

TADEUSZ WITAS

Szczecin

## Zastosowanie ekstraktów roślinnych jako antyoksydantów podczas produkcji mączki rybnej

Koncentraty białka zwierzęcego — mączki rybne — pod względem odżywczym i ekonomicznym są cennym dodatkiem do treściwych mieszanek paszowych dla bydła, nierogacizny, drobiu i ryb hodowlanych.

Tłuszcz zawarty w paszowych mączkach z ryb jest substancją w wysokim stopniu niepożądaną. Co nie oznacza, że stabilizowany tłuszcz rybny nie może być wykorzystany jako odżywcza i energetyczna pasza dla zwierząt hodowlanych (1, 13). Jednakże niezbędnym warunkiem, aby mączka rybna była pełnowartościowym dodatkiem do pasz, aby nie była eliminowana z paszy w okresie tuczenia przed ubojem zwierząt, nie może zawierać więcej niż 1% tłuszczu (4) lub w określonym czasie musi być trwałym składnikiem pasz, w których tłuszcz nie ulega zmianom oksydacyjnym.

Zjełczałe tłuszcze rybne wpływają szkodliwie na przeżywalność, rozwój i wzrost zwierząt hodowlanych, a także zmieniają walory smakowe i zapachowe mięsa, tłuszczu zwierząt hodowlanych oraz mięsa i jaj drobiu. Pasze o wysokiej zawartości tłuszczu są przyczyną niskich przyrostów i wyższej śmiertelności kurcząt, niż pasze o niskiej zawartości tłuszczu, szczególnie przy granicznych poziomach witamin z grupy B, a w nich kwasu foliowego (6).

March i Biely (7) stwierdzili, że tłuszcze, a szczególnie tłuszcze zjełczałe w paszy przyczyniają się do zwiększenia poziomu zapotrzebowania kurcząt na kwas foliowy. Olej o wysokim stopniu zjełczenia obniżał wzrost. Przypuszcza się, że zjełczałe oleje inaktywują lub rozkładają witaminy foliowe, bo nie stwierdzono, aby oleje te szkodliwie działały na florę jelitową zwierząt, odpowiedzialną za syntezę kwasu foliowego (8).

Dlatego też w fabrykach mączek rybnych oddziela się tłuszcze z mączek lub jednocześnie dokonuje się stabilizacji tłuszczu stosując dopuszczone w danym kraju antyutleniacze tłuszczowe.

Oprócz antyutleniaczy syntetycznych znane są wypadki stosowania antyutleniaczy pochodzenia roślinnego stosowane do mięsa wołowego, ryb (11) i innych produktów.

W tej pracy dokonano próby zastosowania ekstraktów z roślin jako antyutleniaczy podczas produkcji mączek rybnych ze szprotów.

### Część doświadczalna

Odczynniki i aparatura

Kwas 2-tiobarbiturowy, cz., f-my Fluka A. G. Chem. Fab., Szwajcaria — roztwór 1%,

Kwas D-izoskrobinowy, cz., f-my dr Theodor Schuchardt, München, NRF — roztwór 10%,

kwas octowy 80%, cz., roztwór 10%,  
kwas solny cz.d.a., roztwór 0,1 n,  
aparatura do destylacji pośredniej z parą wodną,  
fotoelektrokolorometr Pulfricha z filtrem S 53,  
zestaw do produkcji mączek rybnych metodą moką w skali półtechnicznej.

Surowce

1) Szproty — *Sprattus sprattus* — świeże, po 2 dniach transportu w lodzie, chude 5,2% tłuszczu, mrożone, składowane 5 m-cy w temp. — 20°C, chude 6,5% tłuszczu, nieświeże, po 10 dniach składowania w temp. +4°C, tłuste 20,4% tłuszczu.

2) Susz z siana łąkowego w tym głównie: kostrzewa łąkowa (*Festuca pratensis*), wyczyniec łąkowy (*Alopecurus pratensis*), wiechlina błotna (*Poa palustris*), wiechlina łąkowa (*Poa pratensis*), oraz koniczyna szwedzka (*Trif. hybridum*).

3) Pokrzywa (liście) — *Urtica dioica*.

4) Ekstrakty wodne z siana łąkowego, pokrzywy. Ekstrakty wodne z siana lub pokrzywy otrzymano (11) przez gotowanie 100 g suszu w 1 litrze wody destylowanej w ciągu 5 minut. Ekstrakty filtrowano. Do chwili użycia ekstrakty przechowywano w temp. +4°C nie dłużej niż 2 doby.

5) Zagęszczone wodne ekstrakty z suszu z siana łąkowego i pokrzywy. Ekstrakty wodne jak w p. 4) zagęszczano do obj. 20 ml w warunkach próżniowych w temp. 80°C. Przechowywano jak ekstrakty wodne.

Ilość suszu siana łąkowego lub pokrzywy, z których zrobiono ekstrakty wodne i zagęszczone ekstrakty wodne odpowiadała 1/3 części wagowej s.m. mączki.

### Metoda badawcza

Stopień zjełczenia tlenowego tłuszczu oznaczano metodą destylacyjną wg Tarladgisa (14) z uwzględnieniem współczynnika przeliczeniowego dla kolorymetru Pulfricha w celu obliczenia liczby TBA\*) (3).

Wyniki podano na suchą masę (s.m.) jako średnie arytmetyczne z trzech równoległych oznaczeń. Wartością odchylenia średniego wyników poszczególnych oznaczeń od wartości średnich arytmetycznych podanych na rycinach jest wartość równa 1,18 liczby TBA.

Produkcja mączek rybnych.

Mączki produkowano metodą moką przez warzenie rozdrobnionych ryb w temp. do 100°C, prasowanie, suszenie w temp. do 80°C i składowanie. Wyprodukowano 15 rodzajów mączek. Mączki rybne składowano w workach z płótna bawełnianego po 1 kg w temp. +18 do +22°C w ciągu 235 dni.

### Wyniki i dyskusja

Zmiany stopnia zjełczenia tłuszczu w mączkach rybnych nr 1, 2, 3 ze szprotów podczas produkcji i składowania w zależności od stanu jakości surowców.

Wyprodukowano mączki ze szprotów złowionych w Zatoce Gdańskiej w różnych okresach połowowych, o różnej zawartości tłuszczu. Szproty świeże zawierały 5,2% tłuszczu, szproty mrożone 6,5% a szproty nieświeże 20,4% tłuszczu. Po produkcji zawartości tłuszczu w

\*) Liczba TBA — liczba tiobarbiturowa j.t. ilość mg dwualdehydu malonowego w 1 kg badanego produktu.

mączkach w/g kolejności wymienionych surowców wynosiły 8%, 18% i 25%. Najniższe zawartości tłuszczu zawierała mączka ze świeżych i chudych szprotów. Szproty chude mrożone przez okres 5 m-cy trudniej uwalniały tłuszcz podczas prasowania. Mączki z takich surowców zawierają podwyższone zawartości tłuszczu. Surowce tłuste nieświeże nie uwalniają tłuszczu podczas prasowania w większym stopniu niż surowce świeże i chude, ale też nie absorbują tłuszczu w takim stopniu jak surowce mrożone.

Zasadnicze różnice i zmiany występują w tych surowcach dopiero w poziomach zjełczenia oksydacyjnego tłuszczu przed produkcją, w czasie produkcji i podczas składowania mączek.

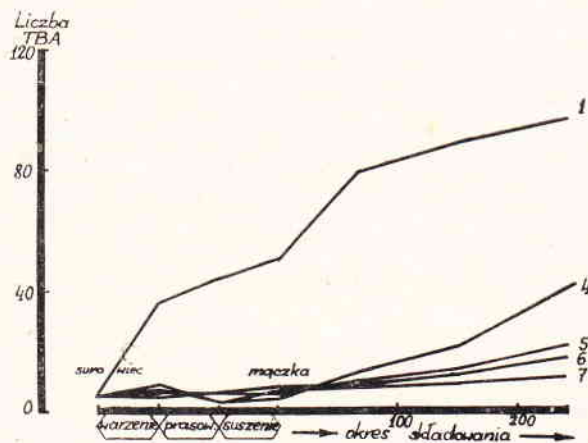
Szproty świeże jako surowiec przed produkcją mączek wykazywał stopień zjełczenia tłuszczu w liczbach TBA równy wartości 5,4. Szproty mrożone 73,7, a szproty nieświeże tłuste 108,6. Jako surowce do produkcji mączek, ze względu na poziom zjełczenia są bardzo zróżnicowane. Surowce te w procesie produkcji zachowywały się odmiennie. Szproty świeże podczas warzenia, prasowania i suszenia wykazywały względnie stały wzrost poziomu zjełczenia. Szproty mrożone i nieświeże wchodząc do produkcji z wyższym poziomem zjełczenia wykazywały spadek poziomu zjełczenia. Przypuszcza się, że zjawisko związane jest z rozkładem nadtlenu (10) i wytworzeniem związków kompleksowych nieprzyswajalnych przez organizmy zwierzęce (5, 9). Podczas dalszego przerobu, w fazie prasowania, w surowcach mrożonych i nieświeżych następuje wzrost zjełczenia tlenowego. Suszenie zaś w surowcach mrożonych powoduje dalszy wzrost a w szprotach nieświeżych spadek zjełczenia.

W okresie składowania mączek z wymienionych trzech surowców obserwowano intensywny wzrost utlenienia tłuszczu mączek. Poziom tego wzrostu w okresie składowania uzależniony jest od wyjściowego stanu surowców wziętych do produkcji. Najniższy poziom zjełczenia zanotowano w mączkach z surowców świeżych i chudych równy wartości 97,2 po 235 dniach składowania. Po 200 dniach składowania mączki z surowców mrożonych uzyskały wartość liczby TBA 156,9, zaś mączki szprotów tłustych i nieświeżych po 190 dniach składowania wartość 200,2. Zmiany poziomu zjełczenia surowców, półproduktów i mączek rybnych w procesie produkcji i podczas składowania (jako próby kontrolne) przedstawiono na ryc. 1, 2 i 3.

Zmiany stopnia zjełczenia tłuszczu w mączkach rybnych nr 4—7 ze szprotów świeżych podczas produkcji i składowania pod wpływem antyoksydantów.

Do rozdrobnionych świeżych szprotów przed warzeniem dodano zagęszczony ekstrakt z siana łąkowego, do innej partii dodano kwasu

askorbinowego. Trzecią część surowców rybnych warzono w obecności obu tych dodatków łącznie. Do następnej partii surowca dodano łącznie kwas askorbinowy i siano łąkowe, które oddzielono po suszeniu. Wyniki porównano z mączką nr 1 i przedstawiono na ryc. 1.



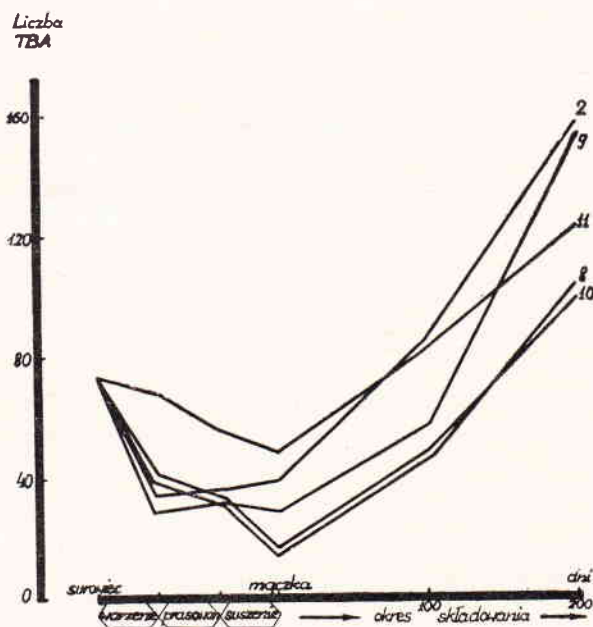
Ryc. 1. Zmiany stopnia zjełczenia oksydacyjnego tłuszczu w mączkach rybnych ze szprotów świeżych chudych podczas produkcji i składowania pod wpływem antyoksydantów. 1 — mączka ze świeżych szprotów (próba kontrolna), 4 — mączka ze świeżych szprotów z dodatkiem zagęszczonego ekstraktu z siana łąkowego, 5 — mączka ze świeżych szprotów z dodatkiem kwasu izoaskorbinowego, 6 — mączka ze świeżych szprotów z dodatkiem kwasu askorbinowego i z dodatkiem zagęszczonego ekstraktu z siana łąkowego, 7 — mączka ze świeżych szprotów z dodatkiem kwasu askorbinowego i siana łąkowego, które po suszeniu oddzielono

Z porównania danych wynika, że wymienione dodatki hamują w znacznym stopniu proces utleniania tłuszczu w mączkach ze szprotów tak podczas procesu produkcji jak i podczas składowania mączek. Stopień zjełczenia tłuszczu mączek z antyutleniaczami po produkcji jest 6,6-krotnie niższy niż w próbie kontrolnej, a po 235 dniach składowania jest średnio ca 4,4-krotnie niższy. Najniższy efekt antyoksydacyjny, 9-krotnie niższy poziom zjełczenia, uzyskano przez łączne stosowanie siana łąkowego z synergetycznie działającym kwasem askorbinowym. Ponieważ siano obciążałoby znacznie mączkę zwiększając jej objętość wykonano próbę, która pozwoliła na dyfuzję substancji z siana do roztworu (mokra metoda produkcji mączki rybnej — najczęściej stosowana w przemyśle) a z roztworu do masy rybnej. Próba ta pozwoliła jednocześnie ocenić intensywność wpływu ekstraktów wodnych i ekstraktów zagęszczonych z roślin na tłuszcz mączek w porównaniu do wpływu siana łąkowego.

Zmiany stopnia zjełczenia tłuszczu w mączkach rybnych nr 8—11 ze szprotów mrożonych podczas produkcji i składowania pod wpływem antyoksydantów.

Do różnych partii mrożonych szprotów, po zmieleniu, dodano oddzielnie kwasu askorbinowego, ekstraktu z siana łąkowego z kwasem askorbinowym, ekstraktu siana łąkowego lub ekstraktu z siana łąkowego z kwasem octowym. Kwas askorbinowy i ekstrakty wodne z siana łąkowego wykazały znaczne właściwości

antyoksydacyjne wpływając na zwolnienie procesu oksydacji tłuszczu w mączkach. Wszystkie mączki wykazują spadek zjełczenia podczas produkcji. Najniższy spadek podczas produkcji wywołują substancje, które najintensywniej hamują zjełczenie w czasie składowania tj. kwas askorbinowy i ekstrakt z siana z kwasem askorbinowym. Przebieg zmian dla tych dodatków we wszystkich fazach produkcji i składowania jest bardzo podobny. Nieco słabiej natomiast reaguje ekstrakt z siana łąkowego i ekstrakt z siana z kwasem octowym, przy czym różnice dla tych dodatków występują w czasie produkcji, w początkowej i w końcowej fazie składowania.

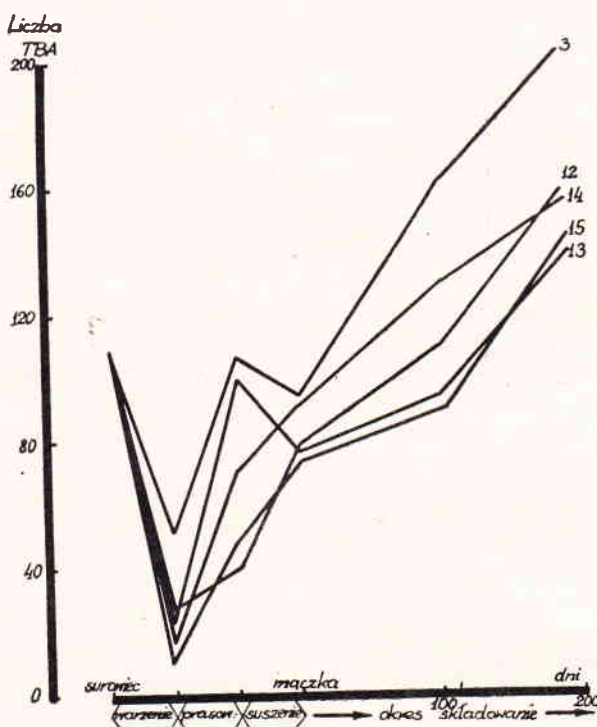


Ryc. 2. Zmiany stopnia zjełczenia oksydacyjnego tłuszczu w mączkach rybnych ze szprotów mrożonych chudych podczas produkcji i składowania pod wpływem antyoksydantów. 2 — mączka z mrożonych szprotów (próba kontrolna), 8 — mączka z mrożonych szprotów z dodatkiem kwasu izoaskorbinowego, 9 — mączka z mrożonych szprotów z dodatkiem ekstraktu z siana łąkowego, 10 — mączka z mrożonych szprotów z dodatkiem ekstraktu z siana łąkowego i z kwasem izoaskorbinowym, 11 — mączka ze szprotów mrożonych z dodatkiem ekstraktu z siana łąkowego i z kwasem octowym

Wpływ antyoksydantów na tłuszcz mączek ze szprotów mrożonych w zmiennych warunkach procesu produkcji i składowania zilustrowano na ryc. 2. Po 200 dniach składowania stwierdzono, że niższy o 33% poziom zjełczenia, w porównaniu do próby kontrolnej, został wywołany kwasem askorbinowym i ekstraktem z siana z kwasem askorbinowym. Pozostałe dodatki obniżyły poziom zjełczenia o 20,8% — ekstrakt z siana z kwasem octowym, po pełnym okresie składowania zaś przez zastosowanie samego ekstraktu z siana korzystniejsze hamowanie zjełczenia, bo o 32,3% uzyskano w połowie okresu składowania.

Zmiany stopnia zjełczenia tłuszczu w mączkach rybnych nr 11–15 ze szprotów nieświeżych tłustych podczas produkcji i składowania pod wpływem antyoksydantów.

Do rozdrobnionych nieświeżych, tłustych szprotów dodano oddzielnie zagęszczony ekstrakt z suszu pokrzywy, ekstrakt z siana łąkowego, zagęszczony ekstrakt z siana łąkowego albo dodano siana łąkowego, które po suszeniu oddzielono.



Ryc. 3. Zmiany stopnia zjełczenia oksydacyjnego tłuszczu w mączkach rybnych ze szprotów nieświeżych tłustych podczas produkcji i składowania pod wpływem antyoksydantów. 3 — mączka z nieświeżych szprotów (próba kontrolna), 12 — mączka z nieświeżych szprotów z dodatkiem zagęszczonego ekstraktu z suszu pokrzywy, 13 — mączka z nieświeżych szprotów z dodatkiem zagęszczonego ekstraktu z siana łąkowego, 14 — mączka z nieświeżych szprotów z dodatkiem ekstraktu z siana łąkowego, 15 — mączka z nieświeżych szprotów z dodatkiem siana łąkowego, po suszeniu mączki siano oddzielono

Mimo dużej ilości tłuszczu w surowcach, stanu nieświeżości tych surowców, ekstrakt z siana i ekstrakty zagęszczone z pokrzywy i z siana wykazały znaczny wpływ na hamowanie zjełczenia oksydacyjnego tłuszczu. Wpływ ten w widoczny sposób osłabiał się po przedłużonym okresie składowania powyżej trzech miesięcy — ryc. 3. Znamienny jest podczas warzenia spadek zjełczenia tlenowego tłuszczu występujący tym intensywniej im wyższy był wyjściowy poziom w surowcach. Spadek ten zaobserwowano we wszystkich mączkach, jednak najbardziej dynamiczny w tych mączkach, które pod wpływem dodanych antyutleniaczy utrzymywały podczas składowania najniższe poziomy zjełczenia. Po prasowaniu zaobserwowano gwałtowny wzrost liczby TBA. Prawdopodobnie, tłuszcz usunięty przez prasowanie stanowił frakcję tłuszczu wolnego, niezjełczanego. Spadek liczby TBA podczas suszenia w niektórych mączkach usiłuje sugerować powstawanie z produktów utlenienia dalszych pochodnych, które przestają już być odpowiedzialne za

barwną reakcję TBA. Powstające związki kompleksowe tłuszczowe i tłuszczowo-białkowe w procesach polimeryzacji są niestrawne i szkodliwe dla organizmów zwierzęcych (2, 5, 9, 12).

Dyfuzyjny wpływ siana łąkowego okazał się najbardziej efektywny. Po 190 dniowym okresie składowania, po dodaniu antyoksydantów, poziom zjelczenia obniżano o 21 do 30% dla wszystkich mączek tej grupy. Nie zaobserwowano wpływu sposobu zagęszczania ekstraktów na obniżenie ich zdolności antyoksydacyjnej. Ponieważ samo siano łąkowe najlepiej hamowało zjelczenie tłuszczu wydaje się, że można przygotować ekstrakty z roślin o bardziej efektywnym działaniu.

Podniesienie jakości mączek rybnych przez natychmiastowy przerób świeżych surowców jest powszechnie znanym faktem, lecz nie stale stosowanym. To samo lub w jeszcze większym stopniu dotyczy odtłuszczania mączek rybnych do zawartości poniżej 1% tłuszczu. Pełny efekt zabezpieczenia mączek przed wpływem utlenienia tłuszczów jest możliwy po zastosowaniu antyutleniaczy także pochodzenia roślinnego w postaci suszu, ekstraktów wodnych lub ekstraktów zagęszczonych. Dodawanie tych preparatów powinno mieć miejsce podczas produkcji mączek przed suszeniem a najefektywniej przed warzeniem, tak w warunkach produkcji na lądzie jak i na morzu. Stosowanie dodatków roślinnych w późniejszym okresie przy sporządzaniu mieszanek w mieszalnicach pasz nie spełnia w zupełności tego wymagania.

Mączki rybne odtłuszczone i stabilizowane antyoksydantami naturalnymi są dodatkami do pasz ekonomicznie efektywnymi, mogą one być składowane przez dłuższy okres czasu stanowiąc bazę rezerwową białka o podwyższonej wartości biologicznej i mogą być skarmiane przez cały okres tuczenia przed ubojem zwierząt hodowlanych, które w okresie tym nie mogą dostawać paszy uboższej w składniki pokarmowe. Odtłuszczone i stabilizowane mączki rybne są wysokobiałkowym komponentem mieszanek paszowych, które w znacznym stopniu wpływają na wydajność produkcyjną paszy, w znacznym stopniu ją oszczędzając co nie jest bez znaczenia dla krajowej gospodarki paszowej.

### Wnioski

1. Ekstrakty wodne z roślin wykazują działanie antyutleniające, w mączkach rybnych od 0,2 do 9-krotnie obniżają poziom zjelczenia w ciągu 7 miesięcznego okresu składowania.

2. Kwas izoaskorbinowy w mączkach rybnych jest efektywnym antyutleniaczem, 0,3 do 5-krotnie obniża poziom zjelczenia.

3. Mączki ze szprotów świeżych i chudych z antyutleniaczami naturalnymi są najbardziej trwałą paszą.

### Piśmiennictwo

1. Biely J., March B. E., Tarr H. L. A.: Poultry Sci. 34, 1274, 1955.
2. Castell C. H., Bishops D. M.: J. Fish. Res. Board Can. 26, 2299, 1969.
3. Dąbrowski T., Witas T.: Chem. Anal. 11, 51, 1966.
4. Ettirup E.: Nenighelten und neue Entwicklungsrichtungen in der Fischmehl und Fischmehl-anlagen-Industrie. Kobenhaven, 1965.
5. Lea C. H., Parr L. J., Carpenter K. J.: Br. J. Nutr. 12 (3), 297, 1958.
6. Luckey T. D., Moore P. R., Elvehjem C. A., Hart E. B.: Proc. Soc. exp. Biol. Med. 62, 307, 1946.
7. March B. E., Biely J.: Poult. Sci. 34, 39, 1955.
8. Mickelson O.: Vitas Horm. 14, 63, 1956.
9. Parkins E. G.: Fd Technol. 14 (10), 503, 1960.
10. Privett O. S., Quackenbush F. W.: J. Am. Oil Chem. Soc. 31 (7), 281, 1954.
11. Ramsey M. B., Watts B. M.: Fd. Technol. 17 (8), 102, 1963.
12. Sinnhuber R. O., Yu T. C.: Fd. Technol. 12 (1), 9, 1958.
13. Swift R. W.: Ann. N. Y. Acad. Sci. 56, 4, 1952.
14. Tarladgis B. G., Watts B. M., Younathan M. T., Duncan L. Jr.: J. Am. Oil Chem. Soc. 37 (1), 44, 1960.

Adres autora: dr inż. Tadeusz Witas, Szczecin, ul. Podłańska 3 m. 5.

### SUTHERLAND J. H., BATTY A. F.: Badania terenowe nad tolerancją owiec na rafoxanide. (Field tolerance of rafoxanide in sheep). Vet. Rec., 89 603-605, 1971 (23).

Badania przeprowadzono w 9 stadach owiec liczących łącznie 1462 sztuk, u których rozpoznano kliniczną lub subkliniczną fasciolozę. Rafoxanide stosowano w dawkach 5,0-7,0; 7,5-10,0; 10,5-12,5; 13,0-16,5 mg/kg wagi ciała od 1 do 4 krotnie. Śmiertelność w badanych stadach była bardzo niska ponieważ w okresie 2 tygodni po leczeniu notowano trzy upadki (jeden upadek w grupie leczonej). Po stosowaniu rafoxonidu nie stwierdzono żadnego działania ubocznego nawet w przypadku działania silnego stresu jaki stanowiło wypasanie na terenach górskich w przypadku dużych spadków temperatury i opadów śniegu. Również nie stwierdzano żadnych zaburzeń u leczonych owiec po szczepieniu wieloważną szczepionką przeciwko Clostridiom, podawaniu thiabendazole względnie siarczaniu miedzi. Leczenie prowadzono we wszystkich fazach cyklu hodowlanego (okres krycia, ciąża, wykoty). W grupie owiec leczonych poroniła jedna owca, w grupie kontrolnej 4. W leczonych stadach ponadto odsetek wykotów i ilość urodzonych jagniąt nie odbiegała od normy. Po stosowaniu rafoxanide w dawce 7,5-10,0 mg/kg wagi ciała ilość jaj motylicy w kale obniżyła się w sposób istotny. Z.

### PAPAGEORGIOU C., BEURLET J., RAVAUD M., DUMANTEIL C., ROGIER J., BEYLOT J. C., DECAESTEKER D., DERBUINEAU L.: Zakażenia układu oddechowego u prosiąt na terenie Francji. I. Wyniki badań klinicznych, hematologicznych i anatomopatologicznych i histologicznych. (Les infections pneumotropes du porc en France. I. Resultats d'une etude clinique, hematologique, anatomopathologique et histologique). Rec. Vet. Med. 147, 1199-1213, 1971 (11).

Zakażenia układu oddechowego świń są przyczyną ogromnych strat ekonomicznych we Francji. W niektórych rejonach Francji u około 50% świń poddanych ubojowi występują zmiany w płucach. Autorzy przedstawili wyniki badań klinicznych, hematologicznych, anatomopatologicznych i histologicznych występujących przy chorobach układu oddechowego świń. Schorzenia, które przebiegają chronicznie w formie enzootii wśród łagodnych objawów klinicznych cechują się zapaleniem oskrzelików, nieżytem pęcherzyków płucnych i zwłóknieniem tkanki płucnej. Zmiany anatomopatologiczne ograniczają się do płatów szczytowych i płatów sercowych, przy czym regularnie dochodzi do powiększenia regionalnych węzłów chłonnych. Ponadto u pewnej ilości sztuk dochodzi do zapalenia błon surowiczych. W większości przypadków występuje hiperleukocytoza polegająca na zwiększeniu ilości wielojądrowych neutrofilów i obniżeniu ilości limfocytów i monocytów. Z.