

1 绪论

饲料分析又可谓饲料检验,是现代饲料工业生产中的重要环节,主要任务是通过饲料原料及其产品的物理特性、各种养分、抗营养成分、有毒有害物质以及添加剂等进行定性或定量测定,从而对所检验的对象进行正确、全面和客观的评定。

1.1 饲料分析内容及其意义

饲料种类繁多,且来源和组成十分复杂。因此,一种看起来似乎营养价值高、质量好的饲料,如果不通过系统地分析,不通过物理学、化学或生物手段进行检测,就无法确保这种饲料对动物有真正价值。两种看起来差不多的玉米酒精糟,其中一种粗蛋白质含量可能为 20%,而另一种粗蛋白质含量可能为 30%,这只有通过化学分析才能判断出来。但仅仅知道饲料的化学组成是不够的,还必须进一步通过试验以确定饲料中各种营养素的消化利用效率,配合饲料也是如此。如果一种饲料营养成分含量较高,但消化率、利用率低,那么这种饲料仅是一种填充料,对于动物并无多大益处。

测定饲料价值最准确的办法是用这种饲料在试验场或饲养场进行消化代谢试验和饲养试验。但这样做花费大,时间长,每一种饲料通过消化代谢试验和饲养试验评定营养价值不切合实际。因此,实验室测定就逐渐发展成为分析饲料价值的一种重要手段,如大家公认的、目前在国际上通用的 Weende 系统分析法,就是在 1864 年由在德国 Weende 试验站工作的 Henneberg 和 Stohmann 两位科学家建立起来的“饲料近似成分分析法”。随着生产与科学技术的发展,一些新的有关饲料成分分析测定和质量安全检测的方法都在不断发展与改进之中,分析的手段不断改进,分析的项目也越来越精细和广泛。

1.1.1 饲料分析内容

饲料分析包括质量和安全分析两方面的内容。所谓质量是指一种物质本身固有品质的优劣程度。饲料质量一般是指饲料原料、饲料添加剂和产品(浓缩饲料、添加剂预混合饲料、配合饲料和精料补充料)所含有的养分或有效成分及加

工的优劣程度。目前饲料质量分析的内容主要包括常规养分(水分、粗蛋白质、粗脂肪、粗纤维、酸性洗涤纤维、中性洗涤纤维、粗灰分、钙、总磷、食盐等)、加工指标(混合均匀度、粉碎粒度和淀粉糊化度等)、氨基酸、维生素、微量元素、有机元素和各类饲料添加剂有效成分等。

随着对食品安全要求的不断提高,如何确保动物性食品生产源头饲料的安全已引起世界各国的高度重视。所谓“饲料安全”就是要确保对动物、环境和人类的安全。影响饲料的安全因素主要包括两个方面:一是在饲料的生产、加工、贮藏、运输过程中不可避免的一些有毒有害物质,二是人为添加使用的一些可导致安全问题的物质。饲料安全分析的主要内容包括生物毒素(主要霉菌毒素,生物碱、游离棉酚等)、重金属(铅、砷、铬、镉、汞等)、微生物(细菌总数、霉菌总数、大肠杆菌、沙门氏菌等)、药物残留、环境污染、转基因植物等生物安全性和其他非法添加物(如三聚氰胺、苏丹红等)等。饲料安全分析具有明显的时代性,随着社会的发展,安全检测内容不断更新。

1.1.2 饲料分析意义

动物生产的基本因素包括动物本身的遗传、饲料和饲养、环境设施、管理以及疾病防治等,但饲料尤为重要。饲料不仅占动物生产总成本的大约70%,而且还可将人类不能利用的农业和工业副产品转化为营养价值很高且适合人类口味的肉、蛋、奶的一种手段。如何降低饲料成本、提高饲料的有效利用效率、确保饲料产品质量安全则都需要借助饲料分析手段来实现。饲料分析的具体作用可概括为以下两个方面。

1. 实施最低成本饲料配方的关键

借助线性规划技术,优化最低成本饲料配方,在当前饲料工业生产上已被普遍应用,以便以最低成本生产出能最大限度满足动物的营养需要的配合饲料。通过降低饲料成本而又保持其质量,或者提高饲料质量而保持其成本不变,来提高饲料效率将直接提高动物生产的效率。为尽量避免营养超量,减少资源的浪费和环境污染的发生,要求将饲料配合成所含有的全部养分非常接近于动物的需要,这就需要一方面确切掌握动物的营养需要量,另一方面也是更重要的就是要确切掌握所用饲料原料的准确养分含量的数据。现已发表的饲料营养成分表,只是一些有关饲料营养价值方面研究积累的数据的一个平均值。而同一种饲料原料,因品种、产地、气候、加工方式等不同,质量存在很大的变异。在实际生产中出现尽管产品名称相同,但其营养成分含量往往相差甚远的现象。特别是一些工业副产品如带可溶物玉米酒精糟(DDGS),受原料来源、加工工艺及后

处理等影响非常大。因此,在最低成本优化配方设计时,需要根据所使用原料的实际养分含量分析值进行设计,否则达不到预期的目标。饲料质量分析是实施最低成本饲料配方成败与否的一个关键。保证了原料的质量,也就保证了配合饲料、浓缩饲料、添加剂预混合饲料和精料补充料等产品质量的90%。

2. 饲料及其产品质量安全判定的科学依据

饲料、饲料添加剂及饲料产品种类多,来源复杂,其质量安全是否符合相应的产品标准或采购验收标准,都需要通过物理学、化学或生物手段进行检测,根据其分析结果才能做出正确的判断。另外,第三方实验室提供的委托或仲裁检测结果报告,是解决饲料质量安全事件纠纷和贸易争端的重要科学依据。

1.2 影响饲料质量安全的因素

1.2.1 影响饲料质量的主要因素

1. 自然变异

饲料原料养分含量的自然变异系数平均为 $\pm 10\%$,变异范围一般在 $10\% \sim 15\%$ 是正常的。饲料原料的质量因产地、年份、采样、品种、土壤肥力、气候、收割时成熟程度不同而变异。例如,普通玉米的粗蛋白含量一般在 8% 左右,而有些新品种玉米的粗蛋白质含量超过了 10% 。与鱼粉等蛋白质饲料原料相比,谷类及其副产品的养分含量比较稳定,变异范围较小,大豆粕也是一种养分含量变异小的蛋白质补充饲料。

2. 加工

农产品加工技术不同,生产出的产品或副产品质量就会有差异,高标准成套碾米机所生产的米糠主要含的是胚芽和米粒种皮外层,而低标准碾米机则生产出混杂有相当一部分稻壳的低质量米糠。在溶剂浸出过程中,热处理温度过低或过高所生产的大豆粕质量都会比热处理工艺温度适当所产的大豆粕质量差。湿法磨碎和干法粉碎工艺生产出来的玉米 DDGS 的质量也存在差异。另外,在玉米酒精糟中掺入可溶物的比例及烘干温度和时间对最终产品的营养价值有着非常大的影响。可溶物掺入的比例越高,粗蛋白质等含量越高。烘干温度过高或时间过长会导致其外观颜色加深,蛋白质变性,从而导致赖氨酸等有效利用率大大下降。

3. 掺杂使假

颗粒细小的饲料原料易于掺假,即以一种或多种可能有或者可能没有营养价值的廉价细粒物料进行故意掺杂。一般来讲,掺假不仅改变被掺假饲料原料的化学成分,而且降低其营养价值。常见于鱼粉中的掺假物主要有经过细粉碎的贝壳、水解膨化羽毛粉、血粉、皮革粉以及非蛋白氮物质如尿素、缩醛脲等。赖氨酸和蛋氨酸是饲料生产中普遍采用的氨基酸饲料添加剂,掺假现象时有发生,主要掺假物有淀粉、石粉、滑石粉等廉价易得原料。其他饲料原料也可能出现掺假现象,如米糠可能会用稻壳掺假。经过细粉碎的石灰石有可能用作磷酸氢钙的掺杂物。维生素添加剂的掺假现象也常见,如在氯化胆碱中掺入氯化铵、硫酸铵等。由此可见,饲料掺假可以归纳为以下一些情况:以次充好、以假乱真、过失性混进杂质、漏加贵重成分以及故意增减某些成分等。因此,在采购饲料原料时必须对其质量加以识别,进行必要的质量检查。

4. 损坏和变质

在不适当的运输装卸、贮藏和加工过程中饲料原料会因损坏和变质失去其原有的质量,高水分玉米收获后在不适当的运输装卸情况下非常容易被真菌污染而损坏。高水分米糠和鱼粉在袋装贮藏条件下会发热、自燃或者会很快发生酸败,酸败作用还加快其脂溶性维生素尤其是维生素 A 的损失,这使情况变得更糟。饲料谷物在不适当的贮藏条件下通常会被虫蚀损坏。劣质饲料原料不可能生产出优质的配合饲料。所以,选择优质饲料原料并保持其质量是制作优质动物饲料至关重要的环节。

1.2.2 影响饲料安全的主要因素

影响饲料安全的因素很多,概括起来主要包括生物毒素、有毒有害元素、农药残留和药物添加剂的滥用、生物因素(有害微生物、转基因生物和随饲料传播的疾病)和非法添加物。

1. 生物毒素

饲料中存在的生物毒素有两种来源:天然的和次生的。天然生物毒素是指在植物生长过程中产生的对动物有毒有害物质,但这些物质对植物本身是有益的。最常见的有棉籽饼(粕)中的游离棉酚、菜籽饼(粕)中的硫葡萄糖苷和蓖麻粕中蓖麻毒蛋白及蓖麻碱等。

饲料中存在的次生毒素主要是指霉菌产生的毒素。在动物生产中每年由于霉菌毒素的污染导致的经济损失非常大,但往往被忽视了。饲料受霉菌毒素污

染后,可导致动物的采食量减少或拒绝采食;改变饲料中的养分含量,影响养分的吸收和代谢;影响动物内分泌系统和外分泌系统;抑制免疫系统;诱发细胞死亡。饲料中存在的霉菌种类很多,对饲料安全危害比较大的且在国际上备受关注的霉菌毒素主要有黄曲霉毒素、赭曲霉毒素 A、脱氧雪腐镰刀菌烯醇、玉米赤霉烯酮和呕吐毒素等。黄曲霉毒素由于其可以在奶牛体内代谢产生黄曲霉毒素 M,因此其对动物和食品安全的影响备受关注。

2. 有毒有害元素

现在已经发现,对动物有毒有害的元素主要有铅(Pb)、砷(As)、镉(Cd)、汞(Hg)、铬(Cr)、氟(F)、镍(Ni)、铝(Al)、锑(Sb)和钼(Mo)等,其中最受关注的有铅、砷、镉、汞、铬和氟。值得注意的是,有毒有害元素的划分是相对的,过去曾经认为对动物有毒有害的无机元素如硒、钼和铬,现已证明它们是动物的必需微量元素;而在动物营养上被认为是必需的微量元素如铁、铜、锌等,如果摄入量过多,同样会对动物产生毒害作用。

饲料中有毒有害元素的毒性特点主要表现在五个方面:一是无机元素本身不发生分解,某些元素还可在生物体内蓄积,且生物半衰期较长,从而通过生物链危害人类的健康;二是体内的生物转化通常不能减弱无机元素的毒性,有的反而转化为毒性更强的化合物;三是饲料中有毒有害元素含量与工业污染和农药污染密切相关,其毒性强弱与元素的存在形式有关;四是不同种类的动物对饲料中有毒有害元素敏感性不同;五是由饲料中有毒有害元素引起的动物中毒多是慢性中毒,急性中毒很少见。因此,应对各种饲料、饲料添加剂和饲料产品中的有毒有害元素进行检测分析,以控制其在我国《饲料卫生标准》规定的允许范围内,确保饲料安全。

3. 农药残留和药物添加剂的滥用

农药的使用对防止病虫害、提高作物的产量发挥了重要作用。但农药残留给粮食、蔬菜和饲料的安全带来隐患。农药主要有有机磷类农药、有机氯类、除虫菊酯类、甲胺磷类等。为了确保饲料安全,世界各国纷纷制定了饲料中农药残留最大限量,我国在饲料卫生标准中也对有机磷六六六、DDT 等农药的残留最高限量加以规定。

饲料药物添加剂具有抑菌促生长的作用,对提高动物生产性能、改善饲料转化效率等有很重要的作用,但如果使用不当,如超量、超范围使用,会带来残留的问题,从而影响到动物性食品的安全。

4. 生物因素

影响饲料安全的生物因素主要包括有害微生物、转基因生物和随饲料传播的疾病。

(1)有害微生物。微生物广泛分布于自然界中,饲料中也不例外。微生物的种类很多,但饲料安全上主要关注的是沙门氏菌、志贺氏菌以及大肠菌群等。此外,为了严格控制饲料中有害细菌和霉菌污染程度,我国还规定了动物性饲料鱼粉等中细菌总数和谷物类饲料中霉菌总数的限量值。国外主要是通过霉菌毒素的限量标准来控制霉菌污染状况。

(2)转基因生物。随着基因工程技术的不断发展,已经有许多转基因生物从实验室转为中试生产,有很多转基因植物已经进入商业化生产阶段。随着转基因技术产品商品化,其作为饲料安全性越来越受到广泛关注。尽管许多学者采用“实质等同性”原则对许多转基因作物在营养水平上证明与传统的作物没有实质差异,也不会导致严重的生物不安全性,但人们仍然有许多疑虑和担忧。这些疑虑和担忧主要包括外源基因是否安全?基因结构是否稳定以及会不会产生对动物和人体健康有害的突变?基因转入后是否产生新的有害遗传性状或不利健康的成分?有的转基因过程中使用抗生素的基因进行标记,它是否会通过转基因作物使动物、人或人体中寄生的微生物产生对抗生素的抗性?为了科学地回答这些问题,我国“十一五”期间启动了转基因重大科研专项,系统评价我国已培育的转基因植物的使用和饲用安全性等。此外,目前已经建立了各种转基因大豆、棉花、油菜等作物检测方法标准。

(3)随饲料传播的疾病。在饲料生物安全控制方面,随饲料传播的疾病是其重点内容之一。20世纪80年代后期席卷欧洲的疯牛病给人类敲响了警钟,因此随饲料传播的疯牛病的控制备受关注。

疯牛病,学名牛海绵状脑病(BSE),是牛的一种神经性、渐进性、致死性疾病。病牛典型的病理变化是病牛脑干灰质特定神经元周体或神经纤维网(胞浆)中出现海绵状空泡变性。疯牛病的病原是朊蛋白,主要传播途径是牛采食了带有疯牛病和绵羊痒病病原的饲料。自1986年在英国发现首例疯牛病以来,世界上已有20多个国家发生过疯牛病。各国政府高度重视疯牛病的预防和控制工作。为了加强对动物和动物源性产品的进口审批和检疫监管,强化对饲料生产和使用的管理,我国对反刍动物饲料的生产、贮藏、运输、包装等环节都做了严格的规定,2001年发布《关于禁止在反刍动物饲料中添加和使用动物性饲料的通知》(农牧发[2001]7号),明令禁止给反刍动物饲喂动物源性饲料,以便彻底切断疯牛病的传播途径,这也是控制疯牛病的最有效的途径。

5. 非法添加物

非法添加物主要是指禁止在饲料中使用的药物和饲料添加剂等。近年来由于在饲料中添加使用非法添加物如兴奋剂类药物等引发的食品安全事件时有发生,目前已引起各国政府的高度重视。在我国每年实施的饲料质量安全监督计划中,违禁药物等非法添加物的监测是其重要的组成部分。

(1)违禁药物。目前,通常意义上所谓的违禁药物是指不允许往饲料、饲料添加剂中添加的激素类添加剂(性激素、生长激素和类激素物质)、 β -兴奋剂(盐酸克伦特罗等)和某些药物添加剂(如某些抗生素、人工合成抗菌药物和镇静剂)等。目前,农业部、卫生部、国家药品监督管理局发布了《禁止在动物饲料和饮水中使用的药物的目录》(176号公告),共五类32项。

(2)其他非法添加物。为了确保饲料安全生产和使用,根据《饲料和饲料添加剂管理条例》的有关规定,我国于1999年7月首次颁布了我国《允许使用饲料添加剂品种目录》(农业部公告105号),并分别于2003年、2006年、2008年和2013年进行了修订,现行《饲料添加剂品种目录(2013)》(以下简称《目录(2013)》)于2013年12月以农业部公告2045号颁布,2014年2月1日起实施。目录以外的物质禁止使用。

6. 持久性有机污染物

持久性有机污染物(POPs)是一类具有环境持久性、生物累积性、长距离迁移能力和高生物毒性的特殊污染物。二噁英是其中最具有代表性的有毒化学污染物。为限制并彻底消除持久性有机污染物,2001年114个国家和地区在瑞士斯德哥尔摩签署了《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》,要求在全球范围内采取行动控制和削减12种主要POPs,分别是艾氏剂、氯丹、狄氏剂、滴滴涕、异狄氏剂、七氯、灭蚁灵、毒杀芬、六氯苯、多氯联苯、多氯代二苯并二噁英和多氯代二苯并呋喃。2009年5月,在《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》第四次缔约方大会上,9种严重危害人类健康与自然环境的新持久性有机污染物被列入《斯德哥尔摩公约》。9种新型POPs分别是 α -六氯环己烷、 β -六氯环己烷、六溴联苯、商用五溴联苯醚、商用八溴联苯醚、十氯酮、林丹、五氯苯、全氟辛酸磺酸、全氟辛酸磺酸盐和全氟辛基磺酰氟。由此被列入《斯德哥尔摩公约》禁止或严格限制生产和使用的持久性有机污染物数量已达21种。

饲料中POPs对食品安全的影响已经在国际上引起高度的关注,2007年世界粮农组织和世界卫生组织联合组织的“饲料安全对食品安全影响”专家会上将饲料中持久性环境污染物二噁英对食品安全的影响列在了首位。欧盟、美国等

对饲料中二噁英和有机氯农药制定了限量标准,并建立了相应的检测方法等。我国对饲料中二噁英也给予了高度的重视,已建立专门的检测实验室,并开展饲料中二噁英的检测技术和污染状况调查研究。但全球范围内,随着斯德哥尔摩公约新增 POPs,对科学研究提出了新的研究课题,尤其在我国尤为重要,因为很多的化学品在欧美等发达地区的减产或停产,间接导致了我国相关产品生产的增加。在中国,很多溴代的阻燃剂和应用广泛的全氟化合物的产量在世界上所占的比例越来越高。

1.3 饲料质量安全检测技术

针对饲料工业快速发展的需要,尤其是高新技术产品及饲料、营养研究的最新进展需要开展相应的“快”、“高”、“难”检测技术的研究,如对饲料中违禁药物、霉菌毒素等有毒有害物质的高通量快速检测技术的研究,对饲料中痕量有害物质的检测技术的研究,转基因饲料中外源基因的筛查及定性研究,微生态制剂的质量检测技术研究等。

1.3.1 显微镜检测

饲料显微镜检测的主要目的是靠外表特征(体视显微镜检测)或细胞特点(生物显微镜检测),对单独的或者混合的饲料原料和杂质进行鉴别和评价。如果将饲料原料和掺杂物或污染物分离开以后再作比例测量,则可用显微镜检测方法对饲料原料作定量鉴定。总之,无掺假或污染的饲料原料,其化学成分与本地区推荐或报告的标准或者平均值将非常接近。借助饲料显微镜检测能告诉饲料原料的纯度,若有一些经验者还能对质量做出令人满意的鉴定。用显微镜检查饲料质量,在美国目前已经普及。这种方法具有快速准确、分辨率高等优点。此外,还可以检查用化学方法不易检出的项目如某些掺假物等。与化学分析相比,这种方法不仅设备简单(用 50~100 倍放大镜和 100~400 倍立体显微镜)、耐用、容易购得,而且在每个样品的分析费用方面要求都少得多。商品化饲料加工企业和自己生产饲料的大型饲养场都可以采用这种方法,对饲料原料的质量进行初步的评估。

1.3.2 点滴试验和快速试验

为了检测某种影响饲料质量的物质是否存在,许多快速化学试验法和点滴试验法已研究出来。另外,在鉴定饲料原料和配合饲料的真实质量上,对化学分

析和饲料显微镜检测都有帮助。大豆制品的脲酶活性分析可以反映出大豆制油加工过程中蒸炒得是否充分以及养分的利用情况。加上几滴 50% 的盐酸溶液,并注意二氧化碳气泡的形成,或者分离出四氯化碳中的掺杂物,即可鉴别出米糠中掺合的石灰石粉末。为了检查预混饲料、浓缩饲料和配合饲料中是否有某些药物、其他饲料添加剂以及矿物质和维生素,许多点滴试验方法已经研究出来。这些方法中许多非常简便,一般养殖场也可以做。而有些技术则需要复杂的、相当贵的化学试剂,所以,其仅限用于商品化饲料生产。

饲料显微镜检测和点滴试验可在不同规模饲料生产企业中予以应用。在饲料加工生产过程中采用各种方法进行饲料质量检测是最理想的。然而,实际上饲料生产的规模影响检测方法的应用。对日产量大,价格和质量具有竞争性的商品化饲料生产者来说,保证进厂饲料原料和出厂饲料产品两者的质量都非常重要。有必要将饲料显微镜检测与点滴试验、快速试验以及化学分析相结合,从而把所有的饲料质量检测方法全部都利用起来,进行综合评定。对于小规模饲料产地加工业和饲养场,一般无力提供装备精良的实验室进行化学分析,建议将开展定性、定量的全面饲料显微镜检测与某些快速试验和点滴试验相结合。总之,这些小厂和养殖场一般能够有效地采用饲料显微镜检测以及某些点滴、快速试验方法,如脲酶活性检验、尿素检验、石灰石掺假检验以及简单的浮选法检验。所有这些技术全都非常简单而实用。只要稍加培训推广,一些小型饲料加工厂和饲养场,就能以较低的成本生产出优质的饲料来。

1.3.3 化学分析技术

化学分析是饲料分析测定中最为普遍采用的方法。该类技术主要指根据化学滴定(酸碱滴定、氧化还原滴定和电位滴定等)、吸光光度法、重量法和酶消化法等分析原理,借助常规仪器器皿如分析天平、分光光度计、酸度计、滴定管、电位测定仪、干燥箱、高温电炉、水浴锅、凯氏定氮装置或脂肪分析仪或索氏抽提装置、纤维分析仪或抽滤装置等小型仪器进行的分析。常规分析适合于饲料中大量成分的准确定量、定性分析,具有分析成本低、易操作掌握、重复性好等有点,容易普及,所以目前所有的饲料生产企业均配备常规分析实验室。

在饲料分析中,粗蛋白质、水分、钙、磷、粗纤维、粗脂肪、粗灰分、淀粉、酸性洗涤纤维、中性洗涤纤维、淀粉糊化度、水溶性氯化物、脲酶活性、体外胃蛋白酶消化率、加工指标和部分饲料添加剂等均采用常规化学分析方法进行测定。随着科学技术的不断发展,自动化或半自动化的常规分析仪器设备不断被开发出来,如全自动或半自动定氮仪、脂肪仪和纤维分析仪等,这些仪器操作简单、安全

且可以脱手批处理,大大提高了分析的效率,减少了人为操作产生的误差,进一步提高了常规分析的效率和精度。

1.3.4 仪器分析技术

饲料中维生素、微量元素、氨基酸、有毒有害物质、药物等由于含量较低,它们的测定都需要借助先进的大型仪器设备如高效液相色谱、原子吸收分光光度仪、氨基酸自动分析仪、薄层色谱、液相色谱质谱仪和气相色谱质谱仪等进行,仪器分析的准确度、精确度和灵敏度非常高,检测限可达 mg/kg, $\mu\text{g}/\text{kg}$, 甚至 ng/kg 水平。但设备昂贵,实验室的设施条件要求也较高。仪器分析技术包括样品的前处理技术和分离检测技术。

1. 样品前处理技术

样品前处理是仪器分析必不可少的环节。样品处理的目的是将待测成分从样品中释放出来、除去样品中的干扰物质、将待测成分转换为可检测的状态、达到可检测的浓度范围和溶于可进行分析的介质。样品前处理方法主要包括了待测组分的消解、提取、净化、浓缩及衍生化等环节。快速、有效、简单的样品分析处理方法是分析工作者追求的目标。迄今为止,许多分析方法的前处理技术得到改进,新的处理方法和技术也在相继出现,如微波消解、固相萃取、快速溶剂提取等,对提高样品处理的效率提供了技术支撑。

2. 分离检测技术

饲料中元素分析分有机元素和无机元素,无机元素(微量元素、有毒有害元素,氟除外)主要采用原子吸收光谱、原子发射光谱、原子荧光等光谱技术等进行分析,有机元素碳、氮、氧、硫采用元素分析仪来测定。饲料中维生素、氨基酸、有机酸和饲料药物添加剂主要采用高效液相色谱法进行分离测定,根据分析对象的特点采用不同类型的检测器、色谱柱和其他色谱条件进行分离测定。

饲料中直接或间接易挥发性物质如农药残留、抗氧化剂、胆固醇、长链脂肪酸、挥发性脂肪酸等对采用气相色谱进行分离测定。由于多数以上待测组分不直接具有挥发性,所以通常需要采用衍生化技术衍生后再进行气相色谱测定。饲料中的非法添加物的分析所采用色谱进行分离测定,质谱技术进行确证。目前饲料分析中普遍采用的分离确证技术主要有液相色谱质谱联用、液相色谱串联质谱、气相色谱质谱联用、气相色谱串联质谱。由于禁用药物和其他非法添加物要求不得检出,因此方法的检出限比定量限更为重要。环境持久性污染物的

检测需要采用气相色谱或高分辨串联质谱进行测定。

1.3.5 近红外光谱快速预测技术

近红外光谱技术(NIRS)是20世纪70年代兴起的有机物质快速分析技术。该技术首先由美国农业部Norris开发,近30年来随着光学、电子计算机学科的不断发展和硬件的不断改进,软件版本不断翻新,使得该技术的稳定性、实用性不断提高,应用领域也日渐拓宽。近红外光谱分析技术在测试饲料成分前只需对样品进行粉碎处理,应用相应的定标软件,在1min内就可测出样品的多种成分含量。由于它具有简便、快速、相对准确等特点,许多国家已将该技术成功地应用于食品、石油、药物等方面的质量检验。在饲料质量检验方面,不仅用于常量成分分析,而且在微量成分如氨基酸、有毒有害成分的测定以及饲料营养价值评定,如单胃动物有效能值、氨基酸利用率、反刍动物饲料营养价值评定方面也获得了许多可喜的成果。该技术还应用于许多先进的饲料厂的原料质量控制,产品质量监测等现场在线分析。

近红外光谱技术虽然具有快速、简便、相对准确等优点,但该法估测准确性受许多因素的影响。其中以样品的粒度及均匀度影响最大,粒度变异直接影响近红外光谱的变异。虽然在样品光谱处理时采用了二阶导数,减少了粒度差异引起的误差,但在实际工作中更重要的是使定标及被测样品制样条件一致,保证样品具有粒度分布均匀,减少由于粒度变异引起的误差。

1.3.6 生物学分析检测技术

随着生物学技术的不断发展和饲料质量安全快速分析需求的增加,基于免疫化学的酶联免疫吸附测定法(enzyme-linked immunosorbent assay, ELISA)和基于分子生物学的聚合酶链式反应(polymerase chain reaction, PCR)等快速检测方法越来越广泛应用于饲料安全检测。ELISA主要应用于饲料中的霉菌毒素如黄曲霉毒素 B_1 、农药残留、兽药等测定。目前已经开发出很多商业性的试剂盒。该类方法具有最低检出浓度低、专一性强、成本低、分析速度快等特点,用于定性和半定量测定,尤其适合于现场大批样品的筛选分析。但该方法的缺点是容易受基质干扰,产生交叉反应。PCR方法目前主要用于为了防止疾病(如疯牛病)的传播,饲料中不同动物源性如牛羊源成分的检测和转基因饲料的检测,通常要求最低检出限为0.1%。此外,基于免疫化学和分子生物学的各种芯片和传感器也越来越多用于饲料安全检测和评价。

1.4 饲料检测方法的标准化

所谓标准化,是以具有重复生产特征的事物为对象,以实现最佳经济效益为目标,有组织地制定、修订和贯彻各种标准的整个活动过程。饲料工业标准化主要包括原料标准、产品标准、检测方法标准、通用技术要求标准、饲料加工机械标准和管理标准等几个方面。

1.4.1 标准等级

我国饲料工业标准分为四级:国家标准、行业标准、地方标准和企业标准。国家标准是要在全国范围内统一的技术要求,由国务院标准化行政主管部门制定,如 GB 10648—2013《饲料标签》标准和 GB 13078—2001《饲料卫生标准》等。行业标准是在没有国家标准的情况下,需要在某个行业范围内统一的技术要求,由国务院有关行政主管部门指定,并报国务院标准化行政主管部门备案,如农业部颁发的 NY/T 934—2005《饲料中地西洋的测定 高效液相色谱法》等。当公布了国家标准,相应的行业标准即行废止。地方标准是在没有国家标准和行业标准的情况下,需要在省、自治区和直辖市范围内统一的工业产品安全、卫生要求,并报国务院标准化行政主管部门和国务院有关行政主管部门备案。此外,企业标准是企业依据已有国家标准或行业标准,制定的严于国家标准或行业标准,或在没有国家标准或行业标准情况下,企业制定的标准,主要包括产品标准和检测方法标准,仅适用于企业内部。

1.4.2 标准性质

国家标准或行业性标准按照其性质又可分为强制性标准、推荐性标准和指导性技术文件。保障人体健康、人身、财产安全的标准和法律、行政法规规定强制执行的标准为强制性标准,如《饲料标签》标准和《饲料卫生标准》,这些标准一般为国家标准。推荐性标准一般为行业标准和非强制性国家标准,如饲料原料标准、检测方法标准等。地方性标准只有在本地区为强制性标准。国家强制性标准、推荐性标准和指导性技术文件代号分别为 GB、GB/T 和 GB/Z。

1.4.3 我国饲料标准化工作现状与展望

饲料标准是建立安全优质高效饲料生产体系的基石。经过多年的不懈努力,我国已基本建立了一套结构合理、功能配套的标准化体系。截至 2014 年

6月30日,经全国饲料工业标准化委员会审查后由国务院标准化行政主管部门发布的国家标准和有关行政主管部门发布的行业标准共328项。国家标准中有2项强制性标准,其余为推荐性标准。2项强制性标准为《饲料标签》和《饲料卫生标准》。目前已经颁布的标准基本涵盖了饲料原料、饲料添加剂、饲料产品、检测方法和饲料机械等各方面。

加入WTO后,在标准化方面,我国按照WTO/TBT协定的要求,严格按照有关国际组织制定的国际文件实施我国的标准化工作。目前我国现行的饲料安全、卫生方面的标准、检测方法标准及管理标准,特别是通用基础性标准,还满足不了生产、使用、管理和国际贸易的需要。因此,当前饲料工业标准制定、修订的重点已转向安全卫生和基础性标准,相应加大了卫生标准和饲料添加剂检测方法标准的制定力度。对于一些新型的饲料添加剂产品,如酶制剂、微量元素氨基酸螯合物、中草药提取物等,除安全、卫生标准外,迫切需要加快检测技术标准的制定,以便统一方法、统一标准,用一把尺子衡量市场产品质量。

2 饲料样品的采集与制备

【内容提要】

本章着重介绍了饲料样品采样的目的、要求和基本方法,样品的制备方法以及样品的登记和保管要求。

样品的采样和制备是饲料分析中两个极为重要的步骤,直接决定着分析结果的准确性。因此掌握正确的样品采集和制备方法对确保分析数据的准确性和代表性至关重要。

2.1 样品的采集

样品的采集是饲料分析的第一步。样品是待检饲料原料或产品的一部分。从待测饲料原料或产品中按规定扦取一定数量、具有代表性样品的过程称为采样。

2.1.1 采样的目的

采样的根本目的是通过对样品的理化指标的分析,客观反映受检饲料原料或产品的品质。样品的分析结果有不同的用途。对饲料工业而言,采样左右着许多方面的决策,并且这种影响面很广泛,具体主要表现在以下几个方面:

- (1)选择饲料原料。
- (2)选择原料供应商。
- (3)接收或拒绝某种饲料原料。
- (4)判断产品的质量是否符合规格要求和保证值,以决定产品出厂与否或仲裁买卖双方的争议。
- (5)判断饲料加工程度和生产工艺控制质量。
- (6)分析贮存条件对原料和产品质量的影响程度。
- (7)保留每一批饲料原料或产品的样品,以备急需时备用。
- (8)分析测定方法的准确性和实验室(人员)之间操作误差的比较。

由权威实验室仔细分析化验的样品可作为参照样品。将参照样品均匀分成

若干平行样品,分别送往不同实验室或人员进行分析,比较不同实验室或人员测定结果的差异,用于校正或确定某一测定方法或某种仪器的准确性,规范实验分析操作规程,提高分析人员的操作水平。

由上可见,采样对饲料工业的影响是非常广的。正如 Gehrt(1976)所述:“采样比分析更为重要”。

2.1.2 采样的要求

1. 样品必须具有代表性

受检饲料容积和重量往往都很大,而分析时所用样品仅为其中的很小一部分,所以,样品采集的正确与否决定分析样品的代表性,直接影响分析结果的准确性。因此,在采样时,应根据分析要求,遵循正确的采样技术,并详细注明饲料样品的情况,使采集的样品具有足够的代表性,使采样引起的误差减至最低限度,使所得分析结果能为生产实际所参考和应用。否则,如果样品不具有代表性,即使一系列分析工作非常精密、准确,无论分析了多少个样品的数据,其意义都不大,有时甚至会得出错误结论。事实上,实验室提交的分析数据不可能优于所采集的样品。

2. 必须采用正确的采样方法

正确的采样应从具不同代表性的区域取几个样点,然后把这些样品充分混合成为整个饲料的代表样品,然后再从中分出一小部分作为分析样品用。采样过程中做到随机、客观,避免人为和主观因素的影响。

3. 样品必须有一定的数量

不同的饲料原料和产品要求采集的样品数量不同,主要取决于以下几个因素:

(1)饲料原料和产品的水分含量。水分含量高,则采集的样品应多,以便干燥后的样品数量能够满足各项分析测定要求。反之,水分含量少,则采集的样品数量可相应减少。

(2)原料或产品的颗粒大小和均匀度。原料颗粒大、均匀度差,则采集的样品应多。

(3)平行样品的数量。同一样品的平行样品数量越多,则采集的样品数量就越多。

4. 采样人员应有高度责任心和熟练的采样技能

采样人员应明白自己是饲料厂管理及产品质量的“眼睛”,应具有高度的责

任心,在采样时,认真按操作规程进行,不弄虚作假和谋取私利,及时发现和报告一切异常的情况。

采样人员应通过专门培训,具备相应技能,经考核合格后方能上岗。

5. 重视和加强管理

主管部门、权威检测机构和饲料企业必须高度重视采样和分析的重要性,加强管理。管理人员必须熟悉各种原料、加工工艺和产品;对采样方法、采样操作规程和所用工具提供相应规定;对采样人员提供培训和指导。

2.1.3 采样工具

采样工具种类很多,但必须符合要求:能够采集饲料中的任何粒度的颗粒,无选择性;对饲料样品无污染,如不增加样品中微量金属元素的含量或引入外来生物或霉菌毒素。目前使用的采样工具主要有以下几种。

1. 探针采样器

探针采样器也叫作探管或探枪,是最常用的干物料采样工具。其规格有多种,有带槽的单管或双管,具有锐利的尖端(图 2.1)。

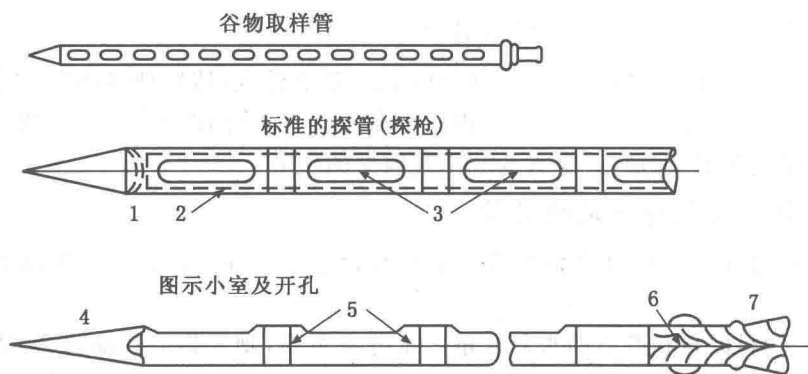


图 2.1 谷物取样器(探管)

1. 外层套管 2. 内层套管 3. 分隔小室 4. 尖顶端
5. 小室间隔 6. 锁扣 7. 固定木柄

2. 锥形袋式取样器

此种取样器是用不锈钢制作的,特点是具有一个尖头、锥形体和一个开启的进料口(图 2.2)。

3. 液体采样器

(1)空心探针。实际上是一个镀镍或不锈钢的金属管,直径为 25 mm,长度为 750 mm,管壁有长度为 715 mm,宽度为 18 mm 的孔,孔边缘圆滑,管下端为圆锥形,与内壁成 15° 角,管上端装有把柄。常用作桶和小型容器的采样。

(2)炸弹式或区层式采样器。为密封的圆柱体,可用作散装罐的液体采样,能从贮存罐的任何指定区域采样。当到达贮罐底部时,提起一个阀,或如果在中间的深度取样时,它可由一根连在该阀的柱塞上的绳子手动提起(图 2.3)。

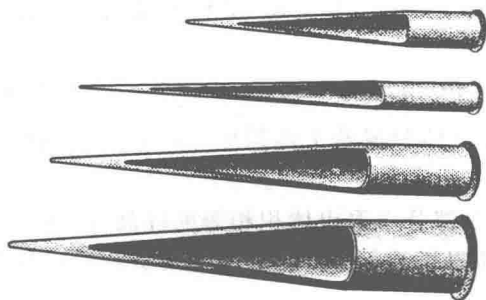


图 2.2 锥形袋式取样器



图 2.3 炸弹式液体取样器

4. 自动采样器

自动采样器可安装在饲料厂的输送管道、分级筛或打包机等处,能够定时、定量采集样品。自动采样器适合于大型饲料企业,其种类很多,根据物料类型和特性、输送设备等进行选择。

5. 其他采样器

剪刀(或切草机)、刀、铲、短柄或长柄勺等也是常用的采样器具。

2.1.4 采样步骤和基本方法

1. 采样的步骤

(1)采样前记录。采样前,必须记录与原料或产品的相关资料,如生产厂家、生产日期、批号、种类、总量、包装堆积形式、运输情况、贮存条件和时间、有关单据和证明、包装是否完整、有无变形、破损、霉变等。

(2)原始样品采集。也叫初级样品,是从生产现场如田间、牧地、仓库、青贮