

氯化胆碱产品质量鉴定及掺假快速识别技术

张丽英 陈大为 周英欣 李 恒 隋连敏 谷 乐

摘 要 通过感官鉴别、物理检验、显微镜检测、化学分析、近红外光谱分析、原子吸收和质谱分析等技术手段,对氯化胆碱产品的感官性状、提取液颜色、显微特征、近红外光谱、游离氮与质量和掺假间的相关性进行了系统的研究,初步建立了从多层面快速、准确掺假识别和产品质量鉴定的实用技术。

关键词 氯化胆碱 质量鉴定 掺假识别

中图分类号 S816.7

如何快速有效识别氯化胆碱产品的掺假,客观评价其质量,杜绝掺假和含量不足的氯化胆碱产品进厂,对饲料企业和养殖场来说具有重要意义。近年来,国内从事饲料质量鉴别的专家和一线从事饲料化验分析的技术人员,花费了大量的精力,开展了许多研究工作和比较试验。在即将出台的化工部饲料添加剂氯化胆碱产品标准中,由国家饲料检测中心的常碧影研究员等研究建立的雷氏盐重量法和离子色谱法已被采纳基层企业实验室目前多选用非水滴定、银量法、定氮法、四苯硼钠重量法和雷氏盐重量法等中2种以上的方法同时进行测定,以期准确评价氯化胆碱的产品质量,但在实际工作中仍面临着一些困惑。

目前,对胆碱质量鉴定和掺假识别主要把重心放在含量测定方法的选用上。然而,我们在实际分析中发现氯化胆碱产品间的外观性状和物理特征等有很大的差别。因此,我们从本中心实验室近4年承检的大量氯化胆碱样品中选取了120个代表性样品,通过感官鉴别、物理检验、显微镜检、化学分析、近红外光谱扫描、原子吸收和质谱分析等技术手段,对感官性状、提取液颜色、显微特征、近红外光谱、游离氮含量与质量和掺假间的相关性进行了系统的研究,初步探讨建立了从多层面,快速准确识别掺假和产品质量鉴定的技术。

1 实验方法

1.1 感官性状

对105 烘干2h后的氯化胆碱样品进行观察,观

察的内容主要包括颜色、吸湿性、手感和流散性等4个方面。

1.1.1 吸湿性测定

取少量样品撒在玻璃培养皿中,5min后观察是否出现粘附,如果粘附认为吸湿性强。

1.1.2 手感

发涩还是发卤。

1.1.3 流散性

检测样品易于流动还是不易于流动。具体做法:将约50g样品放于白方纸上,分别扯起对角,让样品从一侧流向对面,观察其流散性。

1.2 显微镜检特征

取少量样品于玻璃培养皿中,于可连续变倍体视显微镜下观察颜色、形态等。

1.3 提取液的观察

准确称取3g经105 条件下烘干2h并在干燥器中冷却的样品,置于100ml容量瓶中,加约70 的蒸馏水70ml,在磁力搅拌条件或超声条件下提取15min,用蒸馏水定容,然后将其用定量滤纸过滤于三角瓶中,准确移取滤液20ml于蛋白质消化管中,观察记录颜色。

1.4 氯化胆碱含量测定

1.4.1 雷氏盐沉淀重量法

选取的120个样品,全部严格按照新“雷氏盐沉淀重量法”进行氯化胆碱含量测定。对于加碱后浑浊和乌洛托品检验阳性样品,进行记录。

1.4.2 NIRS预测

用Foss 6500型NIRS,对固体样品和提取液分别进行光谱采集。

1.5 游离氮的含量

将观察完颜色盛有提取液的消化管,于定氮仪上直接加碱蒸馏定氮,并计算游离N含量。

1.6 元素分析

张丽英,中国农业大学,研究员,100094,北京圆明园西路2号。

陈大为、周英欣、李恒、隋连敏、谷乐,单位及通讯地址同第一作者。

收稿日期 2005-08-22

对于雷氏盐沉淀重量氯化胆碱含量不足 10%, 镜检有大量的白色颗粒或晶体, 提取液颜色呈亮黄色, 加碱后浑浊的样品, 用原子吸收法测定钠、钾和镁, 并用 EDTA 法测定钙。

1.7 质谱鉴别

选取雷氏盐沉淀重量氯化胆碱含量超过 50%, 提取液颜色呈亮黄色, 加碱后不浑浊的代表性样品, 用 LC-MS 做进一步鉴别。

2 实验结果

2.1 感官、物理和化学方法鉴定

本试验选用样品的感官特征、物理性状与氯化胆碱含量等实验结果汇总见表 1。提取液呈亮黄色、加碱浑浊的 9 个样品, 经测定, 钾或钠的含量很高, 钙含量则高达 3.97%~8.16%。所有样品乌洛托品检验为阴性。对于雷氏盐重量法测得的氯化胆碱含量超过 50%, 提取液呈亮黄色、加碱后不浑浊的样品, 用 LC-MS 进行鉴别的结果表明, 除了胆碱外, 没有其它掺假物。

表 1 样品感官性状、镜检特征和氯化胆碱含量

分类	胆碱含量 (%)	样品数量	感官性状				显微镜下特征	提取液	
			颜色	手感	吸湿性	流散性		颜色	加碱
1	>48	41	黄棕色	发卤	强	差	表面呈凹凸不平的透明松香色块状物, 吸湿后表面发亮。	淡黄色	不浑浊
2	>50	24	淡黄色	发卤	强	差	呈的透明松香色块状物, 吸湿后表面发亮。间或有薄片状透明物	亮黄色	不浑浊
3	40~48	26	褐色	发卤	强	差	呈的透明和黄褐色块状物, 吸湿后表面发亮。有少量白色颗粒或晶体	浅茶褐色	不浑浊
4	10~40	18	深褐色	发卤	强	差	清晰可见载体如玉米芯粉和稻壳粉的特征, 有大量的白色或淡黄色的颗粒或晶体	茶褐色	不浑浊
5	<10	11	淡黄色	发卤	强	差	清晰可见载体如玉米芯粉和稻壳粉的特征, 有大量的白色或淡黄色的颗粒或晶体	亮黄色	浑浊
6	<10	2	灰色或灰黄色	发涩	差	好	清晰可见载体如玉米芯粉和稻壳粉的特征, 有大量的白色或淡黄色的颗粒或晶体	无色	不浑浊

注: 1.胆碱含量为雷氏盐重量法测定结果;
2.样品总量为 120 个, 载体均为植物性载体;
3.感官性状为样品经 105℃ 条件下烘干 2h 后观察的;
4.提取液颜色为 3g 经 105℃ 条件下干燥 2h, 100ml 提取液的颜色;
5.游离 N 为样品提取液直接加碱蒸馏定氮的结果。

从表 1 可以看出, 氯化胆碱含量在 48%以上的产品一般具有以下特征: 暴露在空气中很易吸潮, 散落少量样品于玻璃培养皿上, 很快发生粘附; 显微镜下观察, 氯化胆碱几乎完全附着于稻壳粉、玉米粉等载体表面, 呈凹凸不平的不规则透明淡黄褐色团状, 吸潮后表面发亮, 且没有晶体或白色的颗粒等其它异物; 提取液呈浅黄色或亮黄色(主要与使用的载体种类有关), 且加碱不浑浊; 游离氮含量很低, 多数不超过 0.3%。

对于雷氏盐重量法测定的胆碱含量严重不足或根本没有胆碱存在的样品, 可分为以下两种情况: 掺有大量的无机胺盐如氯化胺等或存在大量三甲胺等; 掺有大量氯化钠或氯化钙等无机盐。对于掺有大量的无机胺盐或存在大量三甲胺等的样品, 烘干后颜色明显变深, 呈褐色或深褐色, 提取液颜色为茶褐色或浅茶褐色, 加碱不浑浊, 显微镜下有大量的白色

晶体或颗粒, 能见到部分载体的原形, 氯化胆碱含量测定结果多集中在 15%~25%之间, 游离氮含量很高, 在 1.66%~4.01%之间, 如果将这部分氮折算成氯化胆碱的含量, 再加上雷氏盐法测定的氯化胆碱含量, 二者之和往往超过 50%。

对于掺有大量氯化钠或氯化钙等无机盐类物质的氯化胆碱产品, 烘干后颜色变化不大, 多呈淡黄色, 提取液颜色为亮黄色, 但多数情况下提取液加碱浑浊, 显微镜下有大量的白色晶体或颗粒, 能见到载体的原形, 氯化胆碱含量不高, 同时游离氮含量也不高, 但含有大量的以氯化物形式存在的钙、钾等。

2.2 典型 NIRS图谱

样品空白和不同类型氯化胆碱样品的 NIRS图谱如图 1 至图 5 所示。从 NIRS图谱比较可以清楚看到, 氯化胆碱在波长 2 256、2 324、2 404、2 446、2 482nm 等附近有典型峰, 特别是 2 256nm 处, 合格的胆碱产

品的 $\log(1/R)$ 值应大约在 1.2。我们已经初步用透射和反射原理,分别建立了用提取液和固体样品定标预测方程,为氯化胆碱的快速准确定量测定提供了另外一条有效途径。

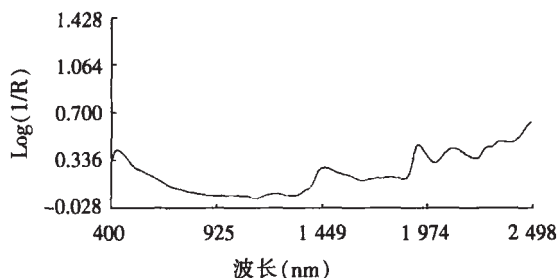


图1 玉米芯粉

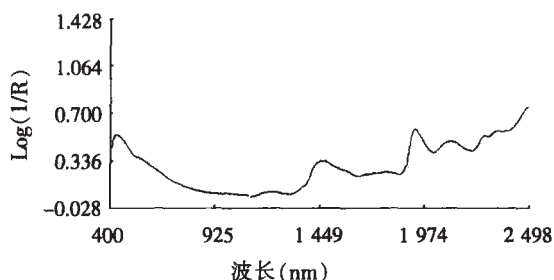


图2 稻壳粉

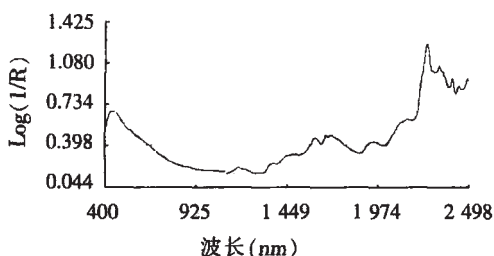


图3 外观呈黄褐色,提取液淡黄色,胆碱含量50%以上典型样品

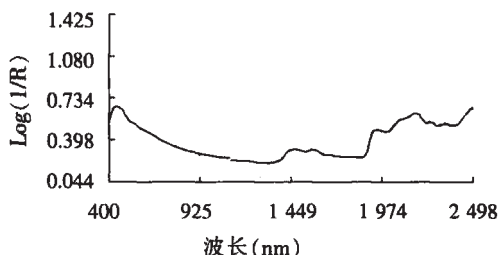


图4 外观呈淡黄色,提取液亮黄色,不含氯化胆碱,但含大量钙和钾氯化物典型样品

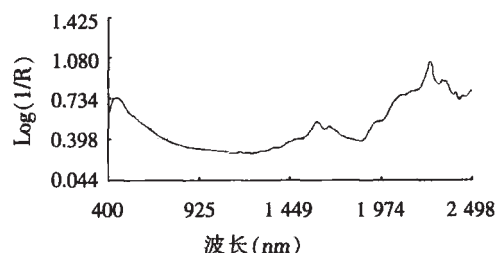


图5 外观呈褐色,提取呈液茶褐色,胆碱含量20.09%,含大量游离无机氮典型样品

3 结论

综上所述,鉴别氯化胆碱产品的质量可以通过感官对外观性状、显微特征、提取液的颜色、游离氮、胆碱含量和近红外光谱等途径进行。基层的实验室可以根据自己现有的具体条件,选择科学实用的方法,对氯化胆碱产品质量和掺假物进行快速准确识别,为确保饲料产品的质量提供保障。

参考文献

- 1 常碧影,张丽英.当前氯化胆碱的质量与有关应用的几个问题.饲料广角 2004(6)
- 2 常碧影,宋荣,张丽英,董涛.科学识假有保证——再论氯化胆碱.饲料广角 2004(1)
- 3 中华人民共和国国家标准.饲料添加剂 氯化胆碱 GB10818-1987
- 4 中华人民共和国化工行业标准.饲料添加剂 氯化胆碱 HG2941-1989
- 5 中华人民共和国化工行业标准.饲料添加剂 氯化胆碱(报批稿) 2004
- 6 张丽英主编.饲料分析与饲料质量检验(第2版).中国农业大学出版社,2003 (编辑:王芳 xfang2005@163.com)

· 信息采撷 ·

今后我国畜产品生产和消费的热点

我国畜牧业产值占农业总产值的32%,从事畜牧业生产的劳动力就有1亿多人,畜牧业已经成为最具活力的支柱产业。规模化生产、产业化经营特色突出,区域化布局、市场化特征鲜明。结合这一形势,国务院发展研究中心农村经济研究部的有关专家认为,今后我国畜产品生产和消费的热点应是牛奶和牛羊肉。

从1992年到今年,大部分畜产品的销售价格出现显著上升的趋势,价格上升幅度最高的畜产品依次是牛奶、牛肉、羊肉、猪肉和鸡肉。在未来若干年,我国肉类和禽蛋产品将长期保持供给略大于需求的格局。肉类、禽蛋的增长速度将越来越缓慢。在肉类结构中,猪肉比重将继续下降,禽肉和牛羊肉比重将持续上升;与肉类产品和蛋产品相反,我国奶产品则将长期处于相对短缺的状态。在广大农村,随着居民收入的增加,肉类和蛋类消费将会出现一个迅速增长的阶段;农村奶类消费需求的出现可能会晚一些年,但发展空间会更大。