

snego. Równocześnie występowanie dużych ilości drobnoustrojów proteolitycznych i sacharolitycznych może prowadzić do szybszego rozkładu gotowego produktu. Z doniesień Guildala (2) wynika, że 5% mew żyjących na terenie zakładów przemysłowych Kopenhagi, było nosicielami dużych ilości jaj tasiemca *Taenia saginata*. Autor zwraca uwagę na ptaki, jako na przenosicieli pasożytów chorobotwórczych dla człowieka. Wydaje się, że analogicznie można to odnieść do wróbla jako przenosicieli pasożytów i drobnoustrojów chorobotwórczych dla człowieka.

W związku z badaniami własnymi jak i doniesieniami cytowanych autorów, wskazujący na niebezpieczeństwo tolerowania zwierząt wolno żyjących na terenie zakładów mięsnych wydaje się że:

1. należałoby zabezpieczyć sprzęt produkcyjny, surowce, odpady produkcyjne, ścieki

a szczególnie gotowe produkty przed jakimkolwiek bezpośrednim lub pośrednim kontaktem z żerującymi w zakładach spożywczych ptakami,

2. praktykowane mycie i dezynfekcja sprzętu produkcyjnego, przeprowadzana tylko po zakończonym cyklu produkcyjnym jest pod tym kątem niewystarczająca. Należałoby ją uzupełnić dodatkową dezynfekcją i myciem sprzętu i pomieszczeń produkcyjnych przed rozpoczęciem produkcji,

3. należałoby pomyśleć o zastosowaniu środków, które by skutecznie odstraszały ptaki od stałego gnieźdzenia się na terenie zakładów przemysłowych.

Piśmiennictwo

1. Burbianka M., Piłszka A.: Mikrobiologiczne badanie produktów żywnościowych, Warszawa, 1963.
2. Guildal J. A.: Medycyna Wet. 13, 683, 1956.
3. Stender A.: Schweizer Arch. Tierheilk. 5, 283, 1958.
4. Widenmayer W.: Medycyna Wet. 13, 783, 1957.

Adres autora: dr mgr Eryk Adamczyk, Wrocław, ul. Norwida 31.

WITOLD JANITZ

Uwagi do polarograficznej metody oznaczania cyny i ołowiu w konserwach mięsnych

Katedra Technologii Mięsa WSR w Poznaniu
Kierownik: prof. dr W. PEZACKI

Zdrowotne i organoleptyczne skutki zmian przechowalniczych konserw mięsnych wywołuje między innymi korozja blachy i lutowia. Dotychczas zabiegi zmierzające do zmniejszenia efektów reakcji elektrochemicznej korozji wewnętrznej powierzchni puszek nie dają zadowalających rezultatów. Problem więc stałej kontroli kształtowania się poziomu żelaza, a szczególnie cyny i ołowiu w zawartości konserw mięsnych pozostaje zatem nadal aktualny.

Niezależnie od znanych już metod prowadzone są w związku z tym poszukiwania zmierzające do znalezienia prostej, a przede wszystkim dokładnej techniki analitycznej pozwalającej ustalić ilość cyny i ołowiu tj. metali, których zawartość w konserwie jest limitowana przepisami prawnymi. Piśmiennictwo krajowe jak i zagraniczne sygnalizuje dość szeroki wachlarz metod analitycznych. Szczególnie bogaty jest materiał metodyczny, jeśli chodzi o oznaczanie cyny. Są to metody o następujących kierunkach analitycznych (8):

— miareczkowe, oparte na redukcyjnych właściwościach cyny dwuwartościowej,

— wagowe, tj. pomiar ciężaru SnO_2 ,

— kolorymetryczne, oparte na tworzeniu się barwnych kompleksów organicznych z cyną dwuwartościową: znalazła tu zastosowanie kateilina hematoksyлина, purpuryna i moryna.

Największą popularność z racji swej prostoty i dokładności zdobyła metoda kolorymetryczna

z ditiolem (1- metylo 3,4 -dwumerkaptobenzen) (2). Często stosowana jest również metoda z kwercetyną oparta na tworzeniu się żółtego kompleksu czterowartościowej cyny w środowisku kwaśnym (1, 7). W doniesieniach piśmiennictwa sygnalizowane są jednocześnie uwagi dotyczące wad i błędów analitycznych wynikających z użycia ditiolu czy też kwercetyny. Zwraca się między innymi uwagę na słabą stabilność ditiolu (5), małą dokładność pomiaru przy użyciu kwercetyny w obecności fosforanów (8). Podkreśla się również kłopoty analityczne wynikające z doboru ilościowego naważki badanego surowca.

Znacznie uboższa jest ilość metod pozwalających oznaczać zawartość ołowiu. Największą popularność zyskała tu metoda kolorymetryczna przy użyciu ditionu (4). Ciągłym poszukiwaniom metodycznym zmierzającym do osiągnięcia największej precyzji pomiaru ilościowego towarzyszą również tendencje zmierzające do jednoczesnego pomiaru cyny i ołowiu w ramach jednego ciągu postępowania analitycznego. Znajduje to odbicie w metodach przy użyciu chromatografii bibułowej (3, 9, 10). Metody te obciążone są jednym dużym błędem.

W obliczu wspomnianych problemów analitycznych na szczególną uwagę zasługują w tej sytuacji metody polarograficzne (11). Wypróbowana przez nas metoda Godara i Alexandra (6) po wprowadzeniu pewnych usprawnień analitycznych spełnia w zupełności wa-

runki dokładnego pomiaru ilości cyny i ołowiu w konserwach mięsnych. Szczegóły techniki analitycznej wg tej metody oraz wynikające z niej uwagi wnioski praktyczne przedstawiają się następująco.

1. Mineralizacja naważki. Naważkę 10 g lub 5 g mięsa przenieść do kolbki stożkowej (szkło twarde np. jenajskie) o pojemności 250 ml, dodać 3 ml H_2SO_4 (1,84) cz. d. a. i około 100 ml HNO_3 (1,42) cz. d. a. Całość ogrzewać na palniku pod siatką azbestową. Podana ilość kw. azotowego często nie wystarcza na spalenie całej próbki (mieszanka czernieje i pryska). Chcąc uniknąć strat ilościowych w momencie zwęglania się mieszaniny, dodaje się do kolbki jeszcze 20 ml HNO_3 o podanej wyżej charakterystyce. Przy większych naważkach czynność tą należy powtarzać kilkakrotnie. W chwili, gdy pojawiają się mleczno-geste pary kw. siarkowego, a mieszanina nie będzie już czernieć, całość należy ostudzić, dodać 1 ml 70% $HClO_4$ cz. d. a. i ponownie spalać. Pod wpływem utleniającego działania kwasu nadchlorowego brązowo-brunatna dotąd mieszanina ulega wybleśnieniu. Ogrzewanie nad palnikiem prowadzimy tak długo aż skroplone pary kw. siarkowego nie będą spływać obficie po ściankach kolbki.

2. Stracanie cyny. Do ochłodzonej kolbki ze zmineralizowaną próbką wlać 10 ml H_2O (redestylat) i po wymieszaniu, całość przenieść do kalibrowanej próbki wirówkowej o pojemności 50 ml. Roztwór uzupełnić popłuczynami do 20 ml, dodać 1 ml roztworu chlorku glinowego i kroplę roztworu czerwieni metylowej. Całość przyjmuje wówczas barwę czerwono-malinową. Mieszanie alkalinizuje się, dodając małymi porcjami NH_4OH (0,88) do chwili zmiany barwy wskaźnika (słomkowy). Nadmiar dodanego NH_4OH nie może przekraczać 0,2 ml. Po odwirowaniu całości przy 3 tys. obr./min. zlewamy ciecz, na dnie próbki pozostaje osad.

3. Przygotowanie elektrolitu (nośnika). Osad rozpuszczamy w 5 ml HCl cz. d. a. (1:1) i uzupełniamy do 20 ml nasyconym roztworem NH_4Cl cz. d. a. Po wymieszaniu całość należy przelać do naczynka polarograficznego i dodać 1 kroplę nasyconego roztworu czerwieni krezolowej w 70% roztworze etanolu (tlumienie maksimów). Z tak przygotowanego elektrolitu zawierającego badaną ilość cyny usuwa się tlen. Najprostszym rozwiązaniem jest przepuszczanie przez elektrolit strumienia azotu (przez 15 minut). Użycie azotu technicznego wymaga wstępnego oczyszczenia. Funkcje tą spełniają trzy płuczki połączone szeregowo w następującej kolejności na drodze przepływu azotu z butli do naczynka polarograficznego:

a) roztwór alkaliczny pirogallołu (5 g pirogallołu i 25 g KOH w 100 ml H_2O).

b) rozcieńczony roztwór $KMnO_4$ cz. d. a.

c) roztwór o składzie zbliżonym do elektrolitu, w naszym przypadku 25 ml HCl (1:1) i 75 ml nasyconego roztworu NH_4Cl cz. d. a.

4. Warunki pomiaru polarograficznego

— anoda, elektroda zewnętrzna; nasycona elektroda kalomelowa

— katoda, elektroda kroplowa; czas trwania kropli w badanym elektrolicie przy potencjale 0,0V $t = 3,5$ sek.

— temperatura elektrolitu 20°C.

— rejestracja polarogramu od — 0,1 V lub — 0,2 V.

Na polarogramie uwzględnia się tylko drugą falę cyny o potencjale półfali $E_{1/2} = -0,52$ V, która powstaje w wyniku redukcji kompleksu $SnCl_4$ do metalu. Przy użyciu metody dodawania wzorca można natychmiast ustalić ilość cyny pod warunkiem, że w badanej próbce nie ma ołowiu. W przypadku, kiedy badana próba może zawierać oprócz cyny jeszcze ołów, fala cyny, którą otrzymamy w wyniku wspom-

nianych zabiegów analitycznych, będzie rezultatem obecności obu tych metali. Potencjał półfali cyny i ołowiu w środowisku kwaśnym jest jednakowy. W tej sytuacji należy ustalić w analizowanej dotąd próbce przede wszystkim ilość ołowiu. Po wykreśleniu polarogramu z dodatkiem wzorca cyny do tego samego elektrolitu dodajmy 4 ml NH_4OH , 2 ml 50% cytrynianu amonu oraz dodatkowo taką ilość NH_4OH (0,88), która będzie odpowiadała dodanej wprzód ilości wzorca cyny, który jest przygotowywany na rozcieńczonym kwasie solnym (1:1). Podanie tej dodatkowej ilości amoniaku podyktowane jest potrzebą uzyskania pełnej alkalizacji elektrolitu. Po usunięciu tlenu, w tych samych warunkach jak przy pomiarze cyny, wykreśla się polarogram fali ołowiu. Rejestracją polarogramu rozpoczyna się przy potencjale — 0,35 V, potencjał półfali ołowiu wynosi $E_{1/2} = -0,54$ V. Ponowne wykreślenie fali ołowiu z dodatkiem wzorca pozwala na szybkie ustalenie ilości tego metalu w badanej próbce.

Oznaczenie ilości ołowiu nie stwarza jednak podstaw do ustalenia ilości cyny, której wysokość fali uzależniona jest od obecności ołowiu. W tej sytuacji dopiero ustalenie wysokości fali ołowiu w elektrolicie kwaśnym (oznaczenie cyny) i zasadowym (oznaczenie ołowiu) pozwala na wyznaczenie proporcji, w oparciu o którą można ustalić ilość cyny. Fale ołowiu należy wykreślić tu z elektrolitu przygotowanego wg podanej techniki analitycznej z tym, że zamiast badanej próbki dodajemy określoną ilość wzorca ołowiu. Znając wysokość fali wzorcowej ilości ołowiu w elektrolicie kwaśnym (np.: 12 mm), zasadowym (np.: 8 mm), oraz wysokość fali ołowiu w badanej próbce (np.: 2 mm) możemy ułożyć następującą proporcję:

$$12 : 8 - x : 2$$

Wartość x będzie mówiła o udziale ołowiu w kształtowaniu się wysokości łącznej fali cyny i ołowiu, która np. wynosiła 10 mm. W tej sytuacji $x = 3$ mm tzn. w łącznej fali cyny i ołowiu wysokość odpowiadająca 3 mm uwarunkowana jest ilością występującego ołowiu zaś obecność cyny wpłynęła na wzrost tej fali o dalsze 7 mm. Znając przyrosty fali wynikające z dodatku wzorca tak w przypadku ołowiu jak i cyny możemy ustalić ilość obu tych metali w badanej próbce.

5. Przygotowanie stosowanych roztworów:

— roztwór chlorku glinu; 9,3 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ rozpuścić w wodzie redestylowanej do objętości 500 ml. 1 ml tak przygotowanego roztworu zawiera 2 mg Al .

— roztwór czerwieni metylowej: 100 mg czerwieni metylowej i 7,4 ml 0,05 n $NaOH$ uzupełnić do 100 ml wodą redestylowaną

— wzorcowy roztwór cyny; 0,5 g Sn cz. d. a. rozpuścić w 250 ml stęż. HCl i uzupełnić do 500 ml wodą redestylowaną. Do bieżących analiz 25 ml tego roztworu rozcieńczyć roztworem HCl (1:1) do 250 ml wówczas 1 ml zawiera 0,1 mg Sn .

— wzorcowy roztwór ołowiu; 0,396 g azotanu ołowiu (wysuszonego przy 110°C do stałego ciężaru) rozpuścić w wodzie redestylowanej do objętości 250 ml. Przed uzupełnieniem do kreski dodać 1 ml HNO_3 , 1 ml roztworu zawiera wówczas 0,1 mg Pb .

Przedstawiona koncepcja oznaczania ilości ołowiu i cyny w ramach jednego ciągu postępowania analitycznego wyklucza przede wszystkim potrzebę wykreślenia krzywych standardowych dla koncentracji obu tych metali. W przypadku ołowiu wymagana byłaby obecność nawet dwu krzywych standardowych (dla nośnika kwaśnego i zasadowego). W tej sytuacji zastosowanie metody dodawania wzorca wyklucza szereg dodatkowych zabiegów ograniczających szybkość ustalania ilości ołowiu i cyny.

Metoda Godara i Alexandera daje zadawalające wyniki w przypadku analizy próbek zawierających również śladowe ilości żelaza, miedzi, bizmutu, kadmu, rtęci, antymonu, niklu, kobaltu i cynku. Dokładność jej przy wartości np. cyny większej niż 10 p.p.m. wynosi $\pm 5\%$, a najmniejsza ilość, jaką można oznaczyć wynosi 0,5 ppm.

Piśmiennictwo

1. Batod L.: Mjas. Ind. SSSR 10, 37, 1967.
2. Bernstein J., Gilewska G.: Roczniki PZH 6, 243, 1955.

3. Bukowska H., Jaworska D.: Przem. Spoż. 6, 215, 1953.
4. Fischer H., Leopoldi C.: Z. Anal. Chem. 119, 161, 1940.
5. Gajek O., Klimczak H.: Roczniki PZH, 1, 109, 1968.
6. Godar E., Alexander O.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18, 681, 1946.
7. Leška K.: Chem. listy 49, 1656, 1955 za Z. Malkusem poz. lit. 8.
8. Malkus Z.: Roczniki PZH 1, 43, 1957.
9. Mochnačev J., Serdjuk L.: Konservnaja i Ovošče — Sušilnaja Promyšlennost 2, 34, 1964.
10. Olšanova E., Morozova H.: Mjas. Ind. SSSR, 2, 47, 1961.
11. Potopov M.: Izv. Vysš. Učeb. Zavied.: Piščevaja Tichnologija 2, 170, 1965.

Adres autora: dr Witold Janitz, Poznań, ul. Wojska Polskiego 6 m. 37.

FIZJOLOGIA I PATOLOGIA ROZRODU ORAZ SZTUCZNE UNASIENIANIE

ROMAN HOPPE, JERZY JĘDRUCH, WOJCIECH KARCZEWSKI, M. SAJNA

Synchronizacja rui u jałówek przy użyciu octanu melengestrolu (MGA)

Katedra Położnictwa i Patologii Rozrodu Wydziału Weterynarii SGGW w Warszawie
Kierownik: prof. dr R. HOPPE

Ostan melengestrolu (MGA)* jest półsyntetycznym progestagenem, zbliżonym do octanu medroksyprogesteronu (MAP), hamującym u bydła ruję w dziennej doustnej dawce 0,5 mg. Jest więc w działaniu ponad 300 razy silniejszy niż MAP. Do synchronizacji rui u bydła zalecana jest dawka 1 mg/dz. (6). Preparat wywiera silny efekt anaboliczny: dla tuczki jałówek, przy którym podaje się go długo, wystarczająca jest dawka 0,5 mg/dz.

Celem podjętych badań było przesledzenie wpływu MGA na czynność jajników i przebieg rui u jałówek, zbadanie % zacielen przy rozpoczynaniu unasienniania w 1 i 2 rui po zaprzestaniu jego podawania oraz ustalenie ewentualnego wpływu preparatu na przebieg ciąży i potomstwo.

Materiał i metody

Materiał do badań stanowiło 30 dziewiczych jałówek ncb w wieku od 14 do 20 miesięcy, stanowiących własność gospodarstwa IHAR w m. Radzików. Zwierzęta wolne od gruźlicy i brucelozy, trwale oznakowane i poumieszczone w osobnym oddziale gospodarstwa, żywione były kiszonką z liści buraczanych i sianem; dawka paszy treściwej (mieszanki B) wynosiła 1 kg dziennie. Były w kondycji dobrej i przejawiały regularne cykle piciowe. Zimą korzystały z wybiegu; w sezonie pastwiskowym paszy dodatkowej nie otrzymywały.

Dla doświadczenia jałówki podzielone zostały na 3 grupy — I i II — odpowiednio 11 i 9 zwierząt, które przez 14 dni, od 1—14.V.69 r. otrzymywały po 1 mg MGA dziennie i III — 10 zwierząt, która stanowiła kontrolę. Na tydzień przed rozpoczęciem podawania MGA wszystkim jałówkom zaczęto dawać dodatkową dzienną dawkę 1 kg paszy treściwej, złożonej w połowie z mieszanki B i w połowie z otrąb

pszennych. Dawkę tę, z którą zwierzęta grup I i II w ciągu dwóch tygodni (1—14.V.69) otrzymywały po 1 mg MGA dziennie, podawano wszystkim grupom przez łączny okres 4 tygodni, od 24.IV.—21.V.69 r.

Przed rozpoczęciem doświadczenia wszystkie jałówki zostały w odstępach 3 dniowych 2-krotnie zbadane przez prostnicę; w okresie podawania MGA zwierzęta doświadczone, które zostały uwiązane, badane były przez prostnicę początkowo co drugi dzień, a później codziennie do momentu owulacji. Jałówki grupy kontrolnej, przetrzymywane w zagrodzeniu bez uwiązania, w okresie podawania MGA badane były przez prostnicę dwukrotnie wszystkie, a w czasie rui każde zwierzę dodatkowo.

Wszystkie jałówki pozostawały w oborze do końca podawania dodatkowej paszy treściwej, tj. 21.V.1969; od następnego dnia przeszły na pastwisko.

Unasienniania jałówek dokonywał doświadczony inseminator nasieniem tego samego buhaja, rozcieńczonym rozrzedzalnikiem mleczno-żółtkowym i przetrzymywanym w temp. 1—2°C. Od momentu owulacji w pierwszej rui badania rektalne były dokonywane sporadycznie.

Przebieg rui po zaprzestaniu podawania MGA.

W 72. godziny po ostatniej dawce MGA, czyli na 3 dzień po zaprzestaniu podawania u większości, a w 96 godzin u wszystkich doświadczalnych jałówek wystąpił silny obrzęk sromu z wyraźnie dostrzegalnym zapadnięciem więzadeł krzyżowo-guzowych i bardzo obfitym wyciekim klarownego, silnie lepkiego śluzu, u 20% jałówek zawierającego domieszkę krwi. Był on znacznie gęstszy od normalnego śluzu rujowego. Jałówki przejawiały silne podniecenie, wyrażające się częstym, głośnym ryczeniem, zwiększoną ruchliwością i zmniejszeniem chęci do jedzenia. Odruch tolerancji, uznawany za początek rui, występował nie od

*) Producent Upjohn Co., Kalamazov, Michigan.