

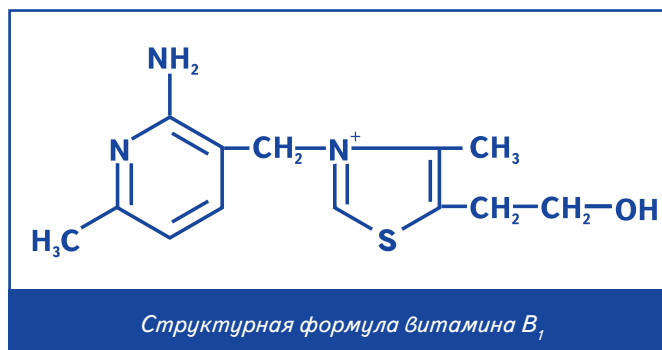
КАКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯЮТ НА ТОЧНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВИТАМИНА В₁ В ПРЕМИКСАХ

М. ФИЛИППОВ, канд. биол. наук, директор по качеству, компания «Коудайс МКорма»

Премикс — это важная и самая дорогостоящая составная часть комбикорма или БВМК. В свою очередь в его рецепте наиболее дорогим компонентом являются витамины, в том числе водорастворимые, или, как их принято еще называть, витамины группы В. И пусть конкретный вклад цены витамина В₁ (тиамин) в конечную стоимость премикса не так велик, в том числе по сравнению с другими витаминами группы В, биологическое влияние этого витамина на здоровье животных трудно переоценить.

В соответствии с ГОСТ Р 52356-2005 «Премикусы. Номенклатура показателей» витамин В₁ относится к гарантированным показателям, то есть разработаны методы лабораторного анализа, позволяющие достоверно контролировать его содержание в премиксах. В настоящее время действуют два стандарта: ГОСТ 32042-2012 «Премикусы. Методы определения витаминов группы В» и ГОСТ 31483-2012 «Премикусы. Определение содержания витаминов: В₁ (тиаминхлорида), В₂ (рибофлавина), В₃ (пантотеновой кислоты), В₅ (никотиновой кислоты и никотиламида), В₆ (пиридоксина), В_с (фолиевой кислоты), С (аскорбиновой кислоты) методом капиллярного электрофореза». В этих ГОСТ указаны допустимые отклонения для витамина В₁, также они указаны в ГОСТ 26573.0-2017 «Премикусы. Технические условия» п. 4.2.3. — не более 15%.

Не редки случаи, когда результаты анализа лаборатории показывают отклонение по содержанию витамина В₁ в премиксе, превышающее 15%, допустимых ГОСТ, причем как в меньшую, так и в большую сторону от количества, заявленного в рецепте. Это вызывает вполне предсказуемую реакцию у покупателей премиксов — им поставили несоответствующий рецепту продукт. Для того чтобы понять природу подобных отклонений, необходимо рассмотреть основные причины, которые могут влиять на точность и правильность результатов анализа.



ОТБОР ОБРАЗЦОВ И РАССЛОЕНИЕ ПРЕМИКСА ПРИ ТРАНСПОРТИРОВКЕ

Одним из наиболее важных факторов, влияющих на конечные результаты анализа, является отбор образцов. Образцы премиксов отбирают в соответствии с требованиями ГОСТ 13496.0-2016 «Комбикорма, комбикормовое сырье. Методы отбора проб». В п. 4.1. данного ГОСТ четко написано: «От соблюдения методов выделения выборки, отбора точечных проб и подготовки пробы для анализа во многом зависят конечные результаты испытаний продукции проверяемой партии». Поскольку премикс поставляется в основном в мешках, то отбор проб осуществляют в соответствии с разделом 7.1.1.3 «Отбор проб упакованной продукции». При соблюдении требований ГОСТ отобранные пробы получаются гомогенными и представительными. Иными словами, отобранный образец по процентному содержанию в нем всех компонентов соответствует той партии премикса, от которой его отбирали. По своему многолетнему опыту поездок для участия в совместном отборе образцов могу отметить, что только единичные хозяйства следуют требованиям ГОСТ. Зачастую на складе покупателя лаборант, кладовщик или сменный мастер делает обычный крестообразный разрез на верхнем мешке одного из паллетов, совком отбирает сверху «пробу» премикса в количестве 200–300 г и считает это средним образцом всей поступившей партии в количестве 10 или 20 т. На замечание, что необходимо отбирать по ГОСТ, следует «гениальный» ответ: «Премикс должен быть всегда гомогенный, поэтому не важно, откуда отбирали и сколько мешков открывали, — все и везде должно

быть одинаковым. А если требуется отбор по ГОСТ, значит премикс плохой».

Сегодня при производстве премиксов применяются высокотехнологичные смесители, которые обеспечивают высокую гомогенность смешивания — 97–98%, несмотря на то, что в их состав могут входить более 40 разных компонентов с частицами различных размеров — от 0,05 до 2 мм и различной удельной плотности — от 0,24 до 3,93 кг/дм³ (для витамина В₁ — 0,526 кг/дм³). Говоря фигурально, производители премиксов вынуждены смешивать шарики для настольного тенниса и свинцовую дробь. После смешивания гомогенная смесь упаковывается в мешки, в каждом из которых гарантированно есть все компоненты, предусмотренные рецептом, в необходимых концентрациях из расчета на 1 кг премикса. В процессе транспортировки в авто- или железнодорожном транспорте мешок с премиксом подвергается длительной вибрации, вызывающей перераспределение частиц компонентов в зависимости от их размера и удельной плотности (это физические законы, которые изменить или «обмануть» невозможно!). В итоге в мешке остаются те же и в том же количестве витамины, аминокислоты, ферменты, микроэлементы и прочие компоненты, но распределены они теперь неравномерно по объему мешка — слоями по его толщине, так как на паллете он лежал на боку. Мелкие и тяжелые частицы оказываются внизу, крупные и легкие — сверху, а в середине находится смесь крупных тяжелых и мелких легких частиц. Специалисты, которые разрабатывали ГОСТ на отбор образцов, эти особенности учли, поэтому в ГОСТ внесено следующее требование: точечные пробы должны отбираться из нескольких мест в мешке и из достаточного количества мешков от одной партии, чтобы обеспечить репрезентативность средней пробы. Следовательно, чтобы получить достоверные результаты анализа по каждому компоненту, входящему в состав премиксов, недопустимо нарушать порядок отбора проб.

ТРЕНД НА ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПРЕМИКСОВ

Производство премиксов — относительно молодая отрасль как в РФ (СССР), так и в других странах. Раньше вырабатывались 1%-ные премиксы по отрубным рецептам, где отруби занимали 80–90%, а активные вещества (витамины, аминокислоты, микроэлементы, ферменты) — лишь 10–20%. С течением времени произошли изменения, и теперь все чаще на рынке предлагаются премиксы с вводом от 0,2 до 5%. Увеличение ввода премикса в комбикорм и БВМК объясняется желанием производителя сделать ввод в смеситель кратным мешку (чтобы не устанавливать на производстве дополнительный дозирующий модуль и весы для премикса, например два мешка по 25 кг 5%-го премикса на 1 т комбикорма) и/или максимально сохранить качественные показатели

(гомогенность, сохранность витаминов, ферментов и др.), так как в 5%-ном премиксе много носителя и наполнителя. Уменьшение процента ввода премикса в комбикорма свидетельствует только о желании покупателя сократить свои затраты за счет снижения количества носителя и наполнителя в нем, а также логистические расходы на доставку премикса от производителя покупателю (дешевле перевезти, например, 20 т 0,5%-ного премикса, чем 40 т 1%-ного). Но о том, что могут быть проблемы с качеством (завышенное или заниженное содержание компонентов), стараются не думать. А они чаще всего возникают именно при анализе высококонцентрированных премиксов, ввод которых в комбикорм составляет менее 1%.

Для высококонцентрированных премиксов эти проблемы объясняются следующим.

Во-первых, в таких премиксах минимизировано количество носителя и наполнителя для того, чтобы ввести в единицу объема премикса максимальное количество активных компонентов, то есть их концентрация многократно возрастает, так как нет инертных к химической реакции наполнителя и носителя. И те активные компоненты, которые в обычном 1%-ном премиксе были бы изолированы друг от друга частицами наполнителя (носителя), при их отсутствии в 0,2–0,5%-ном премиксе начинают вступать в необратимую химическую реакцию друг с другом. Например, витамины и ферменты инактивируются при контакте с микроэлементами, и их активность падает. Поэтому неудивительно, что лаборатория при анализе находит заниженное количество витаминов и/или ферментов.

Во-вторых, отсутствуют в рецепте премикса отруби, они заменены известняком. Отруби служат носителем, так как имеют «пушистую» структуру, в которую попадают микро-частицы других компонентов премикса. «Запутавшись» в «пушистой» структуре отрубей, эти частицы становятся защищенными от контакта с частицами других компонентов и не могут вступать с ними в химические реакции, то есть сохраняют свою активность. Более того, уменьшается расслоение премикса по данным компонентам, так как они перемещаются вместе со связавшими их более крупными частицами отрубей. Если же в рецепте премикса отрубей нет или их мало, премикс будет расслаиваться, и активные компоненты будут взаимодействовать между собой, теряя активность. Известняк является только наполнителем, то есть разделяет, но не связывает мелкие частицы компонентов премикса, как отруби. Возможно лишь незначительное налипание на частицы известняка «пыли» от микроэлементов, обусловленное их электростатическим взаимодействием.

Таким образом, в высококонцентрированных премиксах из-за недостатка носителя и наполнителя происходит расслоение и химические взаимодействия между активными компонентами с их частичной инактивацией. Это приводит к некорректным результатам анализа по содержанию, например, витаминов. Если с расслоением можно бороться

путем грамотного отбора образцов, то с инактивацией витаминов и ферментов борьба невозможна, этот процесс необратим. Решит проблему только отказ от «экономически выгодных» 0,2–0,5%-ных премиксов в пользу 1–2%-ных рецептов, проверенных временем.

АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО И КОММЕРЧЕСКИЕ ФОРМЫ ВИТАМИНА В₁

Еще одним объективным фактором, объясняющим якобы занижение содержания витаминов в премиксах, является недопонимание того, что коммерческая форма витамина и химически активное действующее вещество — не всегда одно и то же. Витамин В₁ представлен на российском рынке как минимум в четырех формах: тиамин-гидрохлорид, тиамин-мононитрат, тиамин-монофосфат и тиамин-пирофосфат. Это четыре разные формы витамина В₁ (соли разных кислот), и все они с коммерческой точки зрения (по сертификату поставщика) являются чистым витамином В₁. Но если мы посмотрим на содержание активного (действующего) вещества тиамин, то во всех четырех коммерческих препаратах оно разное: в тиамин-гидрохлориде — 78,7%, в тиамин-мононитрате — 81,3%, в тиамин-монофосфате — 77,5%, в тиамин-пирофосфате — 62,9%. Если заказчик знает, в какой форме используется витамин В₁ в премиксе, и составляет заявку на анализ с указанием формы витамина В₁ (например, тиамин-мононитрат), то и лаборатория выдаст результат в пересчете на эту форму, так как исходно анализ всегда проводится на содержание чистого тиамин. Если же в протоколе анализа указано содержание чистого тиамин (когда в заявке на лабораторный анализ не была сообщена используемая в премиксе форма), то заказчик должен сам пересчитать результат с учетом используемой в его образце коммерческой формы витамина В₁. В противном случае у покупателя премикса создается ложное впечатление, что витамина В₁ положили в рецепт меньше, чем нужно, — примерно на 19–37%, в зависимости от коммерческого препарата.

ЛАБОРАТОРНЫЕ АНАЛИЗЫ И ВОЗНИКАЮЩИЕ СЛОЖНОСТИ

Помимо физических факторов (расслоение, неправильный отбор образцов), недопонимание разницы между тиамин и коммерческим препаратом В₁ и возможного химического взаимодействия между активными компонентами высококонцентрированного премикса, которое приводит к их инактивации, есть еще и объективные лабораторные причины, вызывающие искажение результатов анализа. Это может быть связано с влиянием некоторых компонентов премикса на проведение как предварительной пробоподготовки, так и самого химического анализа.

Как упоминалось ранее, в современных премиксах все реже используют отруби, предпочитая им известняк. Этот подход увеличивает удельную плотность премикса и по-

зволяет «выиграть» в объеме при загрузке мешков навалом в автотранспорт или вагоны (удельная плотность отрубей 0,33 кг/дм³, известняка 1,3–1,4 кг/дм³), а также поместить в стандартный бумажный мешок, рассчитанный на 25 кг, например, 40 кг премикса. Однако избыток известняка в рецепте (более 500 кг на 1 т премикса, или 50%) может привести к искажению результатов лабораторных анализов. В п. 5.1. ГОСТ 32042-2012 указано, что использование флуоресцентного метода анализа «не рекомендуется для определения содержания витамина В₁ в премиксах, выработанных на основе минерального наполнителя, который дает завышенную ошибку при измерении флуоресценции». Это означает, что при наличии витамина В₁ в премиксе в количестве, указанном в рецепте, лаборатория не может его правильно определить, так как известняк, растворяясь в воде при экстракции, «мешает» этому непосредственно в реакционном растворе («гасит» флуоресценцию). Также проблемы могут возникать еще на стадии пробоподготовки, поскольку извлечение витамина В₁ из премикса проходит с использованием серной или соляной кислоты. Концентрация и количество кислоты четко определены ГОСТ. Если же в составе премикса большой процент известняка (карбонат кальция), то, вступая в реакцию с серной или соляной кислотой, он превращается в сульфат или хлорид кальция, соответственно. Получившаяся в результате химической реакции угольная кислота нестабильна, она распадается на углекислый газ и воду. Соответственно, в экстракционном растворе снижается концентрация серной или соляной кислоты, которая перешла в соли кальция. Снижение концентрации кислоты может привести к тому, что экстракция (извлечение) витамина В₁ из премикса пройдет не полностью. Это также приводит к заниженному результату анализа. Помимо известняка, в составе премиксов есть и другие минеральные компоненты, которые также могут мешать пробоподготовке и химическому анализу.

ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ВИТАМИНА В₁ В МОДЕЛЬНОЙ СМЕСИ

Наша производственная лаборатория постоянно проводит мониторинг выпускаемых премиксов, в том числе определяет активность витамина В₁ в различных рецептах. Исходя из результатов анализа, мы оцениваем возникающие закономерности путем подтверждения или опровержения гипотез на модельных смесях. В качестве примера можно рассмотреть эксперимент на модельном премиксе, который мы провели в 2021 г.

За основу был взят реальный рецепт премикса. В нем, помимо витаминов, аминокислот, микроэлементов и ферментов, содержалось большое количество цеолита и известняка. Ориентируясь на этот рецепт, мы создали четыре модельных смеси, в каждой из которых содержалось по 180 мг/кг витамина В₁. Кроме того, в состав смесей входили: в смесь №1 — 100% отрубей; в смесь №2 — 80% отрубей, 10% цеолита и 10% известняка;

в смесь №3 — 60% отрубей, 20% цеолита и 20% известняка; в смесь №4 — 20% отрубей, 40% цеолита и 40% известняка. Смеси приготавливали на экспериментальном лабораторном смесителе объемом 6 л, затем анализировали их на содержание витамина B_1 .

На рисунках 1 и 2 прослеживается явная корреляция (зависимость): содержание витамина B_1 в модельной смеси снижается при увеличении концентрации известняка и цеолита. По нашему мнению, этот эффект связан с высоким содержанием в рецепте именно цеолита, так как в ранее исследованных премиксах, в которых содержалось до 50% известняка и не было цеолита, подобного снижения уровня витамина B_1 не наблюдалось.

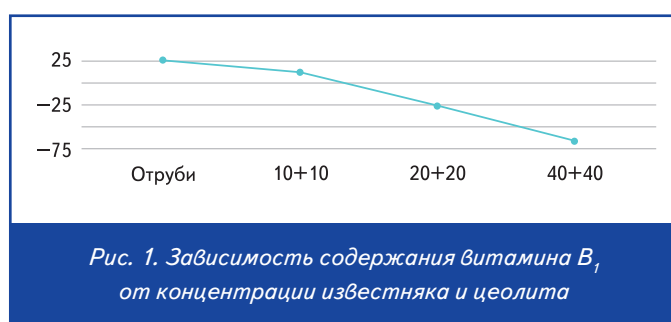


Рис. 1. Зависимость содержания витамина B_1 от концентрации известняка и цеолита

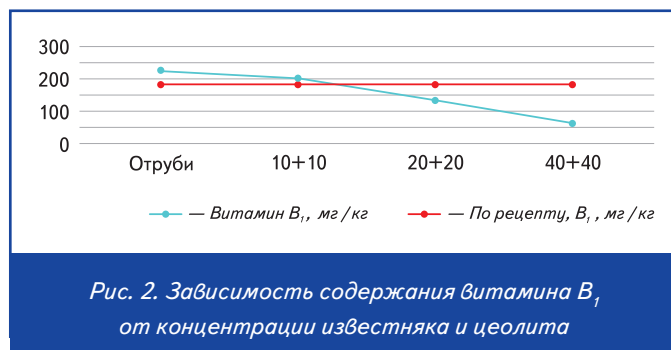


Рис. 2. Зависимость содержания витамина B_1 от концентрации известняка и цеолита

Очевидно, цеолит сорбирует на себя часть витамина B_1 . Причем чем выше концентрация цеолита, тем больше витамина B_1 он «забирает» из раствора. Во время анализа цеолит выпадает в осадок и вместе с ним «уходит» часть витамина B_1 . Поскольку для дальнейшего приборного анализа отбирают аликвоту именно из надосадочной жидкости, легко объяснить «недостаток» витамина B_1 в анализируемом растворе и как следствие этого — ложноотрицательные результаты для премикса. Иными словами, витамин B_1 в смеси присутствует в заявленном количестве, а результат анализа получается заниженным.

Этот эксперимент подтвердил нашу гипотезу о том, что высокие концентрации цеолита пропорционально занижают определяемый в лаборатории уровень витамина B_1 . Чтобы изучить весь механизм «ложноотрицательного» влияния минеральных компонентов премикса на определяемые лабораторными методами количества витамина B_1 , одного эксперимента явно недостаточно, поэтому мы продолжаем мониторинг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На правильность и точность результатов лабораторных анализов на содержание витамина B_1 в премиксе влияет множество факторов как внешних, так и внутрилабораторных. Не все можно заранее предугадать и учесть, а также минимизировать их влияние на окончательный результат химического анализа непосредственно в лаборатории. Если отбор проб произведен заказчиком анализа как «удобно и быстро», то есть не по ГОСТ, и премикс является высококонцентрированным, без достаточного количества отрубей и содержит много минерального носителя и других минеральных компонентов, то лаборатория не всегда сможет выдать достоверный результат, поскольку образец не может быть репрезентативным для поступившей партии премикса из-за расслоения и/или из-за наличия компонентов, мешающих анализу. В этом случае результат, даже при достаточно высокой культуре проведения исследований, поверенном и высокоточном оборудовании, высоком профессиональном уровне сотрудников, не будет отражать истинного положения вещей, а только точные данные, и лишь для конкретного образца, а не для всей партии премикса, от которой он был отобран. Также не будет учтено влияние мешающих факторов, поскольку лаборатория априори не должна знать состав премикса и количество каждого из компонентов (чтобы учесть их влияние) — она проводит анализ обезличенного образца «вслепую».

Будет неправильно винить в заниженных результатах только производителя премиксов и/или лабораторию, определявшую содержание витамина B_1 в премиксе. Как уже обсуждалось выше, возможна ситуация, когда в премиксе содержится заявленное количество витамина B_1 , но результаты химического анализа это не подтверждают, поскольку образец, поступивший в лабораторию, был отобран с нарушением ГОСТ и не соответствует всей партии премикса, то есть не является репрезентативным. Кроме того, рецепт данного премикса мог быть составлен не зоотехником, а, например, экономистом, не обладающим для этого необходимыми знаниями физики и химии, но стремящимся любыми путями удешевить как премикс, так и его доставку.

Только в том случае, когда каждый специалист будет правильно выполнять свою часть работы, начиная с составления технологического («хорошего») рецепта до надлежащего отбора образцов и проведения химического анализа, — конечный результат будет точным и достоверным. ■