

Автор едр.

Б 14

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

БАЗИЛЕВСКИЙ Анатолий Семенович

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
КОНСЕРВАНТОВ КОРМОВОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Специальность 05.18.03 – технология хранения зерна
(элеваторно-складское хозяйство) и других сельско-
хозяйственных продуктов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса – 1977

Работа выполнена на кафедре органической химии Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В.Ломоносова.

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ: доктор химических наук, профессор Дудкин М.С., кандидат химических наук, доцент Скорнякова Н.С.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор технических наук, профессор Флауменбаум Б.Л., кандидат химических наук, доцент Макордей Ф.В.

ВЕДУЩЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ - Всесоюзный научно-исследовательский институт животноводства.

Защита состоится "30" сентября 1977 г. в 10⁰⁰ час. на заседании специализированного Совета КО 68.35.02 "Технология хранения зерна (элеваторно-складское хозяйство) и других сельскохозяйственных продуктов", Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В.Ломоносова, г. Одесса, 270039, ул. Свердлова, 112.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОТИПИ им. М.В.Ломоносова.

6 "августа" 1977 г.

Чайка И.К.

ОНАХТ

31.03.11

Получение



v012952

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Директивами XXV съезде КПСС по основным направлениям развития народного хозяйства СССР на 1976-1980 гг предусмотрено расширение использования химического консервирования кормов.

Этот метод сохранения питательных веществ для ряда кормов является наиболее совершенным (А.А.Зубрилин, Н.А.Шмененков, М.Т.Таранов, И.А.Дениленко, В.Ф.Песоцкий, К.А.Перевозина, А.И.Биртанен, Ватсон, Бернет, Л.Сирьяла и др.).

Представляет значительный интерес использование консервантов, являющихся одновременно и восполнителями азота в кормах. Применяемая для обогащения кормов азотом мочевины (С.Я.Зафрен, М.Ф.Томме, А.В.Модянов, Дж.Лусли, П.Бригль, Н.Кодовас и др.) не является консервантом, а используемые с той же целью соли аммония относятся к слабым консервантам. Кроме того, эти соединения неустойчивы и легко гидролизуются, образуя значительные количества аммиака, что сдерживает их применение в качестве кормовых добавок.

В поисках хороших консервантов растительных кормов испытано большое количество химических веществ и препаратов. Из них в настоящее время используют растворы минеральных и органических кислот, соли этих кислот, сернистый и углекислый газы. Кислотные консерванты, проявляющие высокое консервирующее действие, не обогащают корм азотом и часто отрицательно влияют на его вкусовые качества.

Поэтому представляет интерес получение веществ, совмещающих положительные свойства кислотных консервантов и источников кормового азота.

Актуальность настоящей работы определяется необходимостью совершенствовать процесс хранения кормов, а также - создать консерванты более высокого качества с одновременным восполнением существующего недостатка протеина в кормах.

Одесский технологический институт пищевой промышленности

Переучет 1984

V 012952

Цель работы: выяснение новых азотсодержащих химических консервантов, относящихся к ряду *N*-ацильных и *N*-гликозильных производных мочевины, и определение эффективности их применения при хранении сельскохозяйственного сырья.

Задачи исследования. В диссертационной работе решаются следующие задачи:

1. Получение ряда *N*-ацил- и *N*-гликозилмочевин, объединяющих свойства консервантов и восполнителей азота в кормах жвачных животных.

2. Изучение механизма и кинетики распада синтезированных соединений в условиях, близких к тем, в которых возможно их применение в качестве кормовых добавок.

3. Исследование в лабораторных и производственных условиях возможности использования новых соединений в качестве консервантов кормового растительного сырья (кукурузы).

4. Определение возможности применения производных мочевины для консервирования отходов пищевой промышленности (яблочных и виноградных выжимок).

Научная новизна диссертационной работы в том, что в ней впервые проведена характеристика консервирующего действия ряда *N*-ацильных и *N*-гликозильных производных мочевины. Для этого были синтезированы соответствующие соединения, изучен механизм и кинетика их гидролиза.

Практическая ценность работы заключается в том, что проведенные исследования позволяют рекомендовать два препарата - ацетил-мочевину и ОТИ-3 (смесь глюкозилмочевины и фосфата мочевины) - в качестве консервантов кормового растительного сырья, отходов пищевой промышленности и одновременно восполнителей недостатка азота в кормах для жвачных животных.

Апробация диссертационной работы

Основные положения работы докладывались на научных конференциях:

1. Всесоюзное совещание "Проблемы получения, выращивания и содержания молодняка крупного рогатого скота и совершенствование методов зоотехнологии" (г.Тверь, июнь 1974 г.).
2. Научная конференция "Молодые ученые города Одессы - сельскохозяйственному производству" (г.Одесса, май 1974 г.).
3. Республиканское совещание по химии, технологии производства и внедрению новых кормовых заменителей белка (г.Одесса, ноябрь 1973 г.).
4. Общегородская научно-техническая конференция по аналитической, неорганической и биорганической химии (г.Одесса, ИОИХ АН УССР, декабрь 1975 г.).
5. XXXIII, XXXIV и XXXV научные конференции Одесского технологического института пищевой промышленности им. М.В.Ломоносова (г.Одесса, 1972, 1974, 1976 гг.).

Структура и объем диссертационной работы

Работа состоит из Введения, четырех глав, Выводов, Приложения и библиографии. Библиография включает 243 наименований, из которых 77 иностранных. Работа содержит 126 страниц машинописного текста, 35 рисунков и 44 таблицы.

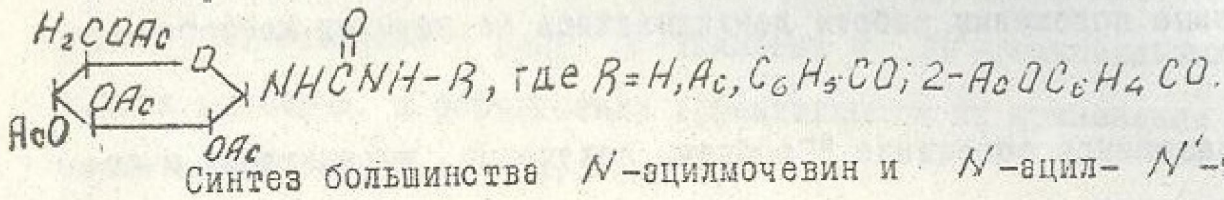
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ
ОБСУЖДЕНИЕ

I. Синтез некоторых ацильных и гликозильных производных мочевины

Синтезированы и проанализированы двенадцать N-ацилмочевин общей формулы $R-CO-NH-CO-NH_2$, где

$R = C_2H_5; C_3H_7; C_4H_9; C_5H_{11}; C_5H_7; C_6H_5; 2-OHC_6H_4; 2-AcOC_6H_4;$
 $4-AcOC_6H_4; 3,4,5-(OH)_3C_6H_2; 3,4,5-(AcO)_3C_6H_2;$

и четыре производных *N*-гликозилмочевины общей формулы



Синтез большинства *N*-ацилмочевин и *N*-ацил-*N'*-тетраацетил- β -D-гликозилмочевин проводили, действуя хлорангидридом изучаемой карбоновой кислоты на мочевину или *N*-тетраацетил- β -D-глюкозилмочевину.

Хлорангидриды карбоновых кислот синтезировали по методу Ман-Мастера, обрабатывая кислоту тионилхлоридом.

Чистоту синтезированных веществ контролировали методом нисходящей бумажной хроматографии, по данным элементарного анализа и другим показателям - плотности, температуре кипения и плавления.

Данные анализа и ИК-спектры подтвердили строение полученных веществ. Из них: 1) *N*-капроилмочевина, 2) *N*-2-ацетоксибензоилмочевина, 3) *N*-4-ацетоксибензоилмочевина, 4) *N*-галлилмочевина, 5) *N*-3,4,5-триацетоксибензоилмочевина и 6) *N*-(2-ацетоксибензоил)-*N'*-тетраацетил- β -D-глюкозилмочевина - получены и описаны впервые.

2. Исследование распада *N*-ацилмочевин и *N*-гликозилмочевин в водной среде

Биологическая активность вещества, характер его влияния на микроорганизмы и его консервирующая способность зависят от строения молекул этого вещества, а также от изменений, происходящих с ним в среде, в которой он используется. Поэтому мы изучали изменения веществ в водной среде с различным рН и при различных температурах. Для этих исследований отобрали уреиды, растворимость которых обеспечивает возможность практического их применения: *N*-ацетилмочевину, *N*-пропионилмочевину, *N*-бутирилмочевину, *N*-бензоилмочевину, *N*- β -D-глюкозилмочевину и *N*-ацетил-*N'*-тетраацетил- β -D-глюкозилмочевину. Начальная концентрация этих соединений: $C_0 = 0,01-0,1$ М, интервал температур $60 + 90^\circ\text{C}$. Это минимальные температуры, при ко-

торых в сравнительно короткий срок можно изучить кинетику реакций гидролиза указанных соединений. В качестве модельных сред использовались: дистиллированную воду (рН₀ 6,2), 0,1 и молочную кислоту (рН₀ 2,3) и 0,1 и серную кислоту (рН₀ 1,3). Такие рН среды характерны для готовых к применению растворов кормовых добавок и для кормов, в которые их добавляют.

Хроматографический анализ гидролизатов в различные моменты проведения реакции позволил установить, что распад ацилмочевин необратим и происходит по схеме:



В результате диссоциации образовавшихся соединений увеличивается количество ионов и резко возрастает электропроводность раствора (рис. I).

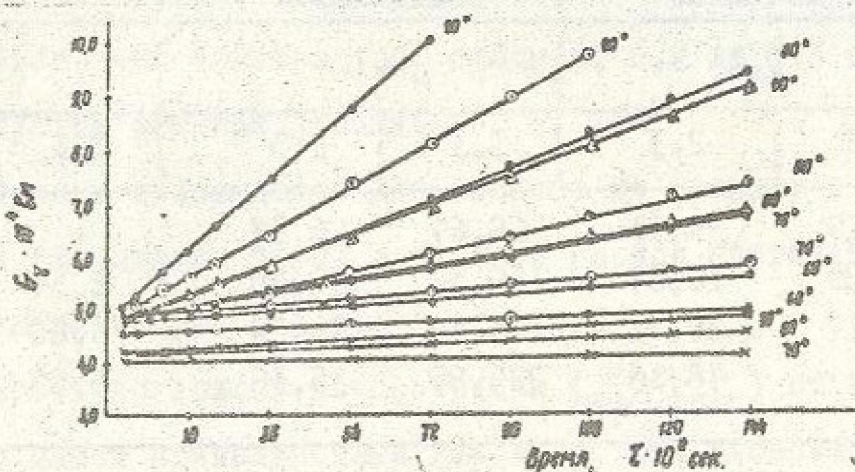


Рис. I. Зависимость электропроводности ($G \cdot 10^4$ См) водных растворов *N*-ацилмочевин от времени проведения реакции гидролиза и температуры, $C_0 = 0,01$ М

— • — ацетилмочевина, — ○ — пропионилмочевина
— Δ — бутирилмочевина, — x — бензоилмочевина

Поэтому при рН₀ 6,2 кинетику распада ацилмочевин изучали кондуктометрическим методом. Доказано, что реакции гидролиза всех изученных ацилмочевин при рН₀ 6,2 имеют первый порядок по исходному веществу.

Рассчитанные значения эффективных констант скорости первого порядка (K_I) приведены в табл. I.

Таблица I

Средние значения эффективных констант скорости ($K_1 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$) реакций гидролиза мочевины и ацилмочевин

		Мочевина	Ацетил-мочевина	Пропионил-мочевина	Бутирил-мочевина	Бензоил-мочевина	
		$\text{pH}_0 \text{ 6,2}$					
C_0 моль/л		0,1	0,1	0,01	0,1	0,01	0,01
$^{\circ}\text{C}$	50	0,236	-	-	-	-	-
	60	0,444	0,0430	0,0448	0,0272	0,0287	-
	70	0,819	0,0903	0,0952	0,0640	0,0676	0,0098
	80	-	0,194	0,206	0,143	0,160	0,131
	90	-	0,415	0,424	0,297	0,325	0,277

		Ацетил-мочевина		Пропионил-мочевина		Бензоил-мочевина	
C_0 моль/л		0,1		0,1		0,01	
pH_0		1,3	2,3	1,3	2,3	1,3	2,3
$^{\circ}\text{C}$	60	85,19	9,33	68,67	5,57	-	-
	70	134,89	16,64	110,30	10,48	2,34	2,55
	80	207,17	28,72	175,42	19,29	3,80	1,00
	90	-	48,36	275,85	35,38	6,07	1,80

Энергию активации (E кДж/моль) находили графическим и расчетным методами. Все расчеты проводили на ЭВМ М 220 М в "Алголе".

Энергии активации (E) реакций гидролиза мочевины, ацетилмочевин и пропионилмочевин при $\text{pH}_0 \text{ 6,2}$ и $C_0 = 0,1 \text{ М}$ равны соответственно 57,4; 76,0; 80,2 кДж/моль, а для ацетилмочевин, пропионилмочевин, бутирилмочевин при $\text{pH}_0 \text{ 6,2}$ и $C_0 = 0,01 \text{ М}$ E равно соответственно 74,8; 81,0; 79,9; 79,4 кДж/моль.

Статистическая обработка результатов показала достоверность полученных значений K_1 и E .

Изменение начальной концентрации ацилмочевин в 10 раз незначи-

тельно влияет на скорость их распада и энергию активации процесса. Константа скорости гидролиза мочевины значительно больше соответствующей величины для уреидов. Следовательно, суммарная скорость процесса определяется скоростью их распада на мочевины и кислоты.

С увеличением длины алкильного радикала возрастает электронодонорное индукционное влияние по связи $R \rightarrow C=O$, снижается δ^+ заряд на карбонильном атоме углерода, и поэтому уменьшается скорость гидролиза ацилмочевин.

Сопоставление всех полученных данных указывает на S_N2 механизм протекания этого процесса.

В кислой среде скорость реакции гидролиза изучали методом потенциометрического титрования карбоновой кислоты, образующейся при распаде N -ацилмочевин. Хроматографический анализ кислотных гидролизатов показал, что снижение pH_0 среды от 6,2 до 1,3 не изменяет состава продуктов распада уреидов.

Кинетические зависимости для каждого из уреидов в начальный период времени (до одного часа) и за весь период протекания реакции подобны показанным на рис. 2 и 3.

Зависимость логарифма концентрации ($\lg C_{ост}$) от времени для всех уреидов имеет прямолинейный характер, что указывает на I-ый порядок этой реакции.

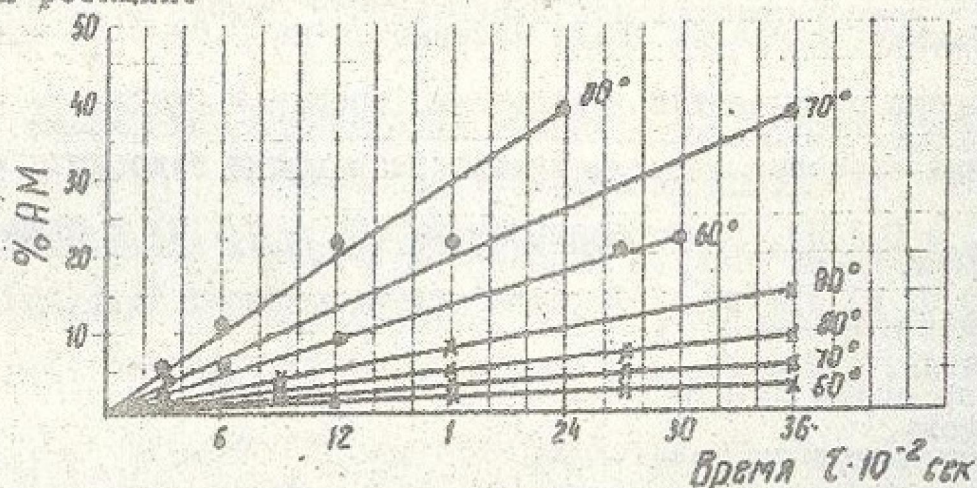


Рис. 2. Зависимость количества распавшейся ацетилмочевины (% АМ) от времени в начальный период проведения реакции.

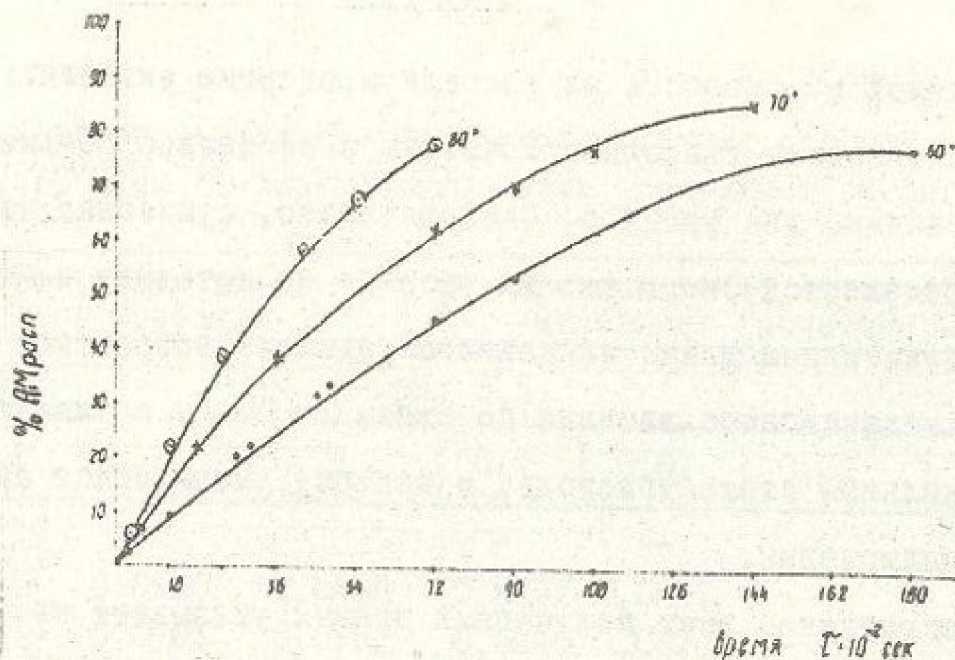


Рис.3. Кинетика распада ацетилмочевины (AM %) в 0,1 и серной кислоте за весь период проведения реакции.

Расчеты K_I и статистическую обработку результатов также проводили при помощи ЭВМ М 220 М.

При длительном проведении реакций гидролиза уреидов происходит подщелачивание среды вследствие того, что карбонат аммония, образующийся при распаде мочевины, взаимодействует с серной и молочной кислотами, а углекислый газ удаляется из реакционной смеси. Величина рН быстрее возрастает при высоких температурах проведения реакции. Скорость гидролиза ацилмочевин в значительной мере зависит от рН среды, поэтому средние значения K_I и E рассчитывали для начального периода реакции, когда рН среды изменяется на 0,02-0,03 единицы и процесс хорошо описывается уравнением Аррениуса (табл. I).

Средние значения энергии активации реакции гидролиза ацетилмочевины ($C_0 = 0,1 \text{ M}$), пропионилмочевины ($C_0 = 0,1 \text{ M}$) и бензоилмочевины ($C_0 = 0,01 \text{ M}$) при рН₀ 1,3 равны соответственно 43,5; 46,8; 49,3 кДж/моль, а при рН₀ 2,3 они равны соответственно 55,2; 61,4; 61,9 кДж/моль.

Хроматографический анализ кислотных гидролизатов *N*-глюкозид-

мочевины показал, что реакция происходит с образованием глюкозы и мочевины.

Кинетику этого процесса изучали по количеству глюкозы, образующейся за определенный интервал времени. Реакция гидролитического распада глюкозилмочевины необратима. Прямолинейный характер полулогарифмической кинетической кривой свидетельствует о I-ом порядке этой реакции по исходному соединению. Поэтому возможно было рассчитать эффективные константы скорости K_I реакции гидролиза глюкозилмочевины. Средние значения $K_I \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}$ при 70° , 80° и 90°C соответственно равны 11,80; 36,25 и 97,00. Энергия активации этого процесса равна 109,1 кДж/моль.

Полученные данные о механизме и кинетике распада уреидов позволили предсказать поведение этих соединений при их применении в качестве кормовых добавок к силосуемому растительному сырью.

Постепенное поступление мочевины в силос при распаде уреидов предотвратит резкое подщелачивание его и развитие гнилостной микрофлоры.

Балансированный процесс "введения" мочевины в силос и превращение ее в легкоусвояемые азотистые соединения позволит получить питательный, высококачественный корм.

Образующиеся при распаде уреидов карбоновые кислоты, уксусная, пропионовая, бензойная - безвредные консерванты корма.

3. Влияние производных мочевины на процесс хранения кормового растительного сырья

Сравнительное изучение влияния на процесс силосования некоторых синтезированных *N*-ацилмочевин, *N*-*D*-глюкозилмочевины, препаратов ОТИ-3 и ОТИ-2,3 предпринято с целью установить, какое из перечисленных азотистых соединений обладает свойствами консерванта и наиболее благоприятно влияет на сохранность питательных веществ корма и его

органолептические показатели.

Эти исследования проводили в лабораторных и производственных условиях в двукратной повторности (в течение двух лет).

В лабораторных условиях исследовали динамику изменения важнейших показателей качества кукурузного силоса - кислотность (рН), количество водорастворимых сахаров (ВРС), соотношение форм азота: общего, белкового, аминного, амидного и аммиачного. Качество готового силоса оценивали по схемам А.М.Михина, А.А.Зубрилина и по соотношению молочной, уксусной и масляной кислот. При силосовании в зеленую массу вводили изучаемые добавки в количестве, содержащем 0,28% азота (от веса растительного сырья).

Известно, что созревание силоса проходит через несколько фаз, каждая из которых характеризуется определенным значением рН среды. Следовательно, скорость изменения рН силоса характеризует скорость его созревания.

Сопоставление влияния изучаемых добавок на динамику изменения рН силоса (рис.4) и содержание в нем водорастворимых сахаров (ВРС) (рис.5) показывает, что препарат ОТИ-3 и ацетилмочевина, быстро снижающие рН до оптимальной величины 4,2-4,0, лучше других добавок сохраняют ВРС корма. Мочевина в силосе гидролизует, повышает щелочную буферность массы и не способствует сохранению водорастворимых сахаров.

Относительное изменение количества некоторых питательных веществ в силосах с добавками по отношению к их содержанию в исходном сырье (табл.2) показывает, что препараты ОТИ и ацетилмочевина проявляют консервирующую активность, а мочевиная и бензоилмочевина ее не проявляют.

Во всех партиях силоса, содержащего консерванты, после 4-х месячного хранения наблюдалось значительное снижение общего количества микроорганизмов по сравнению с их количеством в исходном сырье.

Микрофлора силосов представлена в основном молочнокислыми микроорганизмами, выявленными при посеве на селективную среду. Гнилостные и маслянокислые бактерии в силосах отсутствуют.

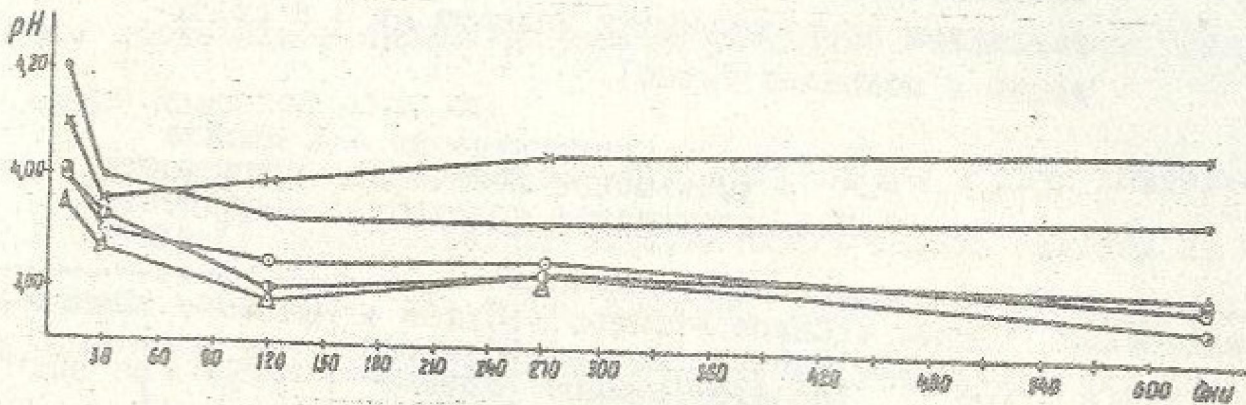


Рис. 4. Изменение pH силосов с различными добавками за весь период хранения

- • — силос без добавок
- x — силос, содержащий мочевины
- ⊙ — " " ацетилмочевину
- ⊗ — " " препарат ОТИ-1
- Δ — " " препарат ОТИ-3

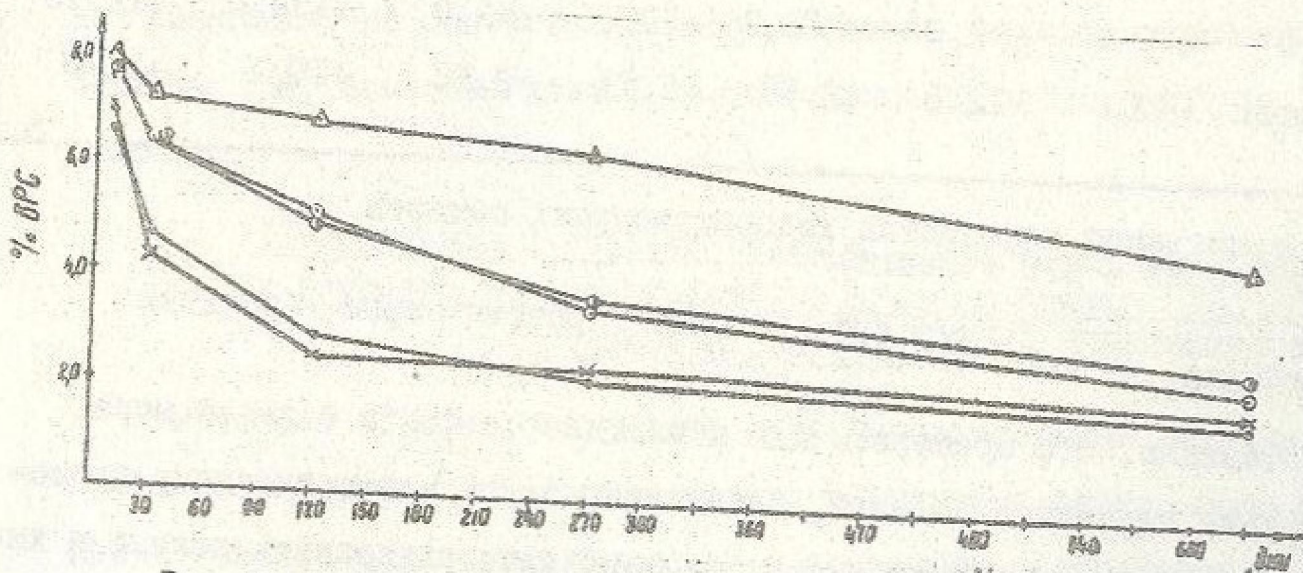


Рис. 5. Изменение количества водорастворимых сахаров (%ВРС) в силосах с различными добавками за весь период хранения.

- • — силос без добавок
- ⊙ — силос, содержащий ацетилмочевину
- ⊗ — " " препарат ОТИ-1
- Δ — " " препарат ОТИ-3
- x — " " мочевины

Таблица 2

Относительное изменение количества питательных веществ зеленой массы после силосования с добавлением азотсодержащих веществ (в % к содержанию в исходном сырье).

Срок хранения - 4 месяца
 "- " - уменьшение количества компонента
 "+ " - увеличение количества компонента

Показатели	Силос б/д	Силос + мочеви- на	Силос + ацетил- мочеви- на	Силос + пропио- нилмо- чевина	Силос + бензой- мочеви- на	Силос + ОТИ-3	Силос + ОТИ-2,3
Л Г П	-12,0	-12,5	-10,7	-10,4	-11,6	-10,7	-11,6
В Р С	-80,5	-73,6	-56,7	-74,8	-74,8	-52,9 ^х	-60,5 ^х
Азот общ.	-13,37	-7,80 ^{хх}	-4,84 ^{хх}	-4,84 ^{хх}	-12,26 ^{хх}	-3,26 ^{хх}	-4,10 ^{хх}
Азот белковый	-35,7	-32,9	-24,2	-26,7	-35,4	-16,2	-26,5
Азот аминный	+77,0	+92,0	+176,2	+107,6	+92,0	+138,0	+123,0
β -каротин	-12,8	-12,8	+2,58	+5,13	-2,58	+10,2	+7,70

х) От суммарного количества водорастворимых сахаров (ВРС сырья + ВРС добавки)

хх) От суммарного количества протеина (протеин сырья + протеин добавки).

Очевидно, что препараты ОТИ и ацетилмочевина в большей мере, чем другие изученные добавки, благоприятствуют молочнокислому брожению. Это находится в соответствии с высокими органолептическими и химическими показателями силосов, заложенных с препаратами ОТИ и ацетилмочевиной.

Механизм действия этих препаратов, легко отщепляющих кислоту, заключается, вероятно, в том, что быстрое снижение рН среды угнетает рост нежелательной микрофлоры. Вследствие этого корм консервируется.

4. Консервирование отходов пищевой промышленности

Консервирующее действие ацетилмочевины и технической глюкозилмочевины (препарат ОТИ) на сохранение яблочных и виноградных выжимок проверяли в производственных условиях в винсовхозе "Хаджибейский" Одесской области.

Всего было заложено 10 вариантов опытов в двух повторностях. В первые 11 дней проводили биохимический анализ силосов по показателям: влажность, рН, общий протеин, белок и микробиологический анализ на содержание гнилостных и молочнокислых бактерий. После 2-х месяцев хранения провели органолептический анализ по схеме Мишустина. Наилучшим из всех был силос, в который при закладке добавили препарат ОТИ. В этом силосе количество молочнокислых бактерий возросло в 5-6 раз, а гнилостных - уменьшилось почти в 20 раз.

Расчет экономической эффективности показал, что при замене 50% кукурузного силоса, применяемого для откорма сельскохозяйственных животных, на силос из яблочных выжимок, законсервированных препаратом ОТИ, можно на каждый израсходованный рубль получить 3 рубля прибыли.

5. Испытание препарата ОТИ-3 в производственных условиях в качестве нового кислотного азотсодержащего консерванта кормового растительного сырья

Препарат ОТИ-3 - безвредный и высокопитательный восполнитель протеина в рационах молодняка крупного рогатого скота. Этот препарат в течение ряда лет производят и применяют в откормочных хозяйствах МССР. Он прошел производственную проверку и положительно себя зарекомендовал во многих хозяйствах УССР, РСФСР, МССР. Эти данные, а также полученные нами положительные результаты от применения препарата ОТИ-3 для консервирования кукурузы в лабораторных условиях позволили начать внедрение этого препарата для обогащения азотом и консервирования силоса в производственных условиях.

В колхозе "Маяк" Белгород-Днестровского района Одесской области в течение двух лет при силосовании зеленой массы в нее добавляли 50%-ный раствор препарата ОТИ-3. Общее количество добавляемого препарата составляло 4% от веса зеленой массы.

Анализ полученных силосов показал, что применение препарата ОТИ-3 при силосовании уменьшает потери "сырого" протеина на 11,0%, белке - на 20,7%, водорастворимых сахаров - на 49,4% по сравнению с контролем.

Высокое качество опытных партий силоса, заложенных с препаратом ОТИ-3, позволило провести производственный опыт по исследованию влияния такого силоса на прирост веса молодняка КРС.

Для этого эксперимента отобрали 40 животных красной степной породы и сформировали из них по принципу аналогов две группы: опытную в 20 голов и контрольную в 20 голов. Опытная группа получала силос с препаратом ОТИ-3, а контрольная - силос, заложенный без добавок. Силос с препаратом ОТИ-3 не начали скормливать сразу с полной дозы и давали на протяжении всего эксперимента, т.е. 58 дней.

Контрольные взвешивания показали, что животные опытной группы прибавляли в весе быстрее животных контрольной группы.

Расчет экономической эффективности применения препарата ОТИ-3 для консервирования кормов

Этот расчет, проведенный по данным колхоза "Маяк", показал, что применение одной тонны препарата ОТИ-3 для обогащения азотом и консервирования кормового растительного сырья обеспечивает прибыль в 562 руб., что составляет 3,72 рубля прибыли на каждый вложенный рубль.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

I. В качестве небелковых веществ, содержащих усвояемый азотными

животными азот и обладающих одновременно консервирующими свойствами, можно применять некоторые *N*-ацилмочевины и препараты *N*-гликозилмочевин.

2. С целью выявления новых консервирующих препаратов синтезировано двенадцать *N*-ацилмочевин и четыре *N*-гликозилмочевины. В том числе пять различных *N*-ацилмочевин и *N*-(2-ацетоксибензоил)-*N'*-тетраацетил- β -D-гликозилмочевина синтезированы и описаны впервые.

3. Доказано, что из числа полученных соединений препарат ОТМ-3 и ацетилмочевина обладают наилучшим консервирующим действием на кормовое растительное сырье.

4. Синтез *N*-бутирил-, *N*-пентаноил- и *N*-капроилмочевин в две стадии с использованием в качестве хлорирующего агента тионилхлорида обеспечивает более высокий выход чистого продукта, чем проведение синтеза этих веществ в одну стадию с использованием трихлорокси фосфора.

5. Доказано, что в водных растворах с pH_0 от 6,2 до 1,3, моделирующих условия приготовления и применения азотсодержащих кормовых добавок, изученные ацилмочевины и гликозилмочевины распадаются на мочевины и соответствующую кислоту (или глюкозу). Эта реакция протекает по S_N2 механизму, необратима и имеет (псевдо)-первый порядок по исходному веществу.

6. Рассчитанные эффективные константы скорости и энергии активации этих реакций указывают на то, что скорость реакции гидролиза уреидов возрастает с увеличением температуры проведения процесса. Увеличение длины и объема заместителя при *NH*-группе мочевины снижает скорость гидролиза этого соединения, что свидетельствует о преобладающем влиянии стерического фактора на ход процесса. По уменьшению скорости гидролиза мочевины и изученные уреиды можно расположить в ряд: мочевины > ацетил- > пропионил- > бутирил- > гликозил- >

с.с. 12952 v 012952

бензоилмочевина.

7. Установлено, что синтезированные техническая глюкозилмочевина (препараты ОТИ) и некоторые ацилмочевины при применении в качестве кормовых добавок к силосуемому растительному сырью способствуют быстрому подкислению сырья, обогащают его азотом, благоприятствуют молочнокислому брожению и угнетают рост нежелательных микроорганизмов.

8. В лабораторных условиях препарат ОТИ-3, содержащий глюкозилмочевину и фосфат мочевины, снижает потери "сырого" протеина на 7,9-10,1%, белка - на 19,5%, водорастворимых сахаров - на 27,6%, а ацетилмочевина - на 8,5%; 11,5% и 23,8% соответственно, по сравнению с потерями этих питательных веществ в силосе без добавок.

9. В производственных условиях силосования добавление 4% препарата ОТИ-3 позволяет снизить потери "сырого" протеина до 7,4-11,0%, белка - до 10,5-20,7%, водорастворимых сахаров - до 49,4-65,5%, в зависимости от качества сырья и условий силосования.

Силос, законсервированный с препаратом ОТИ-3, безвреден для молодняка крупного рогатого скота, хорошо поедается животными без специального приучения к нему и увеличивает прирост веса животных.

10. Доказано, что применение ОТИ-3 для консервирования кормового растительного сырья экономически выгодно.

11. Установлено, что препарат ОТИ-3 можно применять для консервирования отходов пищевого производства - яблочных и виноградных выжимок - с целью получения кормов, обогащенных азотом.

12. На основании накопленных в течение ряда лет данных о свойствах ацилмочевин и глюкозилмочевин можно рекомендовать дальнейшее исследование препарата ОТИ-3 и ацетилмочевины в качестве азотсодержащих кормовых добавок, обладающих пролонгированным консервирующим действием, с целью их широкого использования в сельском хозяйстве.

По теме диссертации, в соавторстве, опубликованы следующие работы:

1. Применение производных мочевины при силосовании кукурузы, "Кукуруза", 1975, 9, 25-27.
2. Влияние производных мочевины на химический состав кукурузного силоса, "Химия в сельском хозяйстве", 1975, № 4, 58-60.
3. Консервант кукурузного силоса, "Животноводство Украины", 1975, 6, 40 (укр.).
4. Применение новых производных мочевины для консервирования кукурузы. Реферативная информация о законченных научно-исследовательских работах в вузах УССР, 1975, вып. 10, 64-65.
5. Использование новых консервантов при хранении отходов пищевой промышленности. "Известия вузов. Пищевая технология", 1976, I, 30-34.
6. Использование новых производных мочевины при силосовании кукурузы. Тезисы совещания "Проблемы получения, выращивания и содержания молодняка крупного рогатого скота и совершенствование методов зоотехнологии", Тарту, июнь 1974 г.
7. Исследование реакции распада N -ацилмочевин. Украинский химический журнал. 1976, № 8, 835-839.
8. Влияние некоторых производных сорбиновой кислоты на микроскопические грибы. Микробиологический журнал, 1969, 31, вып. 3, 255-258 (укр.).

БР 07811 Подп. к печати 12.07.77 г. формат 60 x 84 I/16
Объем I п.л. Заказ № 2411 Тираж 130 экз.
Гортинография Одесского облполиграфиздата
Ленина, 49