

尿素对膨化大豆粉三聚氰胺背景残留量的影响

潘瑞珍¹, 林美凤², 郑香霖², 陈启发², 李耀平³

(1. 福建省华龙饲料集团有限公司, 福建 福州 350002; 2. 福建省水产饲料研究会, 福建 福州 350003;
3. 福建出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 福建 福州 350003)

摘要: 在大豆粉中分别添加 0.5% 和 1.0% 的农用尿素, 以未添加农用尿素的大豆粉为对照组, 通过干法单螺杆膨化机 (EXT-155G) 加工, 检测膨化前后大豆粉样本的三聚氰胺残留含量, 并采用 SPSS 17.0 对其膨化前后独立样本的三聚氰胺残留含量作均数 *t* 检验。随机试验结果显示: 添加农用尿素的大豆粉膨化前后的三聚氰胺残留量差异极显著 ($P < 0.01$)。可见, 添加尿素的大豆粉在干法膨化工艺过程存有三聚氰胺背景残留增量。

关键词: 尿素; 大豆粉; 膨化; 三聚氰胺; 背景残留

中图分类号: TQ 2226.62

文献标识码: A

Urea's Effects on the Melamine Residues in Extruded Soybean Powder

PAN Rui-zhen¹, LIN Mei-feng², ZHENG Xiang-lin², CHEN Qi-fa², LI Yao-ping³

(1. Hualong Feedstuffs Technology and Development Group, Fuzhou, Fujian 350002, China;
2. Aquatic Feed Research Society of Fujian, Fuzhou, Fujian 350003, China; 3. Inspection & Quarantine Technique Centre of Fujian Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Fuzhou, Fujian 350003, China)

Abstract: The single screw dry extruder (EXT-155G) processing experiments were carried out to investigate the urea's effect on the melamine residue in extruded soybean powder with three level of urea [0% (control group), 0.5% and 1.0%] respectively. The melamine residue in the samples of different groups before and after extruded for the mean T test by SPSS 17.0. The randomized trial results showed that the melamine residue in the experiments (supply with urea) before and after extruded has significant difference ($P < 0.01$). In summary, it suggested that soybean powder with urea in the dry extrusion process can increase the melamine residue.

Key words: urea; soybean powder; extrude; melamine; residual amount

为排除三聚氰胺背景残留困扰、确保膨化水产配合饲料产品的质量安全, 于 2009 年开展水产膨化颗粒配合饲料三聚氰胺背景残留探究工作。本试验为前期部分工作。

尿素是工业生产三聚氰胺的原料之一。普通鱼粉含有少量尿素, 而虾、蟹、鱼饲料配方选用鱼粉和膨化大豆的比比较大。为探究尿素是否是水产配合饲料膨化工艺过程生成三聚氰胺背景残留增量的因素, 进而分析原料中尿素含量及加工工艺参数对水产配合饲料生成三聚氰胺背景残留增量的影响, 保障水产膨化颗粒饲料产品的三聚氰胺残留不超标准 ($2.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 分别于 2009 年 12 月 8 日和 2010 年 5 月 24 日, 在福建省华龙饲料集团公司的膨化大豆车间, 用大豆 (粉) 添加农用尿素, 采用干法单螺杆膨化机进行破坏性试验。并于 2011 年

2 月 23 日进行膨化大豆粉生产在线试验, 对无添加农用尿素的大豆粉原料和膨化后的膨化大豆粉采样, 检测三聚氰胺含量, 用 SPSS 17.0 对其膨化前后独立样本的三聚氰胺残留含量统计分析。

1 材料与amp;方法

1.1 设备、材料和仪器

1.1.1 膨化机 北京洋工现代机械开发有限公司 (型号 EXT-155G) 干法单螺杆膨化机。

1.1.2 试验材料 大豆, 农用尿素。

1.1.3 样品容器 250 mL 广口玻璃瓶。

1.1.4 检测仪器 高效液相色谱-串联质谱仪, Waters Quattro Premier XE。

1.2 试验方法

1.2.1 尿素添加量的拟定 据 GB/T 19164-2003

收稿日期: 2011- 04- 02 初稿; 2011- 05- 19 修改稿

作者简介: 潘瑞珍 (1969-), 女, 高级畜牧师, 研究方向: 饲料添加剂开发与应用

基金项目: 福建省海洋与渔业厅项目 (2009 年)

鱼粉的理化指标-尿素项目的限量（0.3%~0.7%）^[2]，考量水产配合饲料常规比率初次拟定，在大豆和大豆粉中分别添加 0.5%和 1%农用尿素。对膨化大豆粉正常生产作在线试验，视其农用尿素添加量为 0.00%。

1.2.2 待测与对照样品配制 （1）大豆添加 0.5% 农用尿素：用 1 kg 尿素添加 2 倍的水，粗调成尿素水溶液，与 200 kg 大豆反复翻拌，并同时用小喷壶把尿素溶液喷洒到大豆料堆中，充分混合后，将混合大豆装袋，约 15 min 后，通过粉碎机粗粉碎，装袋备用；（2）大豆粉添加 1% 农用尿素：用 250 kg 大豆粉与 2.5 kg 农用尿素通过饲料搅拌机组均匀混搓；（3）空白对照试验：用 800kg 大豆粉，无添加农用尿素，用以测定膨化前后大豆粉三聚氰胺含量。

表 1 添加 0.5% 尿素的大豆粉膨化前后样本(n= 6) 的三聚氰胺含量

Table 1 The melamine content in the soybean powder with urea before and after extruded (n= 6)				
(单位: μg • kg ⁻¹)				
样本号	膨化后三聚氰胺含量		膨化前三聚氰胺含量	
	样品标识	三聚氰胺含量	样品标识	三聚氰胺含量
1	HL091218-H 1	88.43	HL091218-Q 1	0.000
2	HL091218-H 2	76.17	HL091218-Q 2	0.000
3	HL091218-H 3	117.96	HL091218-Q 3	0.000
4	HL091218-H 4	45.38	HL091218-Q 4	0.000
5	HL091218-H 5	59.78	HL091218-Q 5	0.000
6	HL091218-H 6	143.31	HL091218-Q 6	0.000
平均		88.51±36.63		0.000

注: P< 0.01。

1.2.3 清理膨化机 先卸下模头，清除膨化机腔内存存旧料，复原，空载试车。

1.2.4 采样、填写采样记录表 待设备负荷运转正常后直接从膨化腔的进料口投喂添加尿素的大豆粉。当膨化腔外壳法兰盘上的温度计超过 122℃、膨化工况相对稳定后，分别在膨化腔的进料口和膨化产品的出料端，相应时刻，各采样 8 次，分别放入各自的样品袋里翻倒混合。之后，各分装样品瓶，贴样品标识。填写采样记录表。送检。

1.2.5 样品的尿素检测 采用 GB/T 19164-2003 附录 C（规范性附录）鱼粉内掺加尿素含量的测定方法^[2]。

1.2.6 样品的三聚氰胺检测 采用 HPLC-MS/MS

法。

1.2.7 试验数据分析 试验所得数据以平均数±标准差 ($\bar{x}\pm s$) 表示，采用 SPSS 17.0 软件进行 *t* 检验。

2 结果与分析

2.1 添加 0.5% 尿素的大豆粉膨化前后三聚氰胺含量变化

添加尿素大豆粉膨化前后样本的三聚氰胺含量见表 1（由福建出入境检验检疫局检验检疫技术中心于 2010 年 1 月 13 日出具的检测报告，表 2、3 同）。

大豆粉原料样本 (n= 6) 的尿素含量检测值为 0.26%。通过膨化加工，膨化大豆粉样本的三聚氰胺残留增量为 45.38~ 143.31 μg • kg⁻¹，均值为 88.51μg • kg⁻¹ (n= 6)。方差分析 (*F*= 11.982, *P*= 0.006< 0.01) 结果显示，两组数据差异极显著，说明膨化后三聚氰胺含量极显著高于膨化前 (*P*< 0.01)。

表 2 添加 1% 尿素的大豆粉膨化前后样本(n= 6) 的三聚氰胺含量

Table 2 The melamine content in the soybean powder with urea before and after extruded (n= 6)				
(单位: μg • kg ⁻¹)				
样本号	膨化后三聚氰胺含量		膨化前三聚氰胺含量	
	样品标识	三聚氰胺含量	样品标识	三聚氰胺含量
1	HL1005-H 1	168.426	HL1005-Q 1	54.297
2	HL1005-H 2	202.321	HL1005-Q 2	158.779
3	HL1005-H 3	176.531	HL1005-Q 3	136.632
4	HL1005-H 4	325.732	HL1005-Q 4	127.857
5	HL1005-H 5	191.832	HL1005-Q 5	56.550
6	HL1005-H 6	170.071	HL1005-Q 6	1.578
平均		205.82 ±60.20		89.28 ±60.91

注: P< 0.01。

2.2 添加 1% 尿素的大豆粉膨化前后三聚氰胺含量变化

试验结果显示，添加 1% 尿素的大豆粉样本膨化前三聚氰胺含量为 1.578~ 158.779 μg • kg⁻¹，均值为 89.28 μg • kg⁻¹ (n= 6)；膨化后的三聚氰胺残留量为 168.264~ 325.732 μg • kg⁻¹，均值为 205.819 μg • kg⁻¹ (n= 6)。经方差分析、*t* 检验结果显示：膨化后三聚氰胺含量极显著高于膨化前 (*P*< 0.01)。

2 3 空白对照试验结果

试验结果显示 (表 3), 无添加尿素随机试验的大豆粉样本膨化前后的三聚氰胺含量均小于 50 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($n=5$), 低于仪器检测限。

表 3 无添加尿素(空白)大豆粉膨化前后样本 ($n=5$) 的三聚氰胺含量

Table 3 The melamine content in the soybean powder without urea (control) before and after extruded ($n=5$)
(单位: $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

样本号	膨化后三聚氰胺含量		膨化前三聚氰胺含量	
	样品标识	三聚氰胺含量	样品标识	三聚氰胺含量
1	HL. D1102-H 1	< 50	HL D1102-Q 1	< 50
2	HL. D1102-H 2	< 50	HL D1102-Q 2	< 50
3	HL. D1102-H 3	< 50	HL D1102-Q 3	< 50
4	HL. D1102-H 4	< 50	HL D1102-Q 4	< 50
5	HL. D1102-H 5	< 50	HL D1102-Q 5	< 50

3 讨 论

3 1 本试验结果显示, 添加农用尿素的大豆粉, 其膨化后的三聚氰胺含量显著高于膨化前 ($P<0.01$)。无添加尿素 (空白) 随机试验膨化前后样本的三聚氰胺含量都是低于仪器检测限。可见, 添

加农用尿素的大豆粉在干法膨化工艺过程存在三聚氰胺背景残留增量。据此提示, 尿素是大豆粉干法膨化工艺过程生成三聚氰胺背景残留增量的因素之一。

3 2 三聚氰胺属于化工原料, 不属于饲料食品常规检测项目, 过去正常情况下, 很少有人会想到去检测它, 水产饲料三聚氰胺的检测实践经验也尚很有限。故对痕量三聚氰胺样品的检测采用 LG-MSMS 法容待实践降低系统误差^[3-5]。

致谢: 华龙饲料集团公司陈斌同志参加试验工作, 仅致谢忱!

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB / T 19164-2003 鱼粉国家标准 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
[2] 张力. SPSS 13.0 在生物统计中的应用 [M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2006.
[3] 中华人民共和国农业部行业标准. NY/T 1372-2007 饲料中三聚氰氨的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
[4] 董永超, 高木珍, 李俊, 等. GC-MS 法检测包装材料中的三聚氰酸残留 [J]. 饲料工业, 2010, 31 (2): 49-51.
[5] 徐英江, 宫向红, 张秀珍, 等. 超高效液相色谱-串联质谱测定海水及沉淀物中三聚氰胺 [J]. 质谱学报, 2009, 30 (2): 70-73.

(责任编辑: 柯文辉)