

几种重要蛋白原料的掺假与鉴别

刘兴旺 王华朗

随着养殖业的迅猛发展,我国的饲料工业也不断发展壮大,饲料原料的贸易也日趋繁荣起来。而原料的优劣直接关系到饲料产品质量的好坏,没有好的原料就不可能制造出有较高饲料报酬的饲料,同时企业的声誉也势必受到影响,因此对饲料原料品质的评价和鉴定也显得日益重要。本文综述了一些常见饲料蛋白原料掺假的现状并提出了相应的鉴别和检测方法。

1 鱼粉

鱼粉是水产饲料中最重要的蛋白源。因加工方式的不同,鱼粉常被分为直火鱼粉和蒸汽鱼粉两种。优良鱼粉呈淡黄色或黄褐色,干燥、不结块、质地膨松,在显微镜下能够看到少量鱼刺和鱼骨,具有鱼粉正常的鱼腥气味,无异臭味及焦灼味;劣质或掺假鱼粉则手感湿润,有结块现象,异味较强。

目前鱼粉中的掺假现象非常普遍。一般来说,通过粗蛋白、真蛋白、灰分、盐分、钙、磷等常规的检测指标可以有效地控制鱼粉质量,对掺入尿素、食盐、砂土等降低鱼粉品质的掺假情况能够进行控制。但是,随着鱼粉掺假水平的不断提高,在掺入少量尿酸聚合物、血粉、羽毛粉和鞣革粉等物质后,用常规的检测方法很难发现。下面对当前鱼粉掺假中一些特定掺假物的鉴别方法作一些介绍,当通过感官或显微镜观察怀疑鱼粉中掺入某种物质时,可以作为鉴别的参考。

1.1 鱼粉中掺入植物物质的检测

凡植物来源的掺假物均含有淀粉和木质素。淀粉可与碘化钾反应,产生蓝色或蓝黑色化合物;木质素在酸性条件下可与间苯三酚反应,产生红色化合物。故利用上述两种反应,即可迅速检测鱼粉中是否含有植物来源的掺假物。

检测方法:①取被检鱼粉 1~2 g 放入试管中,加 4~5 倍蒸馏水加热至沸以浸出淀粉。冷却后,滴入 1~2 滴碘-碘化钾溶液(取碘化钾 6 g 加入 100 ml 蒸馏水中,再加入 2 g 碘,溶解后摇匀,置棕色瓶中保存),若

溶液立刻出现蓝色或黑蓝色,表明鱼粉中掺入淀粉。

②取被检鱼粉少许平铺入表面皿中,用间苯三酚液(2 g 间苯三酚溶于 100 ml 90%乙醇中)浸湿,放置 5~10 min,再滴加 2~3 滴浓盐酸,若试样中出现散布的红色点,说明鱼粉中掺入了含木质素物质。

1.2 鱼粉中掺入血粉的检测

血粉中含有铁质,该铁质具有类似过氧化物酶作用,能分解过氧化氢,放出新生态氧,使联苯胺氧化成联苯胺蓝,出现蓝色环、点。根据环、点的有无,即可判断出鱼粉是否掺入血粉。

检测方法:取少许被检鱼粉,放入白瓷皿或白色滴板中,加联苯胺-冰乙酸混合液数滴(1 g 联苯胺加入 100 ml 冰乙酸中,加 150 ml 蒸馏水稀释)浸湿被检鱼粉,再加 3%过氧化氢液一滴,若掺有血粉被检样即显深绿色或蓝绿色。

1.3 鱼粉中掺入双缩脲的检测

该法依据双缩脲在碱性介质中可与 Cu^{2+} 结合成紫红色化合物的原理,检测鱼粉中是否掺有双缩脲。

检测方法:称取被检鱼粉 2 g,放入 20 ml 蒸馏水中,搅拌均匀后静置 10 min,用干燥滤纸过滤。取 4 ml 滤液倒入试管中,加 6 mol/l NaOH 溶液 1 ml,再加 1.5% CuSO_4 溶液 1 ml,摇匀后立即观察,溶液显蓝色表示未掺,显紫红色说明掺有双缩脲,且颜色越深,掺入比例越大。

1.4 鱼粉中掺入鞣革粉的检测

鞣革粉中的铬经灰化后部分可变成 6 价铬,6 价铬在强酸溶液中能与均二苯胺基脲发生反应,生成紫红色水溶性铬——二苯硫代胍脲化合物。该反应极为灵敏,微量铬即可检出。

检测方法:取被检鱼粉 1~2 g 入瓷坩锅中,炭化后入茂福炉灰化。冷却后,加入少许蒸馏水将灰分湿润,加 2 mol/l H_2SO_4 溶液 10 ml 使之呈酸性,再加数滴均二苯胺基脲溶液(0.2~0.5 g 均二苯胺基脲溶于 90%乙醇中),片刻后若出现紫红色,即证明有鞣革粉掺入。

1.5 鱼粉中掺入羽毛粉的检测

1.5.1 取 2 份各 1 g 左右被检鱼粉倒入两只 500 ml 三角瓶中,一瓶加 1.25% H_2SO_4 溶液 100 ml,另一瓶加 5% NaOH 溶液 100 ml。然后煮沸 30 min(微火,并不断添

刘兴旺,广东恒兴集团科研中心,博士,524094,广东省湛江市麻章经济开发区金康中路。

王华朗,单位及通讯地址同第一作者。

收稿日期:2007-01-15

加蒸馏水以保持煮沸的酸碱浓度),静置,弃去上清液,用接种棒蘸取两瓶中残渣少许,分别置两个载玻片上,要求薄层摊开。在 50~100 倍显微镜下观察。

观察可见,经 1.25% H_2SO_4 处理的残渣,掺入由浅色羽制得的水解羽毛粉,颜色呈金黄色;掺入由深杂色羽制得的水解羽毛粉,颜色是深褐至黑色。其镜下主要特征是:完全水解的羽毛粉呈半透明微粒状,像松香颗粒,颜色以黄为主,夹有灰色、褐色或黑色颗粒,光照时会反光;水解不完全的羽毛粉,羽干像半透明塑料管(有时为空心竹节状),呈黄、白至褐色,长短不一,表面光滑、透明,羽毛脱落处多有锯齿边,加热过度者消失。羽支呈长、短碎片,蓬松,半透明,光泽暗淡,呈白色或黄色,若加热过度呈黑色。羽小支呈粉状,呈白色或奶油色,40 倍显微镜下为小而松脆的碎片,有光泽并结团。羽根呈圆扁管状,黄至褐色,粗糙、坚硬,有光滑的边。

一般优质水解羽毛粉的上述结构特点往往多被破坏,呈碎玻璃样小粒,所以镜检时应仔细搜索未水解羽毛或水解不完全羽毛,以利鉴别。然而经 5% NaOH 处理的被检样,因全部被溶,故无法见到任何羽毛痕迹。

1.5.2 取被检鱼粉 10 g 倒入 100 ml 烧杯中,加入四氯化碳 80 ml,搅拌后静置沉淀。将漂浮层倒入滤纸过滤,滤物用电吹风吹干。取少许风干滤物置载玻片上,于 30~50 倍显微镜下观察,除见有表面粗糙,具纤维结构的鱼肉颗粒外,掺有羽毛粉者尚可见或多或少的羽毛、羽干和羽管(中空、半透明)。经水解的羽毛粉,有的形同玻璃碎粒,质地如塑胶,呈灰褐或黑色。

1.6 鱼粉中掺入棉籽饼粕的检测

先将 20 目和 40 目分样筛叠放在一起,然后取被检鱼粉 200 g 放入分样筛,摇筛 3~5 min,即将被检样分成粗、中、细 3 部分。观察中层 40 目筛上物,若见筛中央散布有细短绒棉纤维,相互团聚在一起,呈深黄或棕黄色,筛四周有不少深褐色棉籽外壳碎片,可初步证实鱼粉中掺有棉籽饼粕。

为进一步证实,可在 30~50 倍显微镜下观察,可见中央部分样品散布有细短棉绒纤维,该纤维卷曲、半透明、有光泽、白色,并混有少量深褐色棉籽壳碎片(厚、硬、具弹性),碎片断面有浅色或深褐色相交叠的色层。有时可见一些棉纤维仍附着在外壳上或埋在棉饼中。

此外,有经验的质检员可以通过显微镜发现和判

断大部分的掺假物。在显微镜下肌纤维较粗、颜色较深的,说明可能掺有肉骨粉;如显微镜下看到松碎的香块状物则可能为角质蛋白或水解角质蛋白(如水解羽毛粉、水解蹄角粉等);沥青块状物可能为血粉。细丝状、少骨头的鱼粉多掺有皮粉、皮革粉。有黑褐色块状物,并且一面粘附有白色丝状物,可能掺有棉籽饼粕。发现成粒菜籽或菜籽壳的说明鱼粉中掺有菜籽饼粕。如果鱼粉中掺入菜籽饼、棉籽饼,为使蛋白质含量不致过低,常同时掺入血粉、水解羽毛粉或角质蛋白粉。镜下所见的血粉和角质蛋白粉均呈红褐色和紫黑色的颗粒,边缘较锐利。鱼粉中掺入未经水解的羽毛粉,因其羽毛已卷曲成团粒不易观察,故需用蒸馏水浸润样品,放置 10~30 min 后进行镜检,即可看到小羽梗上已经伸展的羽毛,水解不够完全的羽毛粉,也能看到小梗上少量残留的羽毛,完全水解的羽毛粉呈条状和各种粒状,呈无色、浅黄透明或黑褐色,质硬,而鱼肉纤维相对较软。用显微镜进行检测具有方便、简单、直观等特点,因此应该加强原料质检员的显微镜检测技术培训。通过显微镜检测,对鱼粉的掺假鉴别有事半功倍的效果。

2 豆粕

豆粕是大豆籽粒经压榨或溶剂浸提油脂后,经适当热处理与干燥后的产品。常用的豆粕一般为一次浸出豆粕,豆制品香味较浓。二次浸出豆粕中淡黄色粉末较多,像泥土或膨化的土坷垃状饲料。畜禽饲料中一般不用二次浸出豆粕,因为二次浸提破坏了氨基酸的平衡,有效蛋白质降低。质量优良的豆粕呈浅黄褐色或淡黄色,色泽一致,呈不规则的碎片状、粉状或粒状。若壳太多,则品质差,颜色浅黄表示加热不足,暗褐色表示热处理过度,品质较差。豆粕中常掺有泥沙、麸皮、碎玉米或沸石粉等物质。

豆粕质量控制中,除用国标的方法分析粗蛋白、粗脂肪、灰分等指标外,常用的掺假鉴别方法有以下几种。

2.1 感官鉴别法

纯豆粕呈不规则碎片状,浅黄色或淡褐色,色泽一致,偶有少量结块,闻之有豆粕固有香味。而掺入了沸石粉、玉米等杂质后,颜色浅淡,色泽不一,结块多,剥开后用手指捻可见白色粉末状物,闻之稍有豆香味,掺杂量大的则无豆香味。把样品粉碎后,再与纯豆粕比较,色差更是显而易见。在粉碎过程中,假豆粕粉尘大,装入玻璃容器中粉尘会粘附于瓶壁,而纯豆粕

则无此现象。用牙咬纯豆粕发粘,而掺有玉米的则脆而且有粉末。

2.2 水浸法

取需检验的豆粕(饼)25 g,放入盛有 250 ml 水的玻璃杯中浸泡 2~3 h,然后用木棒轻轻搅动。如果掺有泥沙,可看到豆粕(碎饼)与泥沙分层,上层为饼粕,下层为泥沙。

2.3 容重法

用四分法取样,然后将样品非常轻而仔细地放入 1 000 ml 量筒内,直到正好到 1 000 ml 处,用匙子调整好容积,然后将样品从量筒内倒出并称重。每一样品重复做 3 次,取其平均值为容重,单位为 g/l。一般纯豆粕容重为 594.1~610.2 g/l,将测得的结果与之比较,如果偏差较大,说明该豆粕掺假。

2.4 碘酒鉴别法

取少许豆粕(饼)放在干净的瓷盘中,铺薄铺平,在其上面滴几滴碘酒,过 1 min,其中若有物质变为蓝黑色,说明掺有玉米、麸皮、稻壳等。

2.5 生熟豆粕检查法

此法常用熟豆粕作原料,因生豆粕含有抗胰蛋白酶、皂角素等物质,影响畜禽适口性及消化率。方法是取尿素 0.1 g 置于 250 ml 三角瓶中,加入被测豆粕 0.1 g,加蒸馏水至 100 ml,加塞后于 45 ℃水中温热 1 h,取红色石蕊试纸一条浸入此溶液中,如石蕊试纸变为蓝色,表示豆粕是生的;如试纸不变色,则豆粕是熟的。

2.6 镜检法

取待检样品和纯豆粕样品各一份,置于培养皿中,并使之分散均匀,分别放于显微镜下观察。在显微镜下可观察到:纯豆粕外壳的外表面光滑,有光泽,并有被刺时的印记,豆仁颗粒也无光泽,不透明,呈奶油色;而玉米粒皮层光滑,半透明,并带有似指甲纹路和条纹,这是玉米粒区别于豆仁的显著特点,另外,玉米粒的颜色也比豆仁深,呈桔红色。

3 花生粕

花生粕是以脱壳花生果为原料,经过有机溶剂提取或预压浸提法提取油脂后的副产品,为淡褐色或深褐色,其形状为小块状或粉状,含有少量花生壳。花生粕常见掺杂物有泥土、砾石等较重的物质以及花生壳粉等。其一般鉴别方法如下。

3.1 常规检测法

正常花生粕的粗蛋白含量一般在 40%以上,灰分含量应该在 7%以下。因此通过检测其水分、粗蛋白和

灰分含量等是控制其质量的较好方法。

3.2 感观识别法

正常的花生粕除通过看、嗅等方法外,用手抓有疏松的感觉,掺假花生粕颜色黯淡,用手抓感觉较沉。

3.3 盐酸法

正常花生粕加入适量 10%的盐酸,不产生气泡;掺入砂石等物质的花生粕加入 10%的盐酸,会有大量的气泡产生。

3.4 掺入花生壳粉的识别

取样品 1 g,置于 500 ml 三角瓶中,加入 5%的氢氧化钠溶液 100 ml,煮沸 30 min 后加水至 500 ml,静置,弃去上清液,再加 200 ml 水,再煮沸 30 min。取残渣在 50~100 倍显微镜下观察,如见到不定形的黄褐色乃至暗褐色破片,在外表皮上斜交叉有细纤维,则掺有花生壳粉。

此外,在我国华南部分地区用一次压榨的方法提取花生仁中的油脂,提取油脂后的产品则被称为花生仁饼,其形状为薄片状,粗蛋白及含油量均较花生粕高,掺假现象比较少见。

4 菜籽粕

菜籽粕是由菜籽榨油残渣加工而成,其价格相对较低,一般掺假较少。正常菜籽粕为黄色或浅褐色,色泽新鲜一致,粗粉状,且有菜籽粕油香味,无发酵、发热、结块及异味等现象。在显微镜下,可见种皮碎片互相分离,种皮薄,质地脆,无光泽。其蛋白含量应高于 35%,灰分应小于 14%,若超过此范围,则极有可能掺入砂石、黄土等杂物。其一般鉴别方法如下。

4.1 感观检查

正常的菜籽粕为黄色或浅褐色,具有浓厚的油香味和一定的油光性,用手抓时有疏松感觉。掺假菜籽粕油香味淡,颜色也暗淡无油光,用手抓时感觉较沉。

4.2 盐酸检查

正常菜籽粕加入适量 10%的盐酸,没有气泡产生,掺假菜籽粕则有大量气泡产生。

4.3 四氯化碳检查

取一梨形分液漏斗或小烧杯,放入 5~10 g 菜籽粕,加入 100 ml 四氯化碳,用玻璃棒搅拌后静置 10~20 min,菜籽粕比重比四氯化碳小,所以菜籽粕漂浮于四氯化碳表面,而矿砂、泥土等比重较大,故沉于底部。将沉淀物分离开,放入已知重量的称量盒中,将称量盒放入 10 ℃烘箱中烘 15 min,取出后置于干燥器中冷却称重即可算出掺假物含量,正常的应该在 1%以

下,若有掺假,其含量可达到 5%~15%。

5 棉籽粕

棉籽粕是棉籽去掉棉绒浸取油后的残渣,颜色一般为红褐色或黄褐色,为不规则的片状物。棉籽饼粕在显微镜下,可以看到棉籽外壳碎片上附有半透明、有光泽、白色的纤维,壳褐色至深褐色,类似阶梯状的色层。棉粕因产地不同,加工的工艺流程不一样,导致生产的棉粕颜色、质量也不同,因此其质量控制应根据具体情况具体分析。

棉粕中的主要掺假物有红土、膨润土、褐色沸石粉或砂石粉,也有用钙粉、各色土、麸皮、米糠、稻壳经加工制粒、着色制成“棉粕料”的。对于上述的掺假现象,用感官检查配合水浸法鉴别比较容易,也比较准确。

6 肉骨粉及肉粉

肉骨粉是指用动物杂骨、下脚料、废弃物等经高温处理、脱脂、干燥和粉碎加工后的产品。而将碎肉、内脏、胚胎、软骨等经粉碎、蒸煮、压榨,尽可能分离出脂肪,残余物干燥后制成粉末,称为肉粉。肉粉与肉骨粉并无严格的区别,一般地将含磷量高于 4.4% 的称为肉骨粉,含磷量低于 4.4% 的称为肉粉,也可以通称为肉骨粉。

肉骨粉一般为金黄色至淡褐色或深褐色,含脂肪高时,色较深,过热处理时颜色也会加深,一般用猪肉制成者颜色较浅;有新鲜的肉味,并具有烤肉香及牛油或猪油味;正常情况下为粉状,内含小骨块。

在体视镜(数码液晶显微镜)下观察,可以看到肌肉纤维有条纹,白色至黄色,表面有较暗及较淡的区分。畜骨小骨块颜色较白,较硬,形状为多角形,组织致密,边缘平整,内有点状(洞)存在;禽骨为淡黄色或白色椭圆长条形,较松软,易碎,骨头上孔较大。腱为小片颗粒,形状不规则,半透明,呈黄色至黄褐色,质硬,表面光泽暗淡。血呈破碎球体形,形状不规则,黑色或深紫色,难于破碎。毛为长短不一的杆状,红褐色、黑色或黄色,半透明,坚韧而弯曲。一般饲料企业采用如表 1 所示的质量标准控制肉骨粉的质量。

表 1 不同等级肉骨粉的质量标准

项目	一级	二级	三级
颜色	褐色或黑褐色	灰褐色或浅褐色	灰色或浅棕色
气味	具固有气味	无异味	无异味
粗蛋白(%)	≥26.0	≥23.0	≥20.0
水分(%)	≤9.0	≤10.0	≤12.0
粗脂肪(%)	≤8.0	≤10.0	≤12.0
钙(%)	≥14.0	≥12.0	≥10.0
磷(%)	≥8.0	≥5.0	≥3.0

掺假者为牟取暴利,经常添加的有羽毛粉、血粉、皮革粉等一些粗蛋白含量很高、利用率很差的廉价原料,来提高肉粉及肉骨粉蛋白含量。也有部分掺假者用一些植物性杂粕填充到肉骨粉中,以次充好,欺骗用户。其常见的鉴别方法如下。

6.1 肉骨粉中羽毛粉的识别

取肉骨粉 10 g,放入 100 ml 高型烧杯中,加入四氯化碳 80 ml,搅拌后放置沉淀,将漂浮层倒入滤纸过滤。将滤纸上样品用电风吹干,取少许置培养皿中,在 30~50 倍显微镜下观察,除见表面粗糙且有纤维结构的肌肉颗粒外,若见羽毛、羽干、羽管(中空,半透明)或形同玻璃碎粒,质地与硬度如塑胶,呈灰褐色或黑色的物质,则样品含有羽毛粉或水解羽毛粉。

6.2 肉骨粉中血粉的识别

取肉骨粉 1~2 g 置于烧杯中,加水 5 ml,搅拌后静置数分钟过滤。取一试管,加 N,N-二甲基苯胺粉末少许,再加约 2 ml 冰醋酸,待溶解后,加入 3% 的过氧化氢溶液(现用现配)2 ml。将样品过滤液徐徐注入试管,如两液接触面出现绿色的环或点,说明有血粉存在。

6.3 肉骨粉中贝壳粉的识别

取 0.5~1 g 样品,在培养皿中铺成薄薄的一层,用 20~50 倍显微镜观察,颗粒质硬,表面光滑,不透明,白色、灰色或粉红色,光泽暗淡或半透明,有些颗粒外表面具有同心或平行的线纹,则掺有贝壳粉。

6.4 肉骨粉中皮革粉的识别

取 2 g 粉碎的肉骨粉样品放入瓷坩埚内,在茂福炉中灰化,冷却后用水润湿。依次加入 10 ml 浓氢氧化钠、4 滴 3% 双氧水、5 ml 戊醇,最后加入足量浓硫酸将溶液酸化,有蓝色出现表明肉骨粉中掺有鞣革粉。

另外,正常肉骨粉的钙含量应为磷量 2 倍左右,比例异常者即有掺伪的可能;灰分含量应为磷量的 6.5 倍以下,否则也有掺假的嫌疑。此外,肉骨粉与肉粉含脂肪较高,易变质,使用时必须重点嗅其是否有腐臭味等异味,最好检测其酸价、过氧化物价等。

(参考文献作者略)

(编辑:崔成德,cuicengde@tom.com)