

饲料添加剂甜菜碱盐酸盐行业标准急需修订之我见

李俊玲 张 玮 宫玲玲

山东省饲料质量检验所, 山东济南 250022

饲料添加剂甜菜碱盐酸盐作为甲基供体在动物体内起到了很大的作用, 在饲料生产和畜禽养殖中得以广泛应用。饲料添加剂甜菜碱盐酸盐现行有效的标准为 NY399-2000, 该标准发布实施已有 14 a, 在发布实施的前几年时间里, 在产品质量控制、行业市场规范等方面起到了重要的作用。但伴随着新的饲料法律法规的出台、生产工艺的改进、检测技术的提高, 该标准的部分内容, 尤其是安全指标的设置、主含量测定方法等, 已经不能满足质量控制的要求, 急需完善和修订。

1 安全指标设置应加强

NY399-2000 中安全指标仅有重金属 (以 Pb 计, ≤ 10 mg/kg) 和砷 (≤ 2 mg/kg), 但是近几年实施颁布的标准, 一是在安全指标的设置上参数有所增加, 二是在技术指标上控制更加严格。表 1 列出了 2010 年实施的 8 个饲料添加剂标准, 其生产工艺有化学合成、植物提取、生物发酵等。

从表 1 可以看出, 安全指标除铅、砷外, 还增加了镉、总铬和汞这些危害畜禽和人体健康安全的技术参数, 另外, 在具体指标的设置上, 也有逐步降低

的趋势, 如砷和铅最低都是 1 mg/kg。

鉴于近几年饲料添加剂标准对安全指标的控制加强, 同时考虑饲料添加剂甜菜碱盐酸盐的生产原料和生产工艺, 加强对汞、镉及三甲胺的控制非常有必要。甜菜碱盐酸盐是以氯乙酸钠与三甲胺为原料合成甜菜碱水剂后, 经与盐酸进一步反应, 再经结晶、干燥后制得的, 所以参照饲料添加剂氯化胆碱加强对三甲胺的控制很有必要。另外, 氯乙酸钠、三甲胺和盐酸均为化工原料, 参照硫酸锌、富马酸亚铁等化学合成的饲料添加剂, 增加汞、镉作为安全性指标加以控制非常重要。

2 增加离子色谱方法为仲裁法测定主含量是当务之急

NY399-2000 中主含量测定采用高氯酸滴定方法, 该方法的缺点是如果样品中具有碱性基团的化合物 (如胺类、氨基酸类、含氮杂环化合物、某些有机碱的盐及弱酸盐、钠离子等), 都会影响滴定结果的准确性。对于甜菜碱盐酸盐含量高且纯的产品, 本方法能很好的进行定量检测, 但是对于有意造假产品, 该方法却不能正确定量, 甚至检测的数据远高于 100%, 检测结果

表 1 2010 年颁布的饲料添加剂标准安全指标设置一览表

饲料添加剂名称	4',7-二羟基异黄酮	糖萜素	色氨酸	硫酸锌	没食子酸丙酯	亚硫酸氢烟酰胺甲萘醌	富马酸亚铁	丁酸钠
标准编号	GB/T251 74-2010	GB/T252 47-2010	GB/T257 35-2010	GB/T258 65-2010	GB/T264 41-2010	GB/T264 42-2010	GB/T279 83-2010	GB/T279 84-2010
铅	≤ 2	≤ 5	≤ 5	≤ 10	≤ 1	≤ 20	≤ 10	
砷	≤ 1	≤ 3.0	≤ 2	≤ 5	≤ 3	≤ 2	≤ 5	≤ 2
镉		≤ 1.0	≤ 2	≤ 10			≤ 10	
总铬						≤ 120	≤ 200	
汞		≤ 0.1	≤ 0.1					

收稿日期: 2014-04-23

李俊玲, 1968 年生, 女, 博士, 研究员。

与真实含量严重不吻合。一些不法生产企业利用检测方法的漏洞疯狂造假。相反,利用离子色谱方法却能很好的对甜菜碱盐酸盐进行定量定性检测。饲料中测定甜菜碱的离子色谱法(GB/T23710-2009)适用于配合饲料、浓缩饲料、预混合饲料、饲料添加剂甜菜碱(或其盐酸盐)和混合型饲料添加剂甜菜碱(或其盐酸盐)含量的测定,方法简单快捷,饲料添加剂甜菜碱盐酸盐只需用水溶解,并适当稀释后,即可上离子色谱仪进行测定。该方法一是能利用甜菜碱的出峰时间进行定性;二是能避免其他物质的干扰,可以准确定量;三是前处理简单快速,易于掌握。所以近几年在饲料添加剂甜菜碱盐酸盐生产企业以及饲料生产企业被广泛利用,尤其是饲料质检部门运用此法能准确地检测甜菜碱盐酸盐的真实含量,为饲料管理部门和生产企业提供市场的真实情况和信息,很好地打击了掺假、造假,净化了市场,更是为市场监管提供了有力保障。

但由于离子色谱存在价格较高、维护成本较高、检测误差比高氯酸滴定法高等缺点,故在饲料企业不易普及。在检测甜菜碱时,如确定为纯品的甜菜碱,可选择高氯酸非水滴定法,也可根据实验室条件和测定要求选择适当的方法,从而有效确保甜菜碱及其制剂的质量。

鉴于离子色谱采购价格较高、对仪器操作人员要求较高、运行成本较高等诸多缺点,为了减少企业成本,利用氢氧化钠作为标准滴定溶液的酸碱滴定方法也是可取的。表 2 是氢氧化钠酸碱滴定方法与离子色谱法检测结果的比较。

表 2 氢氧化钠酸碱滴定方法与离子色谱方法的检测结果对比 %

方法名称	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
氢氧化钠酸碱滴定方法	99.5	98.9	98.6	98.6	99.3	99.1
离子色谱方法	99.7	99.1	98.8	98.7	99.5	99.2
误差	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1

氢氧化钠酸碱滴定法具体操作步骤如下:称取约 0.3 g 试样(精确至 0.000 2 g),置于 250 mL 三角瓶中,加乙醇溶液 30 mL 溶解后,加氯仿 5 mL 和酚酞指示液 3 滴,然后用 0.1 mol/L 氢氧化钠标准滴定溶液滴定溶液呈粉红色为终点;同时做空白对照。

以质量百分数表示的甜菜碱盐酸盐含量(X_1)通过以下公式计算:

$$X_1(\%) = \frac{c(V - V_0) \times 0.15361}{m} \times 100$$

式中:

C ——氢氧化钠标准滴定溶液的摩尔浓度(mol/L);

V ——滴定试验溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积(mL);

V_0 ——滴定空白试验溶液消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积(mL);

m ——试样的质量(g);

0.153 61——与 1.00 mL 氢氧化钠标准滴定溶液 [$c(\text{NaOH})=1.000\text{mol/L}$] 相当的以克表示的甜菜碱盐酸盐的质量。

该方法相对于高氯酸标准溶液滴定方法有诸多优点:一是氢氧化钠标准滴定溶液易于配制和标定,而且是实验室常用标准溶液;但是高氯酸标准溶液使用冰乙酸为溶剂配制,16 °C 以下冰乙酸结冰,这对环境温度有要求,而且由于冰乙酸的气味特殊,必须于通风橱中操作。二是氢氧化钠标准滴定溶液滴定指示剂是酚酞,终点是由无色突变为粉红色,反应灵敏,易于观察;而高氯酸标准溶液滴定指示剂是结晶紫,终点是绿色,是由紫色、蓝色、蓝绿色再到绿色的一个渐变过程,不易观察,尤其对于没有经验的检验员更是考验。三是氢氧化钠标准滴定溶液方法所用试剂简单、成本低;而高氯酸标准溶液滴定方法所用试剂较贵,检测成本高。四是氢氧化钠标准滴定方法与离子色谱方法检测结果一致,不受其他离子干扰,结果准确;而高氯酸标准溶液滴定方法不利于鉴别掺假、易受到干扰。所以把氢氧化钠标准滴定方法作为饲料添加剂甜菜碱盐酸盐主含量测定的第二法,是对离子色谱法(仲裁法)的较好补充。

3 小 结

如果能够尽快修订 NY399-2000,既能在技术指标的设置上进行严格的控制,又能在检测方法上进行适当把控,从而有效地阻断饲料添加剂甜菜碱盐酸盐制假、贩假的源头,为确保安全、有序的饲料工业环境保驾护航。

参 考 文 献

- [1] 周历岚.甜菜碱的产品分类及测定方法[J].饲料广角,2010(05): 51-53.
- [2] 中国标准出版社.饲料工业标准汇编[M].4 版,北京:中国标准出版社,2014.