

定氮法在饲料级氯化胆碱含量测定及掺假鉴别中的应用

钟红舰¹ 魏红²

(1. 农业部农产品质检中心, 河南郑州 450002; 2. 河南省商丘市质量技术监督检验中心, 河南商丘 476000)

中图分类号: S816.17 文献标识码: B 文章编号: 1004-0084(2003)11-0020-03

氯化胆碱是 B 族维生素之一, 它可以提高畜禽对氨基酸的利用率, 同时具有抗脂肪肝和增强动物体质的作用, 因此各类饲料中均添加氯化胆碱, 市场需求量很大。一些氯化胆碱生产厂为了获取高额利润, 向产品中大量掺假, 以降低成本低价出售, 如此, 造成了市场上掺假产品泛滥, 使许多消费者蒙受了损失。

造成这种局面的原因是造假者利用标准 HG 2941-1997 的某些缺陷, 特别是检测方法对此类产品的非特异性, 如掺入在标准规定条件下亦能发生反应且现象基本相同的物质, 则使不合格产品顺利通过检测进入市场。对市场所购的 40 份 50% 氯化胆碱粉剂按 HG 2941-1997 检测合格的样品进行各方面测试, 结果发现有 80% 明显掺假, 有的甚至全假。

根据氯化胆碱的分子式 $C_5H_{14}NClO$ (分子量: 139.63), 纯品氯化胆碱氮含量为 10%, 氯含量为 25.4%。50% 的氯化胆碱粉剂氮和氯的含量应为 5% 和 12.7% 左右。选取用 HG 2941-1997 中氯化胆碱含量的测定方法 (即非水滴定法) 测定氯化胆碱含量为 49%~63% 的样品分别用凯氏法测定氮, 用银量法测氯, 测定结果如表 1。

表 1 氯化胆碱相关项目测试情况 (%)

项目	1号	2号	3号	4号	5号	6号	7号	8号
氯化胆碱含量	48.2	57.1	47.8	63.0	47.9	50.8	53.4	52.1
氮含量	3.40	1.09	3.40	6.14	5.34	5.10	2.11	5.74
氯含量	12.8	14.0	15.4	14.1	11.8	12.6	17.2	14.4

由表 1 数据可以看出, 并没有应有的比例或趋势, 由此可推断氯化胆碱中掺有其他物质。为进一步了解所掺入的物质, 对氮含量偏高的样品做进一步的分析。碱性条件下加热, 放出氨气, 且称这部分氮为氨态氮。定量测定这部分氮含量, 并以纯品氯化胆碱作对照。

收稿日期: 2003-05-27

表 2 氯化胆碱中各种氮含量测试情况 (%)

项目	1号	2号	3号	4号	5号	纯品氯化胆碱
氮含量	5.78	5.73	5.65	5.70	5.98	10
氨态氮含量	5.80	2.99	1.90	4.40	3.28	0.01
非氨态氮含量	0.07	2.74	3.75	1.30	2.70	10

表 2 中数据表明, 凯氏法所测得的氮含量并不全是氯化胆碱中所含氮, 还有其他物质所含的氮。用原子吸收光谱仪进行金属离子分析测定, 结果发现有相当含量的 Ca^{2+} 、 Na^{+} 等离子。经多方面检测, 基本可以确定掺假物质为 NH_4Cl 、 $NaCl$ 、 $CaCl_2$ 、三甲胺盐酸盐等无机氯化物及有机盐酸盐, 这些物质为相对廉价的化工原料, 且在 HG 2941-1997 氯化胆碱含量检测方法——“高氯酸非水滴定法”规定的条件下能消耗高氯酸, 反应现象亦十分相似。针对这些情况, 根据氯化胆碱的分子式, 可以氮元素含量来确定氯化胆碱的含量。

1 检测方法

1.1 试剂

除另有说明, 在本实验方法中仅使用确认为分析纯的试剂, 实验用水应符合 GB/T 6682 中三级用水规格。

硫酸: 含量为 98% 无氮。

混合催化剂: 硫酸铜 (5 个结晶水) 与硫酸钾比例为 1:2 混合, 磨碎混匀。

氢氧化钠 (400 g/L): 按 GB 603 制备。

盐酸 (1:1): 量取 100 mL 盐酸, 缓慢注入有 100 mL 水的烧杯中, 边加边搅拌。

盐酸标准溶液: $c(HCl) = 0.04 \text{ mol/L}$ 。量取 36 mL 盐酸, 缓缓注入 1 L 水中, 摇匀。按邻苯二甲酸氢钾法标定。

硼酸吸收液: 硼酸溶液 (10 g/L) 1 000 mL, 加入 0.1% 溴甲酚绿乙醇溶液 10 mL, 0.1% 甲基红乙醇溶液 7 mL, 混匀后置阴凉处, 保存期为一个月。

1.2 仪器

凯氏消化炉。

FOSS 2300 型全自动定氮仪。

1.3 试样制备

选取具有代表性的样品 200 g, 粉碎后全部通过 40 目筛, 装于密封容器中, 防止试样成分的变化。

1.4 分析步骤

1.4.1 试样的消煮

称取两份试样 0.1~0.2 g, 准确至 0.0002 g, 放入消化管中, 一份用于总氮的测定。加入 2.5 g 混合催化剂, 与试样混合均匀, 再加入 3 mL 硫酸置于预热 420 ℃ 的消化炉上消化 1 h。另一份用于氨态氮的测定。加入盐酸 10 mL 振荡 1 min。

1.4.2 氨的蒸馏

采用全自动定氮仪, 按仪器本身程序进行测定。仪器条件为: 硼酸吸收液 30 mL, 氢氧化钠 15 mL, 蒸馏时间 5 min。

1.4.3 空白(载体)的测定

称取试样 0.3~0.5 g 用水洗涤过滤数次, 至用硝酸银溶液检验无白色沉淀产生, 使氯化胆碱全部被洗去。

2 结果的计算

氯化胆碱含量(%) = $(N_1 - N_2 - N_0) \times 9.97$

N_1 : 总氮含量(%);

N_2 : 氨态氮含量(%);

N_0 : 空白含量(%);

9.97 为氮换算成氯化胆碱的系数。

3 不同方法的比较

选取 5 个不同产地氯化胆碱样品, 分别用 HG 2941 和定氮法进行测定比较, 结果见表 3, 两种测定结果无显著性差异($P>0.05$)。

表 3 不同产地氯化胆碱样品测定结果 (%)

方法	1号	2号	3号	4号	5号
HG 2941	50.35	46.60	48.02	53.35	50.91
定氮法	50.40	46.54	47.97	53.15	50.76

取同一确定未掺假的氯化胆碱样品分别用 HG 2941、雷氏盐重量法和定氮法进行 5 次重复测定, 结果见表 4。两种测定方法重现性都好。

选取一有掺假物的氯化胆碱样品, 进行 5 次重复测定, 检测结果见表 5。

表 4 同一样品不同方法氯化胆碱样品测定结果 (%)

方法	1号	2号	3号	4号	5号	6号	平均值	变异系数
HG 2941	50.61	50.62	50.63	50.67	50.53	50.90	50.66	0.25
定氮法	50.64	50.51	50.63	50.64	50.29	50.60	50.55	0.27
雷氏盐	50.66	50.63	50.49	50.63	50.69	50.60	50.62	

表 5 含有掺假物的氯化胆碱测定结果 (%)

方法	1号	2号	3号	4号	5号	平均值	变异系数
HG 2941	50.48	55.36	49.69	52.35	51.62	51.90	4.22
定氮法	25.24	25.18	25.21	25.22	25.36	25.24	0.28
雷氏盐	25.39	25.02	25.44	25.12	25.22	25.36	0.66

从表 5 中数据可以看出, HG 2941-1997 不能测出掺假氯化胆碱样品的实际含量; 而雷氏盐重量法和定氮法则能准确测出含有掺假物的氯化胆碱样品的实际含量。

取掺假和未掺假的氯化胆碱样品分别用纯品氯化胆碱作加入回收, 定氮法回收率均在 98.5%~99.8% 之间, 雷氏盐重量法回收率在 99%~102% 之间。

4 结论

a. 定氮法测定氯化胆碱含量精度高, 重现性好, 对掺假和未掺假样品均能准确测定其含量。利用全自动定氮仪可直接得到氮含量, 若已知样品未掺假, 可直接得到氯化胆碱含量。操作简单、快速, 成本低, 做大批量样品更能显现其优越性。

b. 氯化胆碱掺假物质一般为廉价的化工原料, 在检测过程中通过对氨态氮含量的测定可以排除水溶性胺盐如 NH_4^+ 、三甲胺和一些伯胺、仲胺中所含氮的影响, 通过对空白载体中氮的测定可以排除载体中掺入有机物质如动物羽毛粉、含氮树脂氮等含氮物质的影响。

c. 定氮法基本上可排除目前市场上出现的掺假物的干扰, 但不能排除尿素中氮的干扰, 氯化胆碱中掺入尿素的现象比较少, 如怀疑样品中掺有尿素, 可参照 SC/3501-1996 进行定性定量检验尿素掺入情况。

d. 雷氏盐是氯化胆碱的特效试剂, 但并非完全没有其他干扰物。实际上三甲胺和一些伯胺、仲胺都可能和雷氏盐生成类似的沉淀, 不过这些有机胺能在碱性条件下加热煮沸被赶走, 而氯化胆碱作

畜禽日粮中的抗营养因子

翟凡振¹ 文树恒¹ 闫庆博²

(1. 济宁市鲁发饲料有限公司, 山东济宁 272000; 2. 济宁出入境检验检疫局, 山东济宁 272000)

中图分类号: S816.15 文献标识码: A 文章编号: 1004-0084(2003)11-0022-02

长期以来, 玉米-豆粕-鱼粉日粮一直被认为是最佳饲料类型, 但现阶段由于许多原因, 会在饲料中或多或少的使用小麦、次粉、麸皮、棉粕、菜粕等非常规原料。大量的研究证明在此种日粮类型中存在多种抗营养因子, 其中主要是非淀粉多糖、蛋白酶抑制因子、植物凝集素、植酸、抗原蛋白等, 这些抗营养因子的存在在一定程度上降低了饲料的消化利用率。因此, 如何消除抗营养因子, 提高饲料利用率, 进一步扩大饲料资源, 解决人畜争粮问题, 已成为动物营养界研究的热点。

1 抗营养因子的抗营养作用

1.1 非淀粉多糖的抗营养作用

非淀粉多糖是指植物的结构多糖的总称。主要包括阿拉伯木聚糖和 β -葡聚糖。早期的研究表明, 可溶性的阿拉伯木聚糖和 β -葡聚糖共同造成小肠的黏性环境, 从而影响饲料的消化和吸收。这些可溶性的阿拉伯木聚糖和 β -葡聚糖称为可溶性非淀粉多糖(SNSP)。阿拉伯木聚糖是由吡喃木糖残基以 β -1,4键连接而成, 木糖的某些残基上的C-2或C-3上还可能发生阿拉伯糖残基的取代, 阿拉伯糖的取代降低了主链化学键的作用力, 从而使其具有水溶性和黏稠性。 β -葡聚糖由 β -1,4

糖苷键和 β -1,3糖苷键组成, 其中 β -1,4糖苷键为主链, 由于 β -1,3糖苷键的存在使 β -葡聚糖不同于纤维素, 从而使其成为溶液中的黏性成分。饲料的消化率及消化产物的吸收决定于消化酶、底物和消化产物的形成, 然后消化产物必须能通过肠腔, 才能被吸收。而可溶性非淀粉多糖在消化道内吸水形成胶状溶液, 逐渐形成大分子, 进而与食糜形成大凝胶团阻碍营养物质与消化液的接触, 同时与消化酶结合形成复合物, 降低消化酶的活性, 造成抗营养作用。其次, 由于单胃动物消化系统不分泌非淀粉多糖酶, 日粮中的可溶性非淀粉多糖在肠道前段不被消化, 使食糜通过肠腔的速度减慢, 引起采食量减少。同时也为小肠后段厌氧有害微生物增殖发酵提供了碳源, 使繁殖量增大并向上迁移, 其中某些生孢梭菌会产生毒素, 抑制畜禽生长, 产生腹泻等肠道疾病。

此外, 不溶性非淀粉多糖具有海绵一样的吸收功能, 将蛋白质、淀粉、脂肪等营养物质网络起来, 阻碍消化吸收。

1.2 胰蛋白酶抑制因子的抗营养作用

胰蛋白酶抑制因子主要引起胰脏萎缩和抑制胰蛋白酶的活性。胰蛋白酶抑制因子与胰蛋白酶结合生成无活性的复合物, 导致饲料蛋白质消化率下降。

收稿日期: 2003-06-02

为季胺却能够保留在溶液中。雷氏盐重量法可用加强碱煮沸的方法将这些可能的干扰物排除。加碱除去干扰物后, pH值应调节到适宜的范围。据试验pH在3~4之间测定结果偏低, 在8~9之间测定结果偏高, 选择pH在5~6之间测定结果比较理想。

e. 雷氏盐重量法虽然定性定量都很准确, 但实验时间长, 过程较复杂繁琐, 实验条件要求严格, 成本高, 不能快速检测批量样品。

f. 用定氮法检测氯化胆碱含量与HG 2941-1997法相比可减少空气污染对操作人员健康的危害, 也可排除环境温度、湿度的变化对高氯酸非水滴定法的影响。

g. HG 2941-1997法测定氯化胆碱含量具有重现性好、精度高的优点, 但不易测出有掺假物质样品的实际含量; 雷氏盐重量法和定氮法从测定结果看, 不但具有HG 2941的优点, 而且能准确地测出掺假氯化胆碱的实际含量。