

最新 畜禽养殖手册系列

实用饲料检验手册

佟建明 主编
萨仁娜 张琪 副主编

SHI YONG SI LIAO JIAN YAN SHOU CE

中国农业出版社



实用饲料检验手册

佟建明 主 编
萨仁娜 张 琪 副主编

中国农业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

实用饲料检验手册/佟建明主编. —北京:中国农业大学出版社, 2001. 8

ISBN 7-81066-292-9/S · 233

I. 实… II. 佟… III. 饲料-检验-手册 IV. S816.17-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 52172 号

责任编辑 思 路

封面设计 郑 川

出 版 中国农业大学出版社
发 行
经 销 新华书店
印 刷 北京丰华印刷厂
版 次 2001 年 8 月第 1 版
印 次 2001 年 8 月第 1 次印刷
开 本 32 印张 12 311 千字
规 格 850×1 168
印 数 1~5 000
定 价: 16.00 元

图书如有质量问题本社负责调换

社址 北京市海淀区圆明园西路 2 号 邮政编码 100094

电话 010-62892633 网址 www.cau.edu.cn

前 言

饲料检验就是通过人体感官或借助化学试剂和化验室的设备,客观地测定或评价饲料品质或其中特定成分的浓度或其质量特性。通过检测确定饲料原料或产品是否具有规定的营养成分或符合规定的加工质量,而不应含有超标准的对畜禽等动物有毒害作用的成分,从根本上保证饲料产品的质量,以满足动物的营养需要。因此,饲料检验无论对饲料生产厂,还是对养殖场来说都具有重要意义。

本书全面介绍了饲料原料和产品中的营养成分,包括常规营养成分、维生素、氨基酸和微量元素等和饲料中有毒、有害物质及微生物的分析检验方法;同时还介绍了饲料产品的物理性质的检验方法;特别注意了对方便、简捷、实用的快速检验方法进行收集整理;此外,饲料检验设计与质量分析,饲料化验室中常用标准溶液的配制技术也在本书中做了较详细的介绍。

本书在取材方面注重了全、新、实用的原则,目的是为在实际生产中从事质量控制的人员提供有益的指导和帮助。饲料检验是一项严肃、认真的工作,尽管我们在编写过程中认真编写了每项检测技术,然而不免存在疏漏和错误,敬请广大读者批评指正。

编者

2000年8月

目 录

第一章 总则	(1)
第一节 饲料检验的基本要求.....	(1)
第二节 分析结果的表示与数据处理.....	(3)
第二章 检验质量保证	(11)
第一节 样品的采集、制备与保存	(11)
第二节 分析方法的评价和选择.....	(13)
第三节 影响分析准确度的因素.....	(16)
第四节 分析质量的监控与评价.....	(18)
第三章 饲料原料一般性检验	(22)
第一节 一般性检验的含义和方法.....	(22)
第二节 异物及杂质分析.....	(23)
第三节 饲料显微镜检查方法.....	(26)
第四章 饲料常规成分检测	(32)
第一节 水分的测定.....	(32)
第二节 粗蛋白质的测定.....	(38)
第三节 粗脂肪的测定.....	(45)
第四节 粗纤维的测定.....	(47)
第五节 粗灰分的测定.....	(50)
第六节 微量元素预混合饲料混合均匀度测定法.....	(51)
第七节 配合饲料粉碎粒度测定法.....	(53)
第八节 配合饲料混合均匀度测定法.....	(54)
第五章 饲料添加剂矿物质原料检测方法	(58)
第一节 饲料级硫酸铜.....	(58)
第二节 饲料级硫酸锌.....	(63)

第三节	饲料级硫酸亚铁·····	(68)
第四节	饲料级硫酸锰·····	(71)
第五节	饲料级亚硒酸钠·····	(75)
第六节	饲料级碘化钾·····	(79)
第七节	饲料级磷酸氢钙·····	(82)
第八节	饲料级氯化钴·····	(90)
第九节	饲料级硫酸镁·····	(94)
第六章	维生素添加剂检测方法·····	(98)
第一节	维生素 A 乙酸酯微粒 ·····	(98)
第二节	维生素 E 粉 ·····	(101)
第三节	维生素 K ₃ ·····	(103)
第四节	维生素 B ₁ (盐酸硫胺) ·····	(110)
第五节	维生素 B ₁ (硝酸硫胺) ·····	(115)
第六节	维生素 B ₂ ·····	(119)
第七节	维生素 B ₆ ·····	(124)
第八节	维生素 D(泛酸钙)·····	(129)
第九节	烟酸·····	(135)
第十节	烟酰胺·····	(140)
第十一节	叶酸·····	(145)
第十二节	维生素 C(抗坏血酸)·····	(149)
第十三节	维生素 B ₁₂ 粉剂 ·····	(153)
第十四节	氯化胆碱·····	(156)
第十五节	生物素的检测·····	(161)
第七章	氨基酸检测方法·····	(165)
第一节	饲料级 L-赖氨酸盐酸盐含量的测定 ·····	(165)
第二节	蛋氨酸测定方法·····	(166)
第八章	饲料中矿物元素的检测方法·····	(170)
第一节	锌·····	(170)

第二节	锰·····	(173)
第三节	铁·····	(175)
第四节	铜·····	(176)
第五节	钙·····	(179)
第六节	总磷·····	(184)
第七节	钼·····	(186)
第八节	水溶性氯化物·····	(189)
第九节	碘·····	(193)
第十节	硒·····	(198)
第十一节	钴·····	(200)
第九章	饲料中有害元素检测方法·····	(203)
第一节	氟·····	(203)
第二节	总砷·····	(206)
第三节	铬·····	(215)
第四节	镉·····	(218)
第五节	汞·····	(221)
第六节	铅·····	(224)
第十章	饲料中维生素检测方法·····	(228)
第一节	维生素 B ₁ ·····	(228)
第二节	维生素 B ₂ ·····	(233)
第三节	维生素 B ₆ ·····	(237)
第四节	维生素 C ·····	(239)
第五节	维生素 A ·····	(245)
第六节	维生素 D ₃ ·····	(250)
第七节	维生素 E ·····	(253)
第八节	烟酸·····	(255)
第九节	维生素 K ₃ ·····	(258)
第十节	泛酸·····	(261)

第十一节	氯化胆碱·····	(264)
第十二节	叶酸·····	(265)
第十三节	维生素 A、维生素 D、维生素 E 的高效液 相色谱法·····	(267)
第十一章	饲料微生物检测方法·····	(270)
第一节	概述·····	(270)
第二节	霉菌的检验方法·····	(278)
第三节	细菌总数检验方法·····	(282)
第四节	酵母菌检验方法·····	(288)
第五节	芽孢杆菌的检验方法·····	(292)
第六节	乳酸菌的检验方法·····	(296)
第七节	青储饲料中的微生物检验方法·····	(298)
第八节	沙门氏菌的检验方法·····	(302)
第九节	大肠菌群的检验方法·····	(318)
第十二章	常见饲料毒素检测方法及中毒防治·····	(329)
第一节	亚硝酸·····	(329)
第二节	游离棉酚·····	(333)
第三节	饲料中异硫氰酸酯、噻唑烷硫酮的检验方法 ·····	(337)
第四节	氰化物·····	(346)
附录一	标准溶液的配制与标定·····	(351)
附录二	试验方法中一些辅助方法·····	(363)
参考文献	·····	(376)

第一章 总 则

第一节 饲料检验的基本要求

一、试剂的要求

化学试剂分为4级:1级为优级纯、保证试剂,简称GR级,用做基准物质。2级为分析纯,简称AR级,做一般分析或要求较高的分析时使用。分析纯试剂在化学分析中应用最普遍。3级为化学纯,简称CP级,做一般要求较低的分析用。4级为实验试剂,简称LR级,纯度较低,分析中很少采用。在配制洗液等时,也有使用工业品级药品的。其他如指示剂、生物试剂、染料和层析用试剂等均根据国家试剂规格要求。应当根据分析项目及方法的规定,正确地选用试剂。本书中所用化学试剂,除说明者外,均为分析纯级。

二、一般器皿的要求

分析时所需器皿应根据要求选用。一般而论,试剂瓶和容器最好使用硬质玻璃的。一般软质玻璃有较强的吸收力,将待测溶液中的某些离子吸附,而又有钠离子等溶入溶液中。一般玻璃容器耐酸而不耐碱,所以,对长时间储存强碱溶液的容器,应选用耐碱腐蚀的。某些对玻璃侵蚀性强的试剂,可选用塑料瓶储存。

在使用白金(铂)器皿时,要特别注意遵守使用规则。

器皿必须十分洁净,否则会造成误差,在微量分析中更为重要。器皿清洁方法可根据情况,采用合成洗衣粉、铬酸洗液和有机溶剂等来清洗。一般情况下,采用中性合成洗衣粉洗涤或浸泡(必要时加热或煮沸)器皿,效果很好,并且使用方便,不腐蚀衣物和皮肤。

当器皿内壁吸附金属离子时,可用盐酸或硝酸洗涤。

铬酸洗液是棕色溶液,具有强烈的氧化能力。其配制方法如下:工业用重铬酸钾(或钠)100 g,加水约 350 ml,加热溶解成饱和溶液,然后徐徐加入浓硫酸至 1 000 ml。使用日久变淡后,氧化能力降低,可补加硫酸来帮助恢复酸的强度。当洗液完全变成绿色时,其中大部分高价化合物已变成低价硫酸铬而失去氧化能力,此时洗液应当废弃。玻璃器皿在浸泡于洗液之前,应用水清洗干净,并除去凡士林和油脂等油状物,将水沥干,以免使洗液浓度过快地降低,失去清洗能力。浸泡后的器皿先用自来水后用蒸馏水彻底洗净。

比色皿的清洗要小心,根据不同情况,可以用水、洗衣粉溶液和铬酸洗液洗涤。必要时可以用温热的上述溶液洗涤,但不宜用温度太高的溶液洗涤及长期浸泡;不宜在较高温度的烘箱中烘干,以免粘合处脱开或破碎。应急使用时,要除去比色皿内水分,先用滤纸吸干大部分水分,然后用无水甲醇或乙醇和乙醚除尽残存的水分。特别要保护比色皿的两侧透光面,不应使表面损伤或毛糙,否则将影响测定结果。

不应当用去污粉及硬质刷子猛力刷洗玻璃器皿,因为这会使玻璃(尤其是软质玻璃)表面毛糙,吸附离子或其他杂质,影响测定结果,或者难以清洗而造成污染。

三、蒸馏水的要求

在一般的测定项目中,可用普通蒸馏水,但普通蒸馏水中含有二氧化碳、挥发性酸、氨和微量金属离子等,所以,在进行灵敏的微

量测定时,往往需将蒸馏水做特殊处理。一般可用硬质全玻璃蒸馏器重蒸一次或用离子交换纯水器处理,即可得到高纯度的纯水。蒸馏水的纯度可以用化学方法(例如测定酸根、金属离子和氨等)或用电导仪和专门的水纯度测定仪来测定。一般电导率达 $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$,水是很纯净了,但电导度不能表示有机物的污染。特殊分析对水的特殊要求,在有关分析方法中叙述。

第二节 分析结果的表示与数据处理

一、有效数字

在分析数据的记录、计算和报告时,要注意有效数字问题。有效数字是表示数字的有效意义。那种认为在一个数值中小数点后面的位数越多,就越精确,或者在计算结果中,保留的位数越多,准确度便越高的想法都是错误的。这样做不仅使计算繁杂重复,容易引起差错,而且也没有意义。因此,在数据处理时,要遵守下列基本法则:

(1)记录测量数值时,只保留一位可疑数字;在结果报告中,也只能报告到可疑的那位数,不能列入后面的无意义数。

(2)可疑数以后的数字可根据4舍5入,奇进偶舍的原则处理。即可疑数以后的数字若为5时,则根据前数字决定或舍或入。5之前为奇数则进位为1,5之前为偶数则舍去。例如,将27.025和27.035取为4位有效数字时,结果分别为27.02与27.04。

(3)在加减计算中,各数所保留的小数点后的位数,应与所给各数中,小数点后位数最少的相同。例如, $2.03 + 1.0 + 1.2034$,结果应为4.2而不是4.2334。在乘除中,各因子保留的位数,以百分误差或有效数字位数最少的为标准,所得积或商的精确度,不应大于精确度最小的那个因子。例如,0.0121、25.64、1.05782这3

个数字的百分误差分别为 0.8, 0.04, 0.000 09, 故其积应为 0.328。

(4) 在计算平均值时, 若为 4 个或超过 4 个数相平均, 则平均值的有效数字可增加一位; 在所有计算式中, 常数 π 、 e 的数值以及乘数为 $\sqrt{2}$ 、 $1/3$ 等的有效数字, 可认为无限制, 即在计算中需要几位就可以写几位。

二、平均值

常用的平均值有算术平均值、均方根平均值、加权平均值、中位值和几何平均值等数种, 其中最常用的为算术平均值。可以证明, 若观测值的分布为正态(常态)分布, 则在一组等精密度测量中, 算术平均值为最佳值或最可信赖值。

三、数据的取舍

在一组测定值中, 常常发现某一数值较其他数值相差很远, 只有当充分证明这一数值是由于某种偶然过失所造成时才能舍弃, 否则应重复实验多次。如果没有充分的理由, 则用下述 2 种方法中的任一种来决定数据的取舍。

(一) 根据偏差与或然误差之比决定数据的取舍

例如, 某一组测定数据为 1.52, 1.42, 1.61, 1.54, 1.55, 1.49, 1.68, 1.46, 1.83 和 1.50, 其中 1.83 为可疑值, 可按下述步骤决定取舍:

1. 求出包括可疑值在内的算术平均值及或然误差

算术平均值 $\bar{X} = 1.564$

各测定值与平均值之差的平方和 $\sum d_i^2 = 0.120 2$

或然误差 $r = 0.674 5 \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = 0.674 5 \sqrt{\frac{0.120 2}{9}} = 0.078$

2. 算出可疑值平均值的偏差以及同或然误差之比

$$\text{偏差 } d = 1.83 - 1.564 = 0.266$$

$$\text{与或然误差之比 } d/r = 0.266 / 0.078 = 3.4$$

3. 根据下表所列测定次数 n 与相应的 d/r 决定数据的取舍, 若计算的 d/r 大于表中的 d/r 值, 则舍弃; 反之, 则保留。

n	d/r
5	2.5
10	2.9
15	3.2
20	3.3

上例中 $n = 10$, 查表 $d/r = 2.9$, 因 $3.4 > 2.9$, 故 1.83 应舍弃。

(二) 根据偏差与标准差之比决定数据的取舍

只有当数据分布按正态分

布时, 才可用下法权衡此数可否舍去:

$$\frac{\text{可疑值} - \text{不包括可疑值在内的平均值}}{\text{标准差}} = \frac{d}{\sigma}$$

此数大于 3 者, 可舍去; 小于 3 者应保留; 保留数就同其他测定值同样作为结果平均值(证明见下节)。

四、误差、准确度和精确度

测定值与真实值之差叫误差。误差来源包括分析方法、仪器、试剂、外来杂质污染、操作过失等等许多因素。经常重复向同一方向发生的误差称为系统误差; 由于未知的因素引起的误差, 大小不一, 或正或负, 称为偶然误差。

误差的表示方法有 2 种: 测定值与真实值之间的差数, 称为绝对误差; 测定值与真实值的差数对真实值的百分数, 称为相对误差。例如, 某一物真实质量为 1.000 g, 测定值为 0.998 g, 则此测定的绝对误差为 $0.998 - 1.000 = -0.002$ g, 相对误差为 $-0.002/1.000 \times 100 = -0.2\%$ 。

误差是有方向的, 所以可以相加减。在测定中, 如果各步骤所

产生的误差的正负不清楚,则测定总误差为各步骤所产生的误差的绝对值总和。

准确度表示测定值与真实值之间的误差,主要由系统误差所决定。精确度(精密性)则表示几次测定结果与测定平均值的偏差,是由偶然误差造成的。因此,准确度表示测定结果很好,而精确度高只说明测定方法很稳定,重现性好。正如射击打靶一样,偏离靶心很远,且不集中于一处,表示准确度和精确度都很差;虽偏离靶心,但集中于某一很小范围内,则表示准确度差而精确度高;集中击中靶心附近,则表示准确度和精确度都很高。理想的测定是有很高的准确度和精确度的。

在一般情况下,被测物的真实值是不知道的。测定的目的是希望知道真实值,而测定结果乃是用几次测定的平均值表示,结果的可靠性用精确度表示。所以,这种表示只有在系统误差很小或者用系数校正的情况下才有意义。

偶然误差所决定的精确度可以用统计学方法处理,并用均方差来表示:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}} = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

式中: σ ——均方差(亦有称标准差);

x ——测定值;

$\bar{x}$ ——算术平均值;

n ——测定次数;

d ——偏差。

比较均方差与偶然误差 2 式,不难看出它们之间的关系为:

$$r = 0.6745\sigma$$

均方差不仅是一组测量中各个测定值的函数,而且对一组测

量中的较大误差或较小误差感觉比较灵敏,故均方差为表示精确度的较好办法。

一般测定的分布可看做是正态分布,如图 1-1 所示。

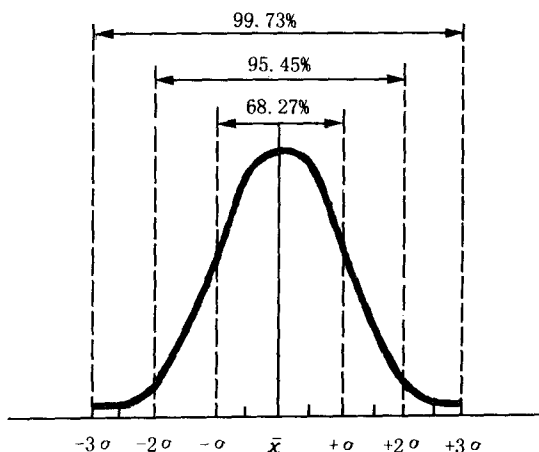


图 1-1 正态分布图

可以证明,当测定值的误差介于 $\pm 0.67\sigma$ 时,或然率为 50%,此知与 $r = 0.6745\sigma$ 的关系相符合;当误差介于 $\pm 1.96\sigma$ 时,或然率为 95%,即有 95%的测定次数其测定值在平均数 $\pm 1.96\sigma$ 之内;当误差介于 $\pm 3\sigma$ 时,或然率为 99.73%,故可以认为超过 $\pm 3\sigma$ (即 $d/\sigma > 3$)的误差,一定不属于偶然误差而为系统误差。 $\bar{x} \pm 1.96\sigma/n$ 表示测定准确值有 95%的机会包括在此范围内,即:

$$95\% \text{ 平均可信区间: } x_{0.95} = \bar{x} \pm 1.96 \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

$$\text{标准偏差: } k = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100$$

$$\text{标准误差(标准误)}: S = \frac{E_s}{\bar{x}} \times 100 = \frac{\sigma}{x \sqrt{n}} \times 100$$

在饲料化学分析中,已越来越多地应用统计学的方法来处理测定数据。如果正确运用统计学方法,可使实验设计严密,节省人力、物力和时间,并能用最科学的方法表示结果。这里叙述的只是最简单的和常用部分,若需要深入了解,可参阅数理统计方面的专著,进一步掌握和运用。

五、提高准确度与可靠性的方法

为了提高测定方法的准确度和测定结果的可靠性,可以采用以下几种方法。

(一)对各种试剂、仪器及器皿进行鉴定或校正

各种计量测试仪器,如天平(包括砝码)、温度计、折射仪和分光光度计等,都应按规定定期送计量管理部门鉴定,以保证仪器的灵敏度和准确度。用做标准容量的容器或移液管等,最好经过标定,按校正值使用。各种标准试剂(尤其是容易变化的试剂)应按规定定期标定,以保证试剂的浓度或质量。

(二)增加测定次数

一般来说,测定次数越多,则平均值越接近真实值,偶然误差可以抵消,所以结果就越可靠。但是实际上不可能对每一个样品进行很多次测定,因为这会造成人力、物力和时间的很大浪费,而且往往是不必要的。一般每个样品应平行测定2次,误差在规定范围内,取其平均值计算。如果误差较大,则应增加1次或2次。根据单次测定报告的结果是不可靠的。要求精密的测定,还应当增加测定次数。利用这种方法可以减少由偶然误差引起错误的可能性,并往往可以发现误差的来源。

(三)做空白试验

在测定时同时做空白试验,在测定值中扣除空白值,就可以抵

消许多尚不明了的因素的影响。例如,试剂及测定过程中发生的干扰或变化所造成的影响,通过做空白试验就可消除这一误差因素。

(四)做对照试验

在测定样品的同时,测定一系列标准溶液配制的对照(比色分析中称为标准比色法),样品和标准按完全相同的步骤操作,最后将结果进行比较。这样也可以抵消许多不明了的因素的影响。在一些稳定性较差的方法中,尤其必要做对照试验。

(五)做回收试验

在样品中加入标准物质,测定其回收率,可以检验分析方法的准确程度和样品所引起的干扰误差,并可同时求出精确度,所以,回收率测定是一种常用检验方法。

在一个样品系列中,加入一系列已知量的欲测物质的标准溶液,然后与原样品同时测定,则测定结果之差应等于加入的标准物质质量。回收率的计算为:

$$K(\text{回收率}) = \frac{C}{A} \times 100\%$$

式中: C ——实际测得的标准物的量;

A ——加入标准物的量。

按上节介绍的统计学方法计算其平均值、均方差、95%可信区间、标准(偏)差和标准误差。

(六)标准曲线的回归

在用比色、荧光和色谱等方法分析时,常常需要制备一套标准物质系列,测定其参数(光密度、荧光强度和峰高等),绘制其与标准物质量之间的关系曲线,称为标准曲线。但是标准曲线的点阵往往不在一条直线上,这时可用回归法求出该线的方程,就能最合理地代表此标准曲线。

一般以物质的含量或浓度作为变数,标绘在横坐标(x)上,测得的参数做因变数,标绘在纵坐标(y)上,根据最小乘法原理,计