), butylohydroksytoluen (BHT)<sup>1)</sup>, butylohydroksyanizol (BHA)<sup>1)</sup>, 6-etoksy, 2, 2, 4 trójmetylo 1, 2 dwuhydrochinolinę (Santoquin) (6, 7, 8). Do preparatów i koncentratów dodawano większą niż zazwyczaj ilość przeciwutleniaczy z uwagi na to, że miały one również zabezpieczyć trwałość tłuszczów po sporządzeniu z ich udziałem mieszanek paszowych. Procentowa zawartość przeciwutleniaczy w tonie mieszanki paszowej, przy użyciu sporządzonych preparatów lub koncentratów, wynosiła 0,0125%.

2. *Preparaty witaminy A.* W celu zbadania wpływu poszczególnych przeciwutleniaczy na trwałość witaminy A wykonano wstępnie preparaty z palmitynianu witaminy A (olej) zawierającego w 1 g ok. 1420 000 j.m. witaminy A, dekstranu jako nośnika oraz przeciwutleniacza. Oznaczono w nich 6-krotnie, w półrocznym okresie obserwacji, zawartość witaminy A. Prócz tego posługiwano się preparatem witaminy A — Dohyfral 4-325 Philips-Duphar, Holandia (granulki), zawierającym w 1 g 325 000 j.m. witaminy A.

<sup>1)</sup> Produkcji Spółdzielni Pracy „Barwa” — Skolimów.