

中华人民共和国国家标准

饲料添加剂 甲酸钙

编制说明

中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所
[国家饲料质量检验检测中心（北京）]

中华人民共和国国家标准

饲料添加剂 甲酸钙

编制说明

一、标准制定背景及任务来源

根据全国饲料工业标准化技术委员会《关于下达国家标准制修订项目专项经费的通知》文件的要求，我们承担了《饲料添加剂 甲酸钙》国家标准的制定任务（项目编号为20110861-Q-469）。标准起草单位是中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所。技术归口单位是中华人民共和国农业农村部。

甲酸钙英文名称：Calcium Formate,分子式为 $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ 相对分子质量：130.11 (按2019年国际相对原子质量)。为白色或类白色结晶或粉末，无臭无异味，溶于水。

甲酸钙作为一种钙的补充剂和酸化剂，与柠檬酸相比，在饲料生产过程中不会潮解，流动性好，PH值中性，不会造成设备腐蚀，直接加入饲料中能防止维生素和氨基酸等营养成分被破坏，是一种理想的饲料酸化剂，可以替代柠檬水、富马酸等，其用途主要有：

1)降低胃肠道的pH值,有利于激活胃蛋白酶原,弥补仔猪胃中消化酶和盐酸分泌的不足,提高了饲料养分的消化率。

2)维持胃肠道内较低的pH值,从而阻止大肠杆菌及其他致病细菌的大量生长繁殖,同时促进一些有益菌(如乳酸杆菌)的生长,其在盲肠和结肠中产生挥发性脂肪酸起到抗生素作用。另外乳酸杆菌等有益菌能覆盖肠黏膜,使之不受由大肠埃希氏菌产生的毒素的侵入,从而防止与细菌感染有关的腹泻发生。

3)在消化过程中可起到螯合剂的作用,能促进肠道对矿物质的吸收,提高自然代谢物的能量利用,提高饲料转化率,防止腹泻、下痢,提高仔猪成活率和日增重速度。同时甲酸钙还具有防霉保鲜的功效。

据欧盟食品安全局(EFSA)消息,2014年11月18日欧盟食品安全局就甲酸钙作为动物饲料添加剂的安全性与效能发布了意见。目前欧盟已批准甲酸钙作为防腐剂用于动物饲料,然而并未获准为食品添加剂。

二、主要工作过程

起草单位接到任务后,查找国内外相关甲酸钙资料,并调查国内生产企业和用户使用情况,在此基础上,提出了工作进度和工作计划以及试验验证等有关内容。起草单位完成试验工作,将试验数据进行汇总,提出标准征求意见稿,送全国饲料工业标准化技术委员会委员和生产企业进行征求意见。

目前国内登记饲料添加剂甲酸钙的生产企业有20家,其生产工艺基本包含两种:一种是以甲醛、丁醛为原料,经缩醛化法制三羟甲基丙烷的副产品甲酸钙,另外一种是以甲酸与碳酸钙或氢氧化钙反应,生成甲酸钙溶液,经过滤去除掉不溶物,滤液经浓缩结晶,离心分离,干燥制得甲酸钙产品。

该标准主要收集了 5 家企业的 20 个样品，具体企业甲酸钙的生产工艺和企业生产规模见表 1:

表 1 甲酸钙产品工艺及企业生产规模

企业名称	产品类型	生产工艺	生产能力	市场占有率
山东艾孚特	≥98.0%	甲酸和氢氧化钙反应	年产量 3000 吨	3%-5%
江西高信	≥98.0%	甲醛、丁醛和氢氧化钙缩醛化反应	年产量 1.4 万吨，占国内生产总量的 1/4	国内市场占有率达到 30%，销售量出口占比 80%，国内销售量占比 20%
山东宝源	≥98.0%	甲酸和碳酸钙反应	甲酸钙年产 2 万吨，其中饲料添加剂甲酸钙 6000 吨	40%
四川隆达畜牧	≥97.6%	甲酸和碳酸钙反应	300 吨/年	
齐河华瑞牧业	≥98.0%	甲酸和碳酸钙反应	年产量 5000 吨	国内市场占有率 20%

主要工作过程

2016 年 01 月~2016 年 03 月	第一次样品采集;
2016 年 04 月~2016 年 08 月	指标测定及数据分析;
2016 年 9 月~2016 年 11 月	第二次样品采集;
2016 年 12 月~2017 年 04 月	指标测定及数据分析;
2017 年 05 月~2017 年 12 月	试验验证及标准文本撰写
2018 年 1 月~2018 年 6 月	完成预审、终审，并根据专家意见，修改完善后形成方法报批稿。
2018 年 6 月	企业提出修改意见,对其中部分技术指标检测方法进行方法学比较实验

三、标准编制原则和主要技术内容确定的依据

1. 标准主要技术内容的确定

收集五个企业的甲酸钙产品企业标准见表 2

表 2 甲酸钙企业标准概况

技术指标	山东 艾孚特	江西 高信	齐河 华瑞牧业	四川隆 达畜牧	山东 宝源
甲酸钙含量, % \geq	98.0	98	98.0	97.6	98.0
钙含量, % \geq	30.1		30.1	30	30.20
甲酸根含量, % \geq	—	—	—	—	65.0
水分, % \geq	1.0	0.5	0.50	5	0.5
pH 值 (10%水溶液)	6.0~8.0	7~7.5	5.0~7.0	—	—
水不溶物 (%) \leq	2.0	0.2	0.50	—	—
砷 (以 As 计), % \leq	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
铅 (以 Pb 计), % \leq	0.001	0.002	0.001	0.001	0.003
镉 (以 Cd 计), % \leq	—	—	—	—	0.001
氟 (以 F 计) % \leq	—	—	—	—	0.18
细度 (粒状通过 0.5mm 试验筛), % \geq	—	—	—	—	95
细度 (孔径 0.40mm 试 验筛通过率), % \geq	—	—	—	95	—

根据近几年市场生产的实际情况, 山东宝源化工股份有限公司已停止生产饲料添加剂甲酸钙产品, 新增重庆川东化工(集团)有限公司和邹平分联生物科技有限公司的产品。

2. 产品主要成分含量指标和检验方法的确立

2.1 甲酸钙及钙含量的确定。

甲酸钙含量测定参考各个企业标准, 采用乙二胺四乙酸二钠 (EDTA) 标准滴定溶液滴定方法, 称取试样约 0.25g (精确至 0.0001g), 加水 100mL, 充分摇匀溶解, 加入 10% 三乙醇胺溶液 5mL, 加入 20% 氢氧化钠溶液 15mL, 加入钙试剂羧酸钠盐指示剂, 对收集到的甲酸钙样品进行甲酸钙含量滴定, 计算甲酸钙质量分数, 其结果如下:

样品编号	甲酸钙含量 (%)	钙含量 (%)
1	99.56	30.67

2	99.03	30.50
3	98.72	30.41
4	98.54	30.35
5	98.34	30.29
6	99.50	30.65
7	99.46	30.64
8	99.34	30.56
9	99.34	30.60
10	99.04	30.74
11	98.90	30.46
12	98.74	30.42
13	98.67	30.39
14	98.85	30.44
15	98.48	30.34
16	99.59	30.68
17	99.32	30.59
18	99.65	30.51
19	99.87	30.76
20	99.72	30.72

由以上测定结果可知，甲酸钙含量最小值为 98.34%，最大值为 99.87%，平均值为 99.13%，钙含量最小值为 30.29%，最大值为 30.76%，平均值为 30.54%，参考企业标准及以上测定结果，将甲酸钙含量指标规定为 98.0~100.6%，合格率 100%，钙含量指标规定

为 30.2~31.0%，样品合格率为 100%。

根据预审会意见补充了钙含量测定精密度试验数据。

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8
钙含量 ω (%)	30.6	30.6	30.6	30.5	30.6	30.6	30.4	30.6
精密度 (%)	0.2	0.2	0.1	0	0.4	0.1	0.1	0.1
样品号	9	10	11	12	13	14	15	16
钙含量 ω (%)	30.4	30.7	30.4	30.6	30.4	30.5	30.6	30.6
精密度 (%)	0.2	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

根据实际检测结果，16 个产品的精密度只有一个批次产品精密度为 0.4，精密度定位 0.3%。

2.2 甲酸根含量的确定。

甲酸钙在胃酸作用下可分离出游离的甲酸,有效地降低胃中pH值,起到维持胃肠道中适当酸度的积极作用,甲酸含量的多少起决定性作用,由此设立甲酸根技术指标。甲酸根含量的检测参考企业标准,采用硫代硫酸钠滴定的方法。称取试样1.0g(精确至0.0001g)置于250mL容量瓶中,加水溶解后,稀释至刻度,摇匀。取10.00mL该溶液于碘量瓶中,加入0.2g无水碳酸钠,摇匀,准确加入0.1 mol/L高锰酸钾标准溶液25.0mL,在80°水浴上加热30min,冷却,加入20%硫酸溶液6mL、2g碘化钾加盖水封于暗处放置5min,用0.1mol/L硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,近终点时,加入3mL淀粉指示剂,继续滴定至蓝色消失,同时做空白试验。结果如下:

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
甲酸根含量至 (%)	68.94	69.19	69.32	69.62	67.95	68.90	69.28	69.12	69.24	69.33
样品号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20

甲酸根含量至 (%)	68.62	68.41	68.24	67.51	68.26	68.82	68.74	68.44	69.32	68.88
------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

由以上测定结果可知，甲酸根最低含量为67.51%，最大含量为69.62%，平均值为68.81%。参考以上测定结果及企业标准，将该指标规定为 $\geq 67.0\%$ 。样品合格率为100%。

预审会，企业代表提出甲酸根水浴反应温度偏低，应在沸水浴或者90°水浴加热，参照HG/T 5614-2019《工业用 甲酸钙》中甲酸钙测定的方法，对80°水浴和沸水浴两个不同反应条件做了试验对比，数据参照

样品编号	甲酸根含量 (%)		绝对差值 (%)	
	80° 水浴	沸水浴	80° 水浴	沸水浴
1	65.2	67.7	0.3	0.2
2	65.4	67.6	0.2	0.1
3	65.4	67.6	0.2	0.1
4	65.6	67.0	0.1	0.2
5	65.6	67.2	0.2	0.3
6	65.6	66.5	0.2	0.3
7	64.9	67.7	2.6	0.3
8	66.0	69.0	0.3	0.4
9	65.6	69.4	0.2	0.3
10	65.8	68.1	0.2	0.3
11	67.4	68.4	0.3	0.5
12	67.9	67.8	0.4	0.2
13	67.5	68.2	0.4	0.1
14	63.9	68.0	0	0.3

15	63.5	67.8	0.8	0.1
16	64.6	68.1	0.5	0

通过实际检测数据，发现80°水浴测定结果不稳定，重复性差，平行测定结果精密度差，沸水浴测定结果温度，重复性好，平行测定结果精密度有两个批次的测定结果大于0.3%，80°水浴测定结果明显低于沸水浴测定结果，采纳沸水浴测定甲酸根含量。

2.3 10g/L水溶液 pH值

预审后，修改该指标为10g/L水溶液 pH值，称取1.0 g试样（精确至0.001g），于100 mL容量瓶中，加入无二氧化碳的水溶解并定容，用pH计测定溶液 pH值，测定结果如下：

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8
pH值	6.689	6.698	6.697	7.093	7.096	7.088	7.095	7.121
样品号	9	10	11	12	13	14	15	16
pH值	7.110	7.080	7.298	7.326	7.326	6.983	6.990	6.991

由以上测定结果可知，甲酸钙样品10g/L水溶液 pH值最大值为7.326，最小值为6.689，参考以上测定结果及企业标准将该指标定为6.5~7.5。

2.4 水不溶物的确定。

采用国家标准中 GB T 9738-2008 《化学试剂 水不溶物测定》方法对收集到的甲酸钙的水不溶物进行了测定，结果如下：

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水不溶物 (%)	0	0	0	0	0	0.03	0.05	0.03	0.08	0.01
样品号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
水不溶物 (%)	0.02	0	0.02	0	0	0.26	0.12	0.21	0.25	0.12

由以上测定结果可知，水不溶物最小值为 0，最大值为 0.26%，平均值为 0.06%，参考以上测定结果及企业标准，将该指标规定为 0.5%，产品合格率为 100%。

2.5 水分含量的确定。

采用国家标准中所用的方法 GB/T 6435-2006 《饲料中水分和其他挥发性物质含量的测定》，对收集到的甲酸钙样品的水分含量进行测定，结果如下：

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
水分 (%)	0.37	0.31	0.31	0.35	0.47	0	0	0	0	0.03
样品号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
水分 (%)	0.01	0.02	/	0.04	0.04	0.02	0.01	0.02	0.01	0.03

由以上测定结果可知，水分最小值为 0，最大值为 0.47%，平均值为 0.11%。参考以上测定结果及企业标准，将该指标规定为 $\leq 0.50\%$ 。样品合格率为 100%。

2.6 铅含量的确定。

铅含量测定采用国家标准 GB/T13080 《饲料中铅的测定 原子吸收光谱法》，按此方法，对收集到的甲酸钙样品进行铅含量的测定，结果如下：

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
铅 (mg/kg)	<0.57																			

由以上结果可知，所有甲酸钙样品的铅含量均小于 0.57mg/kg，参考以上测定结果及企业标准，将该指标规定为 $\leq 2.0 \text{ mg/kg}$ ，样品合格率为 100%。

2.7 总砷含量的确定。

总砷含量测定采用国家标准 GB/T13079 《饲料中总砷的测定》5 银盐法，用此方法对收集到的甲酸钙样品进行总砷含量的测定，结果如下：

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
总砷	0.20	0.10	0.17	0.16	0.93	0.14	0.14	0.20	0.28	0.17

(mg/kg)										
样品号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
总砷 (mg/kg)	0.11	0.11	0.13	0.11	0.13	2.51	1.53	1.23	0.90	0.17

由以上测定结果可知，总砷含量最小值为 0.10 mg/kg，最大值为 2.51 mg/kg，总砷含量平均值为 0.47 mg/kg。参考以上测定结果及企业标准，将该指标规定为 ≤ 2.0 mg/kg，样品合格率为 95%。

按照预审意见,增加 GB/T13079 《饲料中总砷的测定》氢化物发生-原子荧光光谱法测定试样中砷，

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
总 砷 (mg/kg)	0.18	0.12	0.10	0.16	0.88	0.24	0.07	0.88	0.31	0.14
样品号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
总 砷 (mg/kg)	0.12	0	0.12	0	0.11	2.48	1.48	1.32	0.70	0.16

2.8 粒度的确定

称取 10g 试样（精确至 0.001g）置于 0.5mm 试验筛上进行筛分，称量筛下物。

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
粒度（粒状 通过 0.5mm 试验筛），%	94.78	95.45	95.16	95.72	99.52	99.97	100	99.99	99.97	99.96
绝对差值，%	0.33	0.20	0.10	0.15	0.07	0.04	0.01	0.02	0	0
样品号	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
粒度（粒状 通过 0.5mm 试验筛），%	99.98	99.98	99.98	99.96	99.99	99.40	99.64	99.77	99.65	99.62

绝对差值, %	0.01	0	0.01	0	0.02	0.05	0.03	0.04	0.08	0.04
---------	------	---	------	---	------	------	------	------	------	------

由以上测定结果可知, 20 个样品中只有一个样品的细度小于 95%, 绝对差值大于 0.3%, 其他 19 个样品的细度均大于 95%, 绝对差值均小于 0.3%, 因此本标准规定细度的指标为不小于 95.0%, 绝对差值不大于 0.3%。

2.8 外观和性状

外观和性状指标主要是指形态、色泽、气味及在水中溶解度等 4 个方面。根据收集的产品样本情况, 本标准中将饲料添加剂甲酸钙的外观和性状规定为: 本产品为白色或类白色结晶性粉末, 无臭无异味, 溶于水。

2.9 保质期

根据企业提供的甲酸钙分析报告, 确立产品保质期为 24 个月。

产品批号	上次检测结果	本次检测结果
BYC16054	2016.2.1 98.35%	2018.4.17 98.14%
BYC16062	2016.2.20 98.40%	2018.4.17 98.33%
BYC16079	2016.2.25 98.23%	2018.4.17 98.10%
BYC16073	2016.3.9 98.53%	2018.4.17 98.39%
BYC16075	2016.3.12 98.27%	2018.4.17 98.12%
2016090101	2016.10 98.80%	2018.4.17 98.75%

四、采用国际标准和国外先进标准的程度, 以及与国际、国外同类标准水平的对比情况

目前甲酸钙没有相关的国际标准, 国内目前有 HG/T 5614-2019《工业用 甲酸钙》和 T/FDSA 009-2023《混合型饲料添加剂中甲酸钙的测定 容量法》两个标准。

本标准明确规定了甲酸钙的产品规格及各项技术指标, 并规定该产品的检验规则及标签、包装、运输和贮存, 测定方法采用国家标准通用方法, 试验方法科学、准确、可靠, 即能满足用户要求, 又符合生产企业生产现状。综上所述, 本标准达到了国际先进水平。

五、与有关的现行法律法规和强制性国家标准的关系

本标准的修订符合现行法律法规和强制性国家标准的要求。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无

七、国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

建议该标准作为强制性国家标准。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议

建议该标准颁布实施后，在行业内及时宣传贯彻，规范饲料生产使用，确保养殖、消费健康发展。

九、废止现行有关标准的建议

无

十、其他应与说明的事项

无

参考文献

- [1] 中华人民共和国工业和信息化部. HG/T 5614-2019 工业用 甲酸钙 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [2] 山东省饲料协会. T/FDSA 009-2023 混合型饲料添加剂中甲酸钙的测定 容量法[S].
- [3] 蔡英强, 刘吉祥, 孟凡民, 王 静, 王志强. 甲酸钙生产工艺及市场现状分析[J], 山东化工, 2017, 46(15):85-86.
- [4] 黄建华、杨凤梅. 甲酸钙的合成、测定及其在乳猪饲料中的应用[J], 中国饲料, 2015(16):16-17.
- [5] 孙永泰. 饲料添加剂甲酸钙的合成研究与应用[J], 江西饲料, 2015, 2: 14-15.
- [6] 黄建华, 张水印, 杨凤梅. 甲酸钙对乳猪生产性能的影响[J]南昌高专学报, 2006(2):101-102.
- [7] 王仲广, 任奕, 赵璐, 逯学朝, 王铁钢. 甲酸根含量测定方法研究与讨论[J], 天津化工, 2016, 30(4):55-57.
- [8] 钟国清. 饲料添加剂甲酸钙的合成研究与应用[J], 饲料技术, 2002, 10(1):23-24.
- [9] 吴天星、王亚军. 日粮中添加甲酸钙和酸性蛋白酶对断奶仔猪生产性能的影响[J], 中国畜牧杂志, 2002(2): 23-25.