

# 氨基酸微量元素螯合物的生产与应用

赵元凤 吕景才

(大连水产学院养殖系, 116023)

**摘要** 研究了以动物蛋白废弃物(毛发、蹄角、皮革下脚料等)为主要原料,工业化生产复合氨基酸微量元素螯合物的生产工艺、产品在工业生产中的质量控制方法以及产品在鲤、非鲫养殖中的应用效果。研究表明,按本工艺,蛋白原料水解为氨基酸的转化率高,且氨基酸的种类齐全。由于生产过程中采用了控制氨基酸配体与金属离子摩尔比的中间控制方法,确保了微量元素与氨基酸的螯合效果。养鲤试验表明,添加螯合盐的三个试验组分别比添加无机盐的对照组多增重 68.1%、46.9%和 37.1%;非鲫的喂养试验表明,添加螯合盐的两个试验组分别比添加无机盐的对照组多增重 75.8%和 86.5%,而且肉质有所改善。

**关键词** 复合氨基酸,微量元素,螯合物,饲料添加剂,鱼类

微量元素是水产养殖业中一种不可缺少的饲料添加剂,对于鱼虾的生长、发育和繁殖都起着重要的作用。近年来,发达国家对微量元素添加剂的研究与应用已由无机盐向氨基酸螯合盐的方向发展。由于氨基酸螯合盐融氨基酸和微量元素于一体,营养全面、吸收率高,并对鱼虾有诱食效果[Nelson 1991],从而克服了无机盐添加剂吸收率低、适口性差等不足。氨基酸螯合盐对鱼虾[宋进美等 1993,吕景才等 1993]、畜禽都具有明显的增产作用[冯四清 1993年中译本,周明泽 1989],能大幅度降低养殖成本,已引起国内外养殖业的极大关注。但由于氨基酸螯合盐的生产工艺相对较复杂,成本及市场售价都较高,因而限制了其在生产中的广泛应用。笔者以毛发等蛋白废弃物为主要原料,采用了合理的新工艺,使蛋白原料的水解、中和和螯合等项工艺过程均在同一反应釜内完成,从而减少了设备投资,降低了生产成本,为氨基酸螯合盐产品在水产养殖业的广泛应用起到了推动作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

条件试验所用的氨基酸均为生化试剂,硫酸铜、硫酸锌、硫酸钴和氢氧化钠等为分析纯试剂。

工业生产所用的蛋白原料为毛发、蹄角和皮革等蛋白废弃物;微量元素原料为饲料级硫酸铜、硫酸亚铁、硫酸锌、硫酸锰和氯化钴等;盐酸和氢氧化钠为工业级产品。

### 1.2 螯合条件的选择

在实验室内,用蛋氨酸、甘氨酸、赖氨酸和精氨酸等纯品氨基酸及分析纯的硫酸铜、硫酸锌

和硫酸钴进行试验。首先取一定浓度的氨基酸溶液 100 mL,与一定量的金属溶液于圆底烧瓶中,使氨基酸与金属离子的摩尔比为 2:1,在一定温度下螯合一定时间,测定在不同 pH 值下所进行的螯合反应的螯合率。找出螯合效果最好的 pH 值范围。然后在所确定的最佳 pH 值条件下,改变氨基酸与金属离子反应的摩尔比,测定螯合反应前后溶液中游离氨基酸的含量[刘福岭和戴行钧 1987],计算氨基酸及金属的螯合率,求出各种氨基酸与金属的配位比,以及反应物的摩尔比对配位比的影响规律,从而确定工业生产中的最适工艺条件。按下式计算氨基酸及金属螯合率:

$$\text{氨基酸螯合率} = \frac{\text{反应前氨基酸总摩尔数} - \text{反应后氨基酸摩尔数}}{\text{反应前氨基酸的总摩尔数}} \times 100\%$$

$$\text{金属螯合率} = \frac{\text{反应前氨基酸总摩尔数} - \text{反应后氨基酸摩尔数}}{\text{反应前金属的总摩尔数}} \times 100\%$$

### 1.3 氨基酸螯合盐的生产工艺

以蛋白废弃物为主要原料的氨基酸螯合盐的工业生产工艺为:

蛋白原料  $\xrightarrow{\text{水解}}$  复合氨基酸  $\xrightarrow{\text{加微量元素}}$  螯合反应  $\rightarrow$  氨基酸微量元素螯合物  $\rightarrow$  提取  $\rightarrow$  烘干  $\rightarrow$  粉碎  $\rightarrow$  产品

按照条件试验所确定的工艺,先将蛋白原料置于反应釜中,加入一定量的盐酸,在一定温度下水解一定时间,待水解完全(氨基酸的转化率  $\geq 90\%$ )后,用氢氧化钠中和残酸,得复合氨基酸水溶液,其组成见表 1。然后根据不同元素与各种氨基酸螯合物的稳定常数不同,选择不同的螯合条件,分别对不同的微量元素( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ )进行螯合反应,再分别将螯合产物浓缩、干燥和粉碎,从而得一系列复合氨基酸与不同微量元素的螯合盐。分别是复合氨基酸铁、复合氨基酸锌、复合氨基酸铜、复合氨基酸钴和复合氨基酸锰等。

表 1 蛋白水解液中主要氨基酸含量

Table 1 Amino acid concentration in protein hydrolysis solution (g/100mL)

名称	含量	名称	含量	名称	含量	名称	含量	名称	含量
苏氨酸	2.20	亮氨酸	4.16	缬氨酸	3.76	苯丙氨酸	1.98	赖氨酸	0.95
组氨酸	0.20	蛋氨酸	0.50	精氨酸	3.25	异亮氨酸	2.30	色氨酸	0.34

### 1.4 用复合氨基酸螯合盐养鲤试验

养鲤试验在辽宁省台安县鱼种场 2 号池塘的 8 个网箱中进行,每箱放鱼 20 尾,试验用螯合盐添加剂为复合氨基酸螯合铁、锌、铜、锰和钴等。根据鲤对微量元素的需求量[陈国铭等 1987 年中译本],准确称取各种元素螯合盐,先加一定量载体预混,最后再总体混合均匀。试验所用无机盐添加剂为市售产品。试验共进行 30 天,试验饲料的组成见表 2。

表 2 鲤饲料的组成

Table 2 Composition of the feed for Common Carp

组别	鱼粉	豆饼	麦麸	多维	无机盐	螯合盐
对照组	20	40	40	1	1	
螯合盐 A 组	20	40	40	1		0.1
螯合盐 B 组	20	40	40	1		0.3
螯合盐 C 组	20	40	40	1		0.6

## 1.5 用复合氨基酸螯合盐喂养非鲫试验

试验在校内水族箱中进行,试验时间为40天。试验期间控制水温为24℃,试验饲料的组成见表3。试验期间鱼的耗氧率测定采用静水密闭法。鱼肉中水分含量的测定采用干燥法。粗蛋白的测定采用凯氏定氮法。粗脂肪的测定采用索氏抽提法。

表3 尼罗非鲫饲料的组成

Table 3 Composition of the feed for *Tilapia Nilotica* (%)

组别	鱼粉	豆饼	贻贝粉	麦麸	多维	无机盐	螯合盐
对照组	20	39	10	25	5	1	
试验I组	20	39	10	25	5		0.5
试验II组	20	39	10	25	5		1

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应物的摩尔比与螯合率的关系

条件试验表明,蛋氨酸、甘氨酸、赖氨酸、精氨酸与微量元素均能生成稳定性较高的螯合物(表4、表5)。由表4、表5可见, $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 与氨基酸的螯合物组成的配位比与反应前氨基酸配位体与金属离子的摩尔比( $\text{CL}/\text{CM}$ )有关。当反应物中配位体浓度较低时,易形成配位比为1:1的螯合物,当配位体的浓度大于金属离子浓度时,可形成配位比为2:1的螯合物。另外,从表中还可看出,当反应物的摩尔比 $\text{CL}/\text{CM} \geq 2$ 时,金属离子和氨基酸的螯合率都较高。因此,为确保产品的螯合率,在工业化生产中建议将反应物的摩尔比 $\text{CL}/\text{CM} \geq 2$ 作为生产中产品质量的中间控制方法。

表4 铜与四种氨基酸螯合物的组成及螯合率

Table 4 Composition of the chelates copper are four amino acids and chelative rate (%)

反应物 摩尔比 $\text{C}_L:\text{C}_M$	甘氨酸铜		蛋氨酸铜		赖氨酸铜		精氨酸铜					
	配位比	氨基酸 螯合率	金属 螯合率	配位比	氨基酸 螯合率	金属 螯合率	配位比	氨基酸 螯合率	金属 螯合率			
1:1	0.7:1	70	70	0.95:1	95	95	0.4:1	40	40	0.5:1	50	50
2:1	1.6:1	78	100	1.9:1	96	100	0.8:1	40	80	0.8:1	40	80
3:1	1.8:1	56	100	2:1	60	100	0.8:1	26	80	1.5:1	50	100
4:1	2:1	51	100	2:1	49	100	0.9:1	23	90	2:1	50	100
5:1	2:1	42	100	2:1	39	100	0.9:1	18	90	2:1	40	100
6:1	2:1	34	100	2:1	33	100	1:1	17	100	2:1	33	100

表5 锌、钴螯合物的组成及螯合率

Table 5 Composition of the chelates zinc, cobalt and chelative rate (%)

反应物 摩尔比 $\text{C}_L:\text{C}_M$	甘氨酸锌		蛋氨酸锌		甘氨酸钴		蛋氨酸钴					
	配位比	氨基酸 螯合率	金属 螯合率	配位比	氨基酸 螯合率	金属 螯合率	配位比	氨基酸 螯合率	金属 螯合率			
1:1	1:1	100	100	0.9:1	90	90						
2:1	1.5:1	73	100	2:1	99	100	1:1	50	100	1.2:1	60	100
3:1	1.9:1	68	100	2:1	66	100	1.4:1	46	100	1.7:1	58	100
4:1	2:1	50	100	2:1	52	100	1.9:1	48	100	1.9:1	48	100
5:1	2:1	41	100	2:1	41	100	2:1	40	100	2:1	43	100
6:1	2:1	33	100	2:1	33	100	2:1	33	100	2:1	34	

### 2.2 螯合盐在鲤喂养试验中的应用效果

在基础饲料配方相同,且主要营养指标满足鲤生长需要的情况下,鱼体增重率及饵料系数的高低取决于所加微量元素的形态及用量。本试验中添加螯合盐为0.1%、0.3%和0.6%的三个试验组鱼体增重率比添加1%无机盐的对照组分别提高68.1%、46.9%和37.2%;饵料系数对照组为2.4,三个试验组分别为1.4、1.6、1.7。t检验表明,三个试验组与对照组差异显著。该试验结果说明螯合盐比无机盐更能大幅度提高微量元素的生物学效价,同时也表明笔者所采用的螯合反应条件及各螯合物的配比与用量是较为合理的。

### 2.3 螯合盐在非鲫喂养中的应用效果

由表6可见,在基础饲料配方相同的条件下,添加螯合盐的两个试验组鱼体增重率分别比添加无机盐的对照组提高75.7%和86.5%;饵料系数下降率分别为29.2%和33.4%。鱼体肌肉营养分析表明,各试验组与对照组鱼肉在水分、脂肪和蛋白质含量等数值都比较接近,不存在显著性差异。这说明试验组在鱼生长速度和增重水平大大提高的情况下,鱼肉的质量没有受到任何影响。从各组鱼肉蛋白/脂肪比来看,试验组的比值略高于对照组。这说明氨基酸螯合盐在促进鱼体快速生长的同时,肉质有所改善。

静水密闭法测定了各试验组与对照组鱼的耗氧率,从而推算出各组的能量平衡及转化率[桂远明等1989]。从表7中鱼体增重水平和耗氧水平看,试验组均优于对照组。对照组鱼总增重最低而耗氧率却最高,虽然其能量同化率较高,但其生长能量低,代谢能量高,所以,对照组的生态生长效率和组织生长效率都是最低的。这说明对照组鱼的能量利用是不合理的,这可能与无机盐的形态及生物利用率低等因素有关。由于螯合盐接近于酶的天然形态,利于生物体内酶的复制,因而提高了鱼的生长效率,使能量利用达到了较为合理的水平。

表6 螯合盐在非鲫喂养中的应用结果

Table 6 Result of experiment chelate amino acid in the culture for *Tilapia nilotica*

组别	喂养效果			鱼肉营养状况			
	增重率(%)	饵料系数	饵料系数下降率(%)	水分(%)	脂肪(%)	蛋白质(%)	蛋白/脂肪
对照组	100	3.3	0	78.6	2.37	18.7	7.90
试验I组	175.7	2.3	29.2	77.6	2.39	19.1	8.03
试验II组	186.5	2.2	33.4	78.7	2.10	19.2	9.15

表7 非鲫试验组与对照组的能量平衡及转化率

Table 7 The energy balance and the transformation rate of the experimental groups and the control group for *Tilapia nilotica*

组别	总投饵量(C)		生长能量(P)		代谢能量(R)			能量同化率(%) (P+R)/C	生态生长效率(%) K <sub>1</sub> = P/C	组织生长效率(%) K <sub>2</sub> = $\frac{P}{R+P}$
	重量(g)	能量(kJ)	重量(g)	能量(kJ)	耗氧率(mg/kg·h)	耗氧量(mg)	能量(kJ)			
对照组	295.2	446.6	88.9	446.4	240.4	131.792	1.930	53.4	10.0	18.8
试验I组	325.7	490.6	138.7	696.4	229.0	112.053	1.640	45.3	14.2	29.8
试验II组	378.8	698.6	171.3	860.6	171.9	114.181	1.672	44.4	15.1	33.9

### 2.4 螯合盐应用效果分析

用螯合盐替代无机盐养鲤、非鲫均收到了试验组鱼体增重明显优于对照组的效果。这表



### 3 小结

采用蛋白废弃物生产氨基酸微量元素螯合物,设备简单,成本低廉。氨基酸螯合盐生物学效价的高低与产品中螯合态微量元素的含量成正比。采用增大氨基酸配位体浓度的产品质量的中控方法,确保了金属元素的螯合率。按本工艺所生产的产品,养鲤三个试验组比对照组多增重 68.1%、46.9%和 37.2%;养非鲫两个试验组比对照组多增重 75.7%和 86.5%,而且肉质有所改善。

### 参 考 文 献

- 冯四清译.1993.矿物质螯合产生效益.国外畜牧学—饲料.1:19~20.
- 吕景才等.1993.氨基酸螯合盐与无机盐在鲤鱼饲养中的应用比较.水产科学,12(11):4~6.
- 刘福岭,戴行钧.1987.食品物理化学分析方法.北京:轻工业出版社.687~688.
- 宋进美等.1993.氨基酸络合盐添加剂用于罗非鱼养殖试验.齐鲁渔业,5:33~34.
- 陈国铭等译.1987.鱼类的营养和饲料.北京:海洋出版社.314.
- 周明泽.1989.介绍一种新的饲料添加剂—锰蛋氨酸.饲料研究.9:3.
- 桂远明,王志余,陈育辉等.1989.利用变温促进罗非鱼生长的研究.水产学报,13(4):326~331.
- Sherman B R, Rowland R D.1990. Mineral chelates: piggyback nutrients. Feed Management, 41(5):35~40.
- Nelson E W.1991. The amino acid as chemical temptation for trout and salmon. Feed Management, 42(3):6~10.

## APPLICATION AND PRODUCTION OF CHELATES OF AMINO ACIDS AND TRACE ELEMENTS

ZHAO Yuan-Feng, LU Jing-Cai

(Department of Aquaculture, Dalian Fisheries College, 116023)

**ABSTRACT** The animal protein waste matter (hair, hoof, horn, leather, etc.) as the main raw material is used in research. The technological process of chelates of amino acids and trace elements, the product of quality control method in industrial production and the application effects of product in common carp, tilapia nilotica feed are investigated. The results show that the technological process is a simple method of preparation of complex amino acids and trace elements chelates. Amino acids in the product are complete; the chelative effect of trace elements and complex amino acids in the production is good. The comparative experiments of the product with inorganic salt in the culture show the weights of the common carp in the three experimental groups raised by 68.1%, 46.9% and 37.1%; the weights of the tilapia nilotica in the two experimental groups raised by 75.8% and 86.5%, and improved the quality of meat.

**KEYWORDS** Complex amino acids, Trace elements, Chelates, Feed additive, Fish