

Tab. 1. Wyniki oznaczeń i ich ocena

roztwór wodny mocznika	n	wzięto do oznaczenia mg	X_i	\bar{x}	blad %	S	\bar{S}	V %	μ
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, μ - przedział ufności

Np. Odważono 50 g kisonki do analizy, przygotowano 200 ml materiału, odmierzone 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.: Koliczestwiennej analiz organicznych 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 karoten. 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)¹⁾, butylohydroksyanizol (BHA)¹⁾, 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.

¹⁾ Produkcji Spółdzielni Pracy „Barwa” — Skolimów.

3. *Koncentraty mineralno-witaminowe.* Do prób użyto koncentrat mineralno-witaminowy Mikro DKA — Bacutil pozbawiony witaminy A, który uzupełniono palmitynianem witaminy A (olej), przeciwutleniaczami oraz tłuszczem wieprzowym lub łojem wołowym.

W sporządzonych koncentratkach badano wpływ przeciwutleniaczy na trwałość witaminy A. Podobnie sporządzono koncentraty przy użyciu preparatu witaminy A — Dohyfral A-325 Philips-Duphar, Holandia i badano w nich okresowo zawartość witaminy A.

4. *Tłuszcze.* W celu zwiększenia wartości energetycznej oraz ograniczenia pylenia się koncentratów natłuszczano je smalcem wieprzowym lub łojem wołowym.

Otrzymywanie preparatu witaminy A z przeciwutleniaczem (AP). 225 mg 6-etoksy 2, 2, 4 trójmetrylo 1, 2 dwuhydrochinoliny rozpuszczano w ogrzonym do 40°C 1 g palmitynianu witaminy A (1 420 000 j.m.) umieszczono w zlewce, do której dopływał stale azot. Do powstałego klarownego roztworu dodawano następnie 20 mg rozartej soli dwusodowej kwasu wersenowego oraz 10 mg nipaginy P i mieszano do czasu powstania subtelnej zawiesiny. Następnie zawiesinę naniesiono kroplami na 8,75 g dekstranu (c. cząst. około 75 000) umieszczonego w mózdzierzu i rozcierano przez 10 min. powstałą mieszaninę. Produkt otrzymany suszono w temp. 45°C w atmosferze azotu, umieszczono w szczelnych naczyniach i chroniono od światła oraz wilgoci. 1 g otrzymanego preparatu zawierał ok. 140 000 j.m. witaminy A. Podobnie otrzymywało się preparaty witaminy A z innymi przeciwutleniaczami (tabela 1).

Otrzymywanie koncentratów typu Mikro DKA — Bacutil przy użyciu palmitynianu witaminy A lub preparatu Dohyfral A-325 oraz przeciwutleniaczy i tłuszczu.

A. 12,5 mg 6-etoksy 2, 2, 4 trójmetrylo 1, 2 dwuhydrochinoliny i 52,31 mg palmitynianu witaminy A, o zawartości 75 000 j.m., rozpuszczano w 50—60°C w 10 g stopionego świeżego smalcu wieprzowego lub 10 g łożu wołowego umieszczonego w zlewce, a następnie zawieszano w nim 1,25 mg soli dwusodowej kwasu wersenowego. Otrzymany produkt wkraplano stopniowo, względnie rozpylano, na 190 g koncentratu mineralno-witaminowo-antybiotykowego Mikro-DKA Bacutil pozbawionego witaminy A, umieszczonego w mózdzierzu i rozcierano równocześnie całość w ciągu 1 godz. Otrzymany koncentrat (A. O.) zawierał 5% tłuszczu, 6,25% przeciwutleniacza i 3775 j.m. (teoretycznie) witaminy A w 1 g. Przechowywano go w ciemnych i szczelnych słoikach w temperaturze pokojowej. W podobny sposób otrzymywało się natłuszczone koncentraty typu Mikro DKA z innymi przeciwutleniaczami (tabela 2, p. 1—4).

B. 12,5 mg 6-etoksy 2, 2, 4 trójmetrylo 1, 2 dwuhydrochinoliny rozpuszczono w 50—60°C w 10 g stopionego świeżego smalcu wieprzowego lub w 10 g łożu wołowego umieszczonego w zlewce, a następnie zawieszano w nim 1,25 mg soli dwusodowej kwasu wersenowego. Otrzymany produkt wkraplano stopniowo, względnie rozpylano, na 190 g koncentratu mineralno-witaminowego Mikro DKA pozbawionego witaminy A, umieszczonego w mózdzierzu i rozcierano równocześnie całość w ciągu 1 godz. Otrzymałą mieszaninę przenosiło się do homogenizatora, dodawano 230,7 mg preparatu Dohyfral A-325 zawierającego 75 000 j.m. witaminy A i homogenizowano w ciągu 1 godz. Otrzymany koncentrat (AD) zawierał 5% tłuszczu, 6,25 mg% przeciwutleniacza oraz 375 j.m. (teoretycznie) witaminy A w 1 g, o poza tym nie pylił się. Przechowywano go w ciemnych i szczelnych słoikach w temperaturze pokojowej.

W podobny sposób otrzymywało się natłuszczone koncentraty typu Mikro DKA z innymi przeciwutleniaczami, z tą różnicą, że przed ich dodaniem do tłuszczów rozpuszczano je w 1 ml etanolu (tabela 2, p. 5—18).

Tab. 1. Wyniki oznaczeń zawartości witaminy A w preparatach (AP) zawierających przeciwutleniacze

Numer sporządzonego preparatu	Przeciwutleniacze w preparacie		Zawartość witaminy A w j. m.			
	nazwa	%	po sporządzeniu preparatów	czas w miesiącach		
				2	4	6
1	BHA	2,19	140 542	104 068	70 535	61 660 (43,87%)
2	BHA G.O.	1,95 0,24	137 140	95 525	75 850	61 875 (45,85%)
3	BHA G.L.	1,95 0,24	125 911	94 380	63 865	62 400 (49,56%)
4	BHA G.P.	1,95 0,24	151 302	83 085	71 660	78 100 (51,62%)
5	NDGA	2,19	136 122	—	—	0
6	NDGA G.O.	1,95 0,24	136 600	—	—	0
7	NDGA G.L.	1,95 0,24	139 827	—	—	0
8	NDGA G.P.	1,95 0,24	138 195	—	—	0
9	bez przeciwutleniacza	—	139 442	—	—	0
10	BHT	2,19	117 940	85 320	—	77 220 (65,48%)
11	BHT G.O.	1,95 0,24	115 722	89 710	73 910	—
12	BHT G.L.	1,95 0,24	124 083	89 070	78 910	81 735 (65,87%)
13	BHT G.P.	1,95 0,24	113 835	87 666	81 750	81 200 (71,33%)
14	Santoquin	2,19	—	—	—	126 230 (97,02%)
15	Santoquin G.L.	1,95 0,24	—	—	—	109 050 (91,50%)
16	Santoquin G.O.	1,95 0,24	130 107 (średnio)	—	—	121 865 (93,66%)
17	Santoquin G.P.	1,95	—	—	—	124 000 (95,30%)

Tab. 2. Wyniki oznaczeń zawartości witaminy A w koncentratkach AD: AD typu Mikro DKA natłuszczanych i zawierających przeciwutleniacze

Nr sporządzonego koncentratu AD	Nazwa przeciwutleniacza	Rodzaj		Zawartość witaminy A w j.m. w g. sporządzonego koncentratu						
		witaminy A	tłuszczu	czas w miesiącach						
				1	2	3	4	5	6	
1	BHT	palmitynian witaminy A (olej)	smalec wieprzowy	298,5	159,3	164,1	121,2	100,0	36,0	105,2 (35,30%)
2	BHA	"	"	320,2	170,0	162,7	—	150,0	27,0	131,0 (40,93%)
3	Santoquin	"	"	284,0	223,1	211,2	194,8	191,0	181,8	155,0 (54,58%)
4	bez przeciwutleniacza	"	"	293,8	191,1	81,6	33,6	0	0	0
5	BHT	Dohyfral A-325 (ziarenka)	"	342,0	269,3	—	293,6	—	255,7	289,0 (84,5%)
6	BHA	"	"	342,0	269,3	—	293,6	—	255,7	289,0 (84,5%)
7	Santoquin	"	"	342,0	269,3	—	293,6	—	255,7	289,0 (84,5%)
8	BHT	"	"	342,0	269,3	—	293,6	—	255,7	289,0 (84,5%)
9	BHA	"	"	342,0	269,3	—	293,6	—	255,7	289,0 (84,5%)
10	G.O.	"	"	342,0	269,3	—	293,6	—	255,7	289,0 (84,5%)
11	G.L.	"	"	342,0	269,3	—	293,6	—	255,7	289,0 (84,5%)
12	G.P.	"	"	342,0	269,3	—	293,6	—	255,7	289,0 (84,5%)
13	BHT	"	łoż wołowy	301,3	336,8	301,1	—	—	—	309,4 (102,6%)
14	BHA	Dohyfral A-325 (ziarenka)	"	344,4	334,2	293,5	—	—	—	309,4 (89,8%)
15	Santoquin	"	"	323,5	321,1	316,5	—	—	—	309,4 (95,6%)
16	G.O.	"	"	324,1	320,5	—	—	—	—	306,6 (94,6%)
17	G.L.	"	"	—	—	—	—	—	—	286,5 (83,5%)
18	G.P.	"	"	310,9	300,3	—	—	—	—	310,5 (99,9%)

Oznaczenie zawartości witaminy A w koncentratkach. Oznaczenie wykonano metodą adaptowaną (9). Odważano ok. 0,05 g preparatu

względnie 1 g koncentratu w próbówce z dokładnością do 0,0001 i dodano do niej 1 ml wody destylowanej w temp. 65°C, 0,25 ml amoniaku (10%), a następnie w atmosferze azotu ogrzewano na łaźni wodnej (w temp. 65°C w ciągu 10 min.) i oziębano do temperatury pokojowej. Do powstałej zawiesiny dodano 20 ml absolutnego etanolu, przeniesiono do kolbki miarowej o pojemności 100 ml, dopełniono eterem etylowym do kreski, dobrze wstrząsano i odstawiono na 1—1,5 godz. w ciemne miejsce do opadnięcia osadu. Z nad osadu pobrano 3 ml klarownego roztworu (względnie 20 ml w przypadku analizowania koncentratu), przeniesiono do kolby stożkowej o pojemności 50 ml i odparowano na łaźni do sucha w atmosferze azotu. Suchą pozostałość rozpuszczono w 10 ml chloroformu (preparaty) lub w 3 ml chloroformu (koncentraty) doprowadzając do stężenia około 20 j.m. w ml (wg wartości teoretycznej). Zawartość witaminy A w roztworze chloroformowym oznaczano za pomocą spektrokolorymetru „Specol” w kiuwetach o grubości warstwy badanego płynu 10 mm i przy długości fali 610µm. Do pomiaru pobierano 0,4 ml roztworu chloroformowego, do którego dodano 3 krople bezwodnika octowego i 3 ml nasyconego roztworu SbCl₃ (20—25%). Po 10 sek. od chwili dodania chlorku antymonu odczytano wartość przepuszczalności (T). Z krzywej wzorcowej przygotowanej przed wykonaniem pomiarów odczytano odpowiadającą tej wartości T — zawartość witaminy A w j.m./ml. Zawartość witaminy A w preparacie (lub koncentracje) obliczono ze wzoru:

$$x = \frac{a \cdot b \cdot 100}{C \cdot N}$$

gdzie:

- x — zawartość witaminy A w 1 g
 a — ilość j.m./ml odczytana z krzywej wzorcowej
 b — ilość ml chloroformu wzięta do rozpuszczenia suchej pozostałości
 C — ilość ml roztworu wzięta do odparowania
 N — odważka preparatu lub koncentratu

Omówienie wyników

Jak widać z danych zawartych w tabeli 1 najsilniejszym z zastosowanych przeciwutleniaczy dla witaminy A w preparatach okazał się Santoquin w zestawach z GO, GL i GP, o którym zresztą wiadomo, że znalazł już za granicą szerokie zastosowanie dla mieszanek paszowych. Zabezpieczył on w okresie sześciomiesięcznym zawartość palmitynianu witaminy A w sporządzonych preparatach w 91,5% do 97%. BHA i BHT same, względnie w zestawach z GO, GL i GP okazały się słabszymi przeciwutleniaczami. BHA zabezpieczył w okresie sześciomiesięcznym zawartość palmitynianu witaminy A (olej) w sporządzonych preparatach w 43,87% do 51,62% zaś BHT w granicach 65,48% do 71,39%. NDGA sam, względnie w zestawach z GO, GL i GP w warunkach naszych doświadczeń okazał się zupełnie nieprzydatnym przeciwutleniaczem, bowiem w ogóle nie wpływał na utrwalenie palmitynianu witaminy A (olej) w preparatach.

Z danych zawartych w tabeli 2 wynika, że zastosowane w warunkach naszego doświadczenia przeciwutleniacze słabo zabezpieczyły w okresie sześciomiesięcznym trwałość olejowej witaminy A w natłuszczonych koncentratkach (tab. 2, p. 1—4). I tak w koncentratkach zawierających Santoquin ilość witaminy A spadła do 68,48%, w koncentratkach przy dodatku BHA ilość witaminy A spadła do 41,99%, natomiast przy użyciu BHT ilość witaminy spadła do 35,2%. Zawartość witaminy A w natłuszczonym koncentracje Mikro DKA bez przeciwutleniacza jeszcze szybciej malała i wynosiła 0 już w 4-tym miesiącu przechowywania. Koncentraty natomiast zawierające w swoim składzie preparat A — Dohyfral A-325, przeciwutleniacze BHT, BHA, Santoquin oraz smalec wieprzowy lub łój wołowy, w okresie sześciomiesięcznych

badani i obserwacji w podobnych warunkach utrzymywały zawarte w nich ilości witaminy A w granicach 79,1% do 98% (tab. 2, p. 5—18). Najlepszym z zastosowanych przeciwutleniaczy zarówno dla preparatów jak i dla koncentratów okazał się Santoquin.

Wnioski

Wydaje się celowe zastosowanie przeciwutleniaczy w szczególności 6-etoksy 2, 2, 4 trójmetylo 1, 2 dwuhydrochinoliny (Santoquin) dla sporządzenia koncentratów mineralno-witaminowych typu Mikro DKA — Bacutil.

Wydaje się celowe natłuszczanie smalcem wieprzowym lub łojem wołowym koncentratów mineralno-witaminowych typu Mikro DKA — Bacutil m. in. ze względu na zmniejszenie ich własności pylenia się. Jest celowe stosowanie preparatów witaminy A — Dohyfral A-325 do sporządzania koncentratów typu Mikro DKA Bacutil.

Piśmiennictwo

1. Prohazka L.: Biologizace a chemizace vizivy zvirat, 3, 223—228, 1965.
2. Gordon E. S., Machlin L. J.: Poult Sci, 38, 1463, 1959.
3. Machlin L. J. i wsp.: Poult Sci, 37, 1222, 1958.
4. Machlin L. J., Gordon R. S.: Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 103, 659, 1960.
5. Machlin L. J.: Poult Sci, 40, 1931, 1961.
6. Wiśniewski Wł. i wsp.: Acta Poloniae Pharmaceutica, 3, 235—238, 1966.
7. Gołucki Z.: Acta Poloniae Pharmaceutica, 3, 255—258, 1965.
8. Markuze Z.: Roczniki Państwowego Zakładu Higieny, 1, 45—47, 1967.
9. Strohecker R.: Vitamin-Bestimmungen, Verlag Chemie GmbH, 41—42, 1963.

Adres autora: doc. Zdzisław Synowiedzki Warszawa, Al. Dąbrowskiego 21.

KOMAROW N. M., TORPAKOW F. G.: Zagadnienie higieny przy grupowym utrzymywaniu świń. (Woprosy higieny grupowo soderżanija swiniej). Wietierinaria (Moskwa) 43, 2, 91—95, 1967.

Autorzy na podstawie warunków higieny i zdrowotności szeregu chlewni w zachodnich i środkowych rejonach ZSRR dochodzą do wniosku, że najbardziej racjonalne jest zakładanie chlewni z uwzględnieniem karmienia i wodopaju poza pomieszczeniem na legowisko. Układ ten przy dostatecznym ociepleniu zewnętrznych ścian i prawidłowo zbudowanej wentylacji zapewnia zwierzętom najlepsze warunki higieniczne. W chlewniach, w których karmienie ma się odbywać w boksach lub w przejściach — czyste i suche legowisko, zadawalający mikroklimat, oraz wysoka zdrowotność i produktywność stada mogą być osiągnięte tylko przy dobrym systemie usuwania nawozu i dobrej wentylacji, zapewniającej wymianę powietrza w granicach 36—40 m³/godz. w przeliczeniu na 1 cetnar wagi świń. Poza tym należy zachować normy co do wielkości legowiska i co do wielkości grup świń.

W zależności od wagi, wieku i stopnia rozwoju zwierząt norma legowiska na 1 sztukę winna wynosić dla odsadzonych prosiąt 0,2—0,3 m², dla warchlaków nowoprzyjętych 0,4—0,6 m², a dla tuczonych 0,5—0,7 m², dla macior 1,5—2 m². Wielkość grup tuczonych warchlaków nie powinna przekraczać 150 szt. przy różnicach ciężaru ciała nie większych od 5—8 kg.

Prosięta odsadzone o ciężarze ciała > 20 kg można trzymać w grupach po 80 do 100 szt. przy różnicach wagi nie wyżej 5 kg; sztuki słabo rozwinięte należy wydzielać w grupy po 30—40 szt. (różnica wagi do 3 kg).

T. J.