

# 饲用硫酸亚铁工业化包被技术

胥传来 王日希东 刘当慧

(无锡轻工大学食品学院, 无锡, 214036)

**摘要** 研究了工业化生产包被饲用硫酸亚铁的工艺与参数,以及包被剂的种类和用量,并以稳定性较差的 VA 和 VC 作为重点,详细研究了经工业化包被处理后的饲用硫酸亚铁的稳定性及其复配预混料中对 VA、VC 的稳定性影响。结果表明,通过工业化生产的包被硫酸亚铁的纯度达到了 87.29%,亚铁离子的含量为 17.58%,复合预混料中载体的水份为 13.1% 时,VA 的留存率由原来的 6.7% 提高到了 63.1%,VC 的留存率由原来的 3.0% 提高到了 8.7%。首选的包被剂为包被剂 II、III。

**关键词** 包被;硫酸亚铁;维生素

**中图分类号** S816.72

## 0 前 言

微量元素和维生素是动物维持正常生理功能所必需的营养物质,也是预混合饲料中的主要营养成分。一般认为,某些微量元素是饲料(尤其是预混料)维生素失去生物活性的催化剂,而且这些微量元素本身(如硫酸亚铁)也很不稳定,容易降低或丧失其活性。特别是我国饲料生产中常用的硫酸亚铁,虽然具有较高的生物学效价,但它含有结晶水甚至游离水,易吸湿返潮和结块,除影响其粉碎及流动性能外,最严重的问题是其对维生素的破坏作用及自身的氧化变质问题。

国外解决这一问题有多种方法,但在我国具体使用时都有这样或那样的实际问题。在国内,某些小厂为解决含水硫酸亚铁的粉碎问题,采用贝壳粉、石粉等与其一道粉碎,结果造成硫酸亚铁被严重氧化(生物学效价大幅度下降)。某些大厂引进了微量元素烘干设备或建立烘房,但尚未考虑其稳定化处理的其它措施,也缺少载体烘干的设施。七五期间,已研制出七水硫酸亚铁,经包被剂包被后可大大改善其化学稳定性,其效果远比一水硫酸亚铁好。本文中研究的是,在七五研究成果的基础上进一步实现工业化生产。确定工业化生产工艺与参数,以及包被剂的种类和用量,并以稳定性较差的 VA 和 VC 作为重点,研究经工业化包被处理后的饲用硫酸亚铁的稳定性及其在复配预混料中对 VA 和 VC 稳定性的影响。

1 试验材料与方法

1.1 材料

硫酸亚铁为工业副产品,复配预混料中硫酸亚铁为经过不同工艺、不同包被剂处理后的相应产品。氧化锌, KI,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均为饲料级。维生素为饲料级或药用级,VA为国产微粒粉剂,含量为 50万 IU/g; VC为国产的抗坏血酸(纯度为 98%)。铁、锌、锰均通过 40目,铜通过 80目,碘通过 150目。

1.2 配方

各试验处理中均采用如表 1所示的肉鸡复合预混料配方,在配合饲料中的添加比例为%,并加有 VC及氯化胆碱

表 1 试验预混料配方

| 组分              | 含量 /Kg  | 组分               | 含量 /Kg | 组分       | 含量 /Kg |
|-----------------|---------|------------------|--------|----------|--------|
| VA              | 120万 IU | VB <sub>12</sub> | 2mg    | Mn       | 7500mg |
| VD <sub>3</sub> | 25万 IU  | D-泛酸钙            | 1000mg | Cu       | 800mg  |
| VE              | 1500mg  | 烟酸               | 4000mg | I        | 40mg   |
| VK <sub>3</sub> | 200mg   | 叶酸               | 100mg  | VC       | 5000mg |
| VB <sub>1</sub> | 200mg   | Fe               | 8000mg | 50% 氯化胆碱 | 100g   |
| VB <sub>2</sub> | 600mg   | Zn               | 8000mg | 载体(次粉)   |        |
| VB <sub>6</sub> | 200mg   |                  |        |          |        |

1.3 分析方法

- 1)  $\text{Fe}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$  采用分光光度法(AACC法)
- 2) VA,VC采用高效液相色谱仪(HPLC WATERS 290)

分析 VA时的技术参数为:

分析柱 C-18反相柱 300× 4mm  
流动相 甲醇:水= 95: 5, MS= 1.5ml/min  
检测器 U. V Detector, AUFS= 0.5, λ= 295nm  
柱温 30℃  
回收率 98.3%,变异系数 3.2%;

分析 VC时的技术参数为:

分析柱 C-18反相柱 300× 4mm  
流动相 0.05mol/L NaOAC-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>缓冲液,调节 PH= 4.8  
流速 0.8 ml/min  
检测器 U. V Detector, AUFS= 0.5, λ= 245nm  
柱温 25℃  
回收率 90.0%, 93.8%, 变异系数 4.51%, 7.37%.

1.4 贮藏条件

复配预混料试验条件均为 40℃下贮藏 30d.

2 试验结果与讨论

在“七五”成果的基础上进行实验室试验,中试生产及工业化生产。

- 1) 确定工艺路线;
- 2) 确定包被剂的种类和用量;
- 3) 包被后产品中硫酸亚铁的含量;
- 4) 包被产品与石粉混合后(1∶1)贮存亚铁离子的变化情况;
- 5) 复配预混料在 40℃ 30d 的条件下,VA 和 VC 的留存率。

2.1 实验室研究结果

工艺流程:

原料——管道气流烘干——粉碎——包被——计量——成品

包被剂的种类及添加量为:包被剂Ⅰ 20%,包被剂Ⅱ 20%,硬脂酸钙 3%,包被剂Ⅲ 20%。

复合预混料配方组成:包被硫酸亚铁,ZnO,KI,CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,VA 微粒粉剂,抗坏血酸,50% 氯化胆碱(麸型),VB<sub>1</sub>,VB<sub>2</sub>,VB<sub>6</sub>,载体为次粉,水份 13.1%。

详细结果见表 2。

表 2 包被处理后产品的稳定性及复配后对 VA,VC 的影响

|             |          | 检 测 项 目                       |                                                       |                                                       |                                                                      | 复配预混料<br>40℃ 30d 后维<br>生素的留存率 |       |
|-------------|----------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------|
|             |          | Fe <sup>2+</sup><br>含量<br>(%) | 硫酸亚铁<br>(FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)<br>(%) | 相对湿度 92.5%<br>广口瓶中存放 5d<br>后的 Fe <sup>2+</sup> /Fe(%) | 与等量细石粉混匀<br>广口瓶中存放 5d 后<br>(相对湿度 92.5%)<br>的 Fe <sup>2+</sup> /Fe(%) | VA(%)                         | VC(%) |
| 第一批<br>包被处理 | 不包被      | 19.87                         | 98.64                                                 | 41.2                                                  | 33.4                                                                 | 7.8                           | 4.0   |
|             | 包被剂Ⅰ 20% | 18.91                         | 93.89                                                 | 87.1                                                  | 84.34                                                                | 70.7                          | 18.7  |
|             | 包被剂Ⅱ 20% | 18.84                         | 93.55                                                 | 89.41                                                 | 82.61                                                                | 76.8                          | 21.5  |
|             | 包被剂Ⅲ 20% | 18.78                         | 95.53                                                 | 86.33                                                 | 80.41                                                                | 73.6                          | 17.8  |
|             | 3% 硬脂酸钙  | 19.24                         | 93.25                                                 | 90.12                                                 | 87.34                                                                | 69.4                          | 7.7   |
| 第二批<br>包被处理 | 包被剂Ⅰ 20% | 16.42                         | 81.53                                                 | 86.1                                                  | 81.4                                                                 | 69.4                          | 12.5  |
|             | 包被剂Ⅱ 20% | 16.28                         | 80.83                                                 | 90.4                                                  | 87.3                                                                 | 71.6                          | 14.4  |
|             | 包被剂Ⅲ 20% | 16.34                         | 81.13                                                 | 87.6                                                  | 84.5                                                                 | 60.7                          | 11.2  |
|             | 3% 硬脂酸钙  | 19.67                         | 97.67                                                 | 91.2                                                  | 89.0                                                                 | 73.3                          | 13.1  |

2.2 中试试验结果

中试在无锡第四制药厂烘干车间进行,工艺流程:

原料——振动流化床烘干——粉碎——包被——计量——成品

本次试验的目的在于降低包被剂的用量,改善生产环境,同时探索一种较好的烘干处理硫酸亚铁的方法

包被剂的种类和用量:

包被剂Ⅰ (15%),包被剂Ⅱ (15%),硬脂酸钙 (3%),包被剂Ⅲ (15%)。

复合预混料配方组成:包被硫酸亚铁,ZnO,KI,CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O,MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O,VA 微粒粉剂,抗坏血酸,50% 氯化胆碱(麸型),VB<sub>1</sub>,VB<sub>2</sub>,VB<sub>6</sub>,烟酸,D- 泛酸钙;载体为次粉,水份 13.1%。

试验结果见表 3.

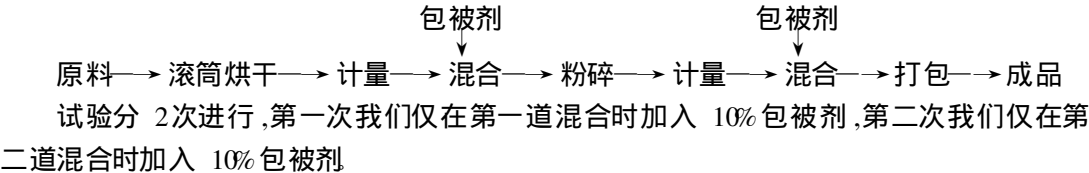
表 3 中试产品的稳定性及复配后对 VA、VC 的影响

|       |          | 检 测 项 目                    |                                                       |                                                        |                                                                       | 复配预混料<br>40℃ 30d 后维<br>生素的留存率 |        |
|-------|----------|----------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------|
|       |          | Fe <sup>2+</sup><br>含量 (%) | 硫酸亚铁<br>(FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)<br>(%) | 相对湿度 92.5%<br>广口瓶中存放 5d<br>后的 Fe <sup>2+</sup> /Fe (%) | 与等量细石粉混匀<br>广口瓶中存放 5d 后<br>(相对湿度 92.5%)<br>的 Fe <sup>2+</sup> /Fe (%) | VA (%)                        | VC (%) |
| 第一批处理 | 不包被      | 19.7                       | 97.82                                                 | 42.7                                                   | 31.4                                                                  | 6.3                           | 4.2    |
|       | 包被剂Ⅰ 15% | 17.45                      | 86.64                                                 | 82.16                                                  | 76.71                                                                 | 71.8                          | 9.4    |
|       | 包被剂Ⅱ 15% | 16.84                      | 83.62                                                 | 79.64                                                  | 73.7                                                                  | 70.6                          | 11.3   |
|       | 包被剂Ⅲ 15% | 16.47                      | 81.78                                                 | 78.48                                                  | 73.1                                                                  | 68.8                          | 14.8   |
|       | 3% 硬脂酸钙  | 19.13                      | 94.99                                                 | 85.41                                                  | 78.67                                                                 | 72.7                          | 10.4   |
| 第二批处理 | 包被剂Ⅰ 15% | 17.67                      | 87.33                                                 | 82.24                                                  | 77.97                                                                 | 71.2                          | 14.6   |
|       | 包被剂Ⅱ 15% | 16.63                      | 82.57                                                 | 80.74                                                  | 74.31                                                                 | 73.4                          | 17.8   |
|       | 包被剂Ⅲ 15% | 16.71                      | 82.97                                                 | 81.29                                                  | 77.40                                                                 | 71.4                          | 17.8   |
|       | 3% 硬脂酸钙  | 19.24                      | 95.53                                                 | 86.45                                                  | 80.23                                                                 | 70.4                          | 8.1    |

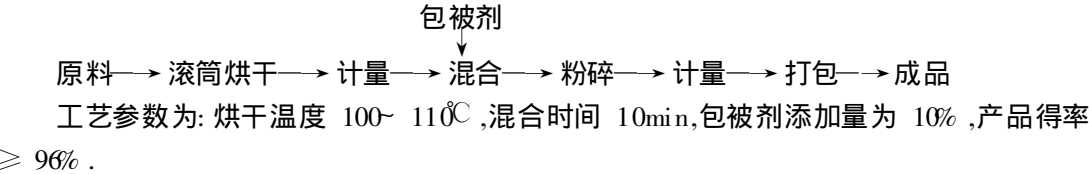
2.3 工业化生产结果

与国内贸易部饲料工业技术开发中心协作进行试验。试验的主要目的是进一步降低包被剂的用量和成本。在现有的工艺与设备的基础上,寻找较为合适的包被剂添加及处理方法。

工艺流程:



通过测定,第二次试验较为理想,且得率稍高(第一次得率 96%,第二次 98%),但在试验过程中发现,在第二道混合加入包被剂时,粉碎机常有堵塞现象,特别是其处于地下室的管道堵塞严重。因此,为了维持正常的生产,建议采用第一道添加工艺,即:



根据上述工艺参数,进行两批系列试验和测定,详细结果见表 4.

复合预混料配方组成: 包被硫酸亚铁, ZnO, KI, CuSO<sub>4</sub>· 5H<sub>2</sub>O, MnSO<sub>4</sub>· H<sub>2</sub>O, VA 微粒粉剂, 抗坏血酸, 50% 氯化胆碱(麸型), VB<sub>1</sub>, VB<sub>2</sub>, VB<sub>6</sub>, 烟酸, D- 泛酸钙;载体为次粉,水份 13.1%.

为了进一步降低包被剂的成本,提高产品的纯度,在本研究中,包被剂的添加总量减少了 10%,其结果见表 4.

由表 4 可知,采用 5% 包被剂Ⅲ+ 5% 滑石粉进行包被时(包被剂成本最低),硫酸亚铁的纯度达到了 87.29%,亚铁离子的含量为 17.58%. 复合预混料中载体的水份为 13.1% 时,VA 的留存率由原来的 6.7% 提高到了 63.1%,VC 的留存率由原来的 3.0% 提高到了

8.7%。由于试验所用的载体含水量太高(13.4%),总的看来,维生素的损失量仍较大,但是,试验组与对照组的差距很大,效果极其显著。

表 4 工业化生产产品的稳定性及复配后对 VA、VC 的影响

|             |                        | 检 测 项 目                    |                                                       |                                                       |                                                                      | 复配预混料<br>40℃ 30d 后维<br>生素的留存率 |       |
|-------------|------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------|
|             |                        | Fe <sup>2+</sup><br>含量 (%) | 硫酸亚铁<br>(FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O)<br>(%) | 相对湿度 92.3%<br>广口瓶中存放 5d<br>后的 Fe <sup>2+</sup> /Fe(%) | 与等量细石粉混匀<br>广口瓶中存放 5d 后<br>(相对湿度 92.3%)<br>的 Fe <sup>2+</sup> /Fe(%) | VA(%)                         | VC(%) |
| 第<br>一<br>批 | 不包被                    | 19.48                      | 96.72                                                 | 43.5                                                  | 31.6                                                                 | 6.7                           | 3.0   |
|             | 5% 包被剂 I<br>+ 5% 滑石粉   | 18.66                      | 92.65                                                 | 81.03                                                 | 78.34                                                                | 64.3                          | 7.8   |
|             | 5% 包被剂 II<br>+ 5% 滑石粉  | 18.07                      | 89.72                                                 | 79.24                                                 | 75.11                                                                | 61.2                          | 8.3   |
|             | 5% 包被剂 III<br>+ 5% 滑石粉 | 16.93                      | 83.96                                                 | 79.07                                                 | 73.47                                                                | 59.4                          | 7.2   |
|             | 3% 硬脂酸钙<br>+ 7% 滑石粉    | 16.24                      | 80.64                                                 | 83.45                                                 | 79.05                                                                | 60.5                          | 9.4   |
|             | 10% 四川自贡<br>包被剂        | 17.09                      | 84.86                                                 | 75.78                                                 | 68.23                                                                | 57.4                          | 5.9   |
|             | 5% 包被剂 I<br>+ 5% 滑石粉   | 19.17                      | 95.18                                                 | 84.36                                                 | 80.24                                                                | 69.7                          | 9.4   |
|             | 5% 包被剂 II<br>+ 5% 滑石粉  | 18.44                      | 91.56                                                 | 82.71                                                 | 78.64                                                                | 65.3                          | 11.6  |
|             | 5% 包被剂 III<br>+ 5% 滑石粉 | 17.58                      | 87.29                                                 | 81.94                                                 | 77.58                                                                | 63.1                          | 8.7   |
|             | 3% 硬脂酸钙<br>+ 7% 滑石粉    | 17.70                      | 87.88                                                 | 84.78                                                 | 81.45                                                                | 66.4                          | 10.2  |
| 第<br>二<br>批 | 10% 四川自贡<br>包被剂        | 18.13                      | 90.02                                                 | 78.21                                                 | 70.49                                                                | 60.04                         | 6.12  |

注:表中 Fe<sup>2+</sup> 含量测定数据由北京中宏联营公司化验室提供

2.4 包被剂

硬脂酸钙近年来价格有所上涨,对于饲料级硫酸亚铁的生产成本影响较大。包被剂 I,包被剂 II,包被剂 III 都是工业产品的下脚料,价格低廉,是包被剂的首选原料。

包被剂 I 和 II 都是碳水化合物类物质,无毒无害,可以食用,包被剂 III 是一种酸性变性淀粉类物质,粘性很强,可食用而无毒性<sup>[1]</sup>,这在“美国联邦食品与化妆品法则条例(C<sup>o</sup> F<sup>o</sup> R)”中已有说明。包被剂 I 和 II 也具有粘性,易溶于水,而且是很好的金属隔离物,能有效地将金属元素包被与外界隔离,而且对金属离子具有一定的络合作用。据介绍,包被剂 I 和 II 还是一种表面活性剂<sup>[2]</sup>。

为了探讨这三种包被剂对硫酸亚铁包被效果的机理,进行了显微观察,同时对未包被的硫酸亚铁也进行了观察。观察发现,包被剂是以包被层的形式完全包在硫酸亚铁晶体微粒周围,有效地隔离了硫酸亚铁,防止了铁离子和结晶水对 VA 和 VC 的影响,同时还有效地防止了外界物质对硫酸亚铁的影响,防止了 Fe<sup>2+</sup> 的氧化,保护了 Fe<sup>2+</sup>。部分机理在“美国化学文摘”中也有报导<sup>[3]</sup>。

3 结 论

1) 通过对工业化生产的测定,硫酸亚铁的纯度达到了 87.29%,亚铁离子的含量为

17.58%,复合预混料中载体水份为 13.1%,VA的留存率由原来的 6.7%提高到了 63.1%,VC的留存率由原来的 3.0%提高到了 8.7%,达到了研究预期的指标和要求

2) 通过研究,确定了工业化生产的较佳工艺路线及工作参数

3) 找到了较为合适的包被剂种类及添加比例和包被处理方法

4) 包被处理能够有效地包被硫酸亚铁,有效地消除了它对 VA,VC的严重影响。同时也有效地保护了硫酸亚铁,防止了  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化。

#### 参 考 文 献

- 1 The Code of Federal Regulations, USA, 1982
- 2 Kirk-othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd ed, 12 369~ 372
- 3 Macmillan, Melvin, Chemical Abstracts, 94 45866u
- 4 商业部赴美预混料考察报告, 1984
- 5 AACC, 8th Edition, March, 1983
- 6 日本农林省畜牧局卫生课. 饲料添加物成分规格等收藏书

## Industrial Production Technology of Feed Grade Coated Ferrous Sulfate

Xu Chuanlai Wang Xidong Liu Danghui

(School of Food Science& Technology, Wuxi University of Light Industry, Wuxi, 214036)

**Abstract** In this paper, the technology and parameter of the industrial production of the feed grade coated Ferrous Sulfate and the kinds and the amount of the coating reagent are discussed. The studies emphasize the influence on the stability of feed grade coated Ferrous sulfate and the stability of VA and VC after the industrial production. The result shows the purity of feed grade coated ferrous is 87.29%, the content of  $\text{Fe}^{2+}$  is 17.58% by industrial producing. The ratio of VA preservation ( $40^{\circ}\text{C}$ , 30 days) is raised from the former 6.7% to now 63.1% and the ratio of VC preservation ( $40^{\circ}\text{C}$  30days) is raised from the former 3.0% to now 8.7% at 13.1% moisture content of the carrier in the complex premix. The coating reagent I, II and III are selected first of all.

**Key-words** coating reagent; ferrous sulfate; vitamin