

复合氨基酸微量元素螯合物 饲料添加剂的研究

吕景才 赵元凤

(大连水产学院, 116023)

摘要 本文报道了复合氨基酸微量元素螯合物(简称螯合盐)的制备过程与方法, 以及在网箱养鲤中与无机盐添加剂的对比试验结果。研究表明, 此法制备的复合氨基酸微量元素螯合物方法简单, 产品中氨基酸种类齐全, 在本实验条件下微量元素与复合氨基酸螯合效果好。用该产品与无机盐对比养鲤试验表明, 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%, 37.1%。饲料系数下降率分别为 41.7%, 33.3%, 29.2%。t 检验表明, 三个试验组与对照组差异显著。

关键词 饲料添加剂, 复合氨基酸, 微量元素, 融合物

用氨基酸与微量元素的融合物替代无机盐作为饲料中微量元素添加剂的研究与应用, 在发达国家中已有近三十年的历史。由于其对鱼虾、畜禽具有明显的增产作用^[4,5], 并能大幅度降低养殖成本, 故在国外倍受青睐。我国水产养殖业所用的微量元素添加剂多为无机盐^[2], 存在着适口性差、吸收率低、易吸潮等缺点。而氨基酸融合盐因其融多种氨基酸与微量元素于一体, 并具有氨基酸所特有的鲜香味, 对鱼虾有诱食作用^[7], 并由于氨基酸融合盐有利于生物体吸收^[1], 提高了生物体对微量元素的利用率, 所以它已成为当代最有前途的高效营养型微量元素添加剂。笔者在实验室里制备了一定量的复合氨基酸融合盐, 于 1993 年 5 月~6 月在辽宁省台安县鱼种场 2 号池塘, 用 12 个网箱进行了复合氨基酸融合盐与市售无机盐及其它添加剂的养鲤对比试验, 得到了很好的结果。

材 料 和 方 法

(一) 材料

无机盐、麦饭石、麦饭石营养素、多种维生素预混料均为市售产品; 氨基酸融合盐在实验室自己合成, 实验前根据鲤鱼对微量元素的需要量预混; 试验用鱼为建鲤鱼种, 取自辽宁省台安县鱼种场, 平均体重为 200 克/尾左右。

(二) 方法

1. 复合氨基酸融合盐的制备

(1) 制备工艺 蛋白质原料为动物下脚废料, 如: 毛发、蹄角、血粉等。先将蛋白质原料

收稿日期: 1994-01-26。

置于反应器中,加一定浓度盐酸,使其在一定温度下水解一定时间,待其水解完全后,用氢氧化钠中和残酸。此溶液即为复合氨基酸的水溶液,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(Fe、Zn、Mn、Cu、Co等)进行螯合反应。再分别将此螯合产物浓缩、干燥、粉碎,从而得到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、复合氨基酸锰、复合氨基酸铜、复合氨基酸钴等。

表1 蛋白质水解液中游离氨基酸含量

Table 1 Free amino acid concentration in protein hydrolysis solution

名 称 Name	含 量 Concentration(g/100ml)	名 称 Name	含 量 Concentration(g/100ml)
苏氨酸 Threonine	2.51	色氨酸 Tryptophan	0.76
缬氨酸 Valine	3.11	胱氨酸 Cystine	0.54
赖氨酸 Lysine	3.56	酪氨酸 Tyrosine	1.95
蛋氨酸 Methionine	1.52	甘氨酸 Glycine	3.34
异亮氨酸 Isoleucine	2.26	天冬氨酸 Aspartic acid	2.02
亮氨酸 Leucine	4.62	丝氨酸 Serine	3.10
苯丙氨酸 Phenylalanine	2.22	谷氨酸 Glutamic acid	3.10
组氨酸 Histidine	2.70	脯氨酸 Proline	1.70
精氨酸 Arginine	3.79	丙氨酸 Alanine	1.98

(2)复合氨基酸微量元素螯合物预混剂的配制 根据鲤鱼对微量元素的需求量^[6],以制备的复合氨基酸与各种微量元素的螯合物为主要原料,设计出复合氨基酸螯合盐预混剂的配方,见表2。按照配方要求,准确称取各种复合氨基酸螯合物,分别加一定量载体,采用先分别预混,最后再总体混合均匀的方法配成预混剂。

表2 氨基酸螯合盐预混剂配方

Table 2 Composition of chelate amino acids premix

元 素 Elements	Fe	Zn	Mn	Cu	Co
含 量 Concentration(%)	5.470	1.637	0.547	0.164	0.023

2. 复合氨基酸螯合盐替代无机盐养鲤试验

养殖试验在辽宁省台安县鱼种场2号池塘的12个网箱($1.0 \times 1.0 \times 1.0\text{m}^3$)中进行,每箱放鱼20尾。

试验时间从1993年5月17日至6月16日。试验期间,每日早晚各测水温、溶解氧一

次。5月份平均水温18.2℃,溶解氧6.88mg/L;6月份平均水温19.2℃,溶解氧6.31mg/L;试验期间氨氮平均为0.015mg/L。

试验组中微量元素含量见表3。试验饲料组成见表4。在同样的基础饲料中加入6种不同的添加剂,搅拌均匀后,加水混合,用颗粒饲料机成型,颗粒直径为3mm,晾干备用。为保证试验条件的一致性,消除水生生物对试验结果的影响,将所有试验网箱均安放在7.5亩的2号池塘中,排列在距池边2m的水中,网箱间距2m,每组均设平行组,并设对照组。每日投喂3次,日投喂量为鱼体重的3%左右,随鱼体重的增加而适当调整。

表3 试验组中微量元素含量(毫克/千克干饲料中)

Table 3 The trace elements concentration in the experimental groups (mg/kg dried feed)

元素种类 Trace elements	Fe	Zn	Mn	Cu	Co
螯合盐A组 Chelate A	33.33	10	3.33	1	0.14
螯合盐B组 Chelate B	100	30	10	3	0.42
螯合盐C组 Chelate C	200	60	20	6	0.84

表4 试验饲料的组成(%)

Table 4 Composition of the experimental feed (%)

组别 Groups	鱼粉 Fish meal	豆饼 Bean cake	麦麸 Wheat bran	多维 Vitamin mixture	无机盐 Inorganic salt	螯合盐 Chelate salt	麦饭石 MF(Granite)	麦饭石营养素 MF(Granite) nutrient
对照组 Control	20	40	40	1	1			
麦饭石组 MF(Granite)	20	40	40	1			1	
麦饭石营养素组 MF(Granite) nutrient	20	40	40					2
螯合盐A组 Chelate A	20	40	40	1		0.1		
螯合盐B组 Chelate B	20	40	40	1		0.3		
螯合盐C组 Chelate C	20	40	40	1		0.6		

结 果 和 讨 论

(一) 关于氨基酸螯合盐的制备

由表 1 可见,采用动物毛发、蹄角等蛋白废弃物为主要原料制备的蛋白质水解液,氨基酸种类齐全,动物所需的多种氨基酸齐备。此螯合物的制备方法是将蛋白质原料的水解、中和及螯合反应在同一反应器内进行,设备简单,方法易于掌握。本试验中,对各元素所选定的螯合反应温度、时间完全相同,但不同元素螯合反应的初始 pH 条件不同。在螯合过程中,所加配位体(复合氨基酸)浓度较之所加的金属离子来说是大大过量的(摩尔比大于 2:1),故使得金属离子能较充分地被配位体所螯合。笔者还采用酸度计法* 测定了螯合反应进行前、后溶液中游离复合氨基酸配位体的浓度,再根据由所加金属离子的量,在选定 pH 条件下,证实配位体与各种金属离子的螯合比均在 1~2 之间。

(二) 氨基酸螯合盐养鲤效果

氨基酸螯合盐养鲤比较试验结果见表 5。

表 5 氨基酸螯合盐养鲤试验结果

Table 5 Results of experiment chelate amino acids in the net cage culture for common carp

项 目 Item	对照组(无机盐) Control (Inorganic salt)	麦饭石组 MF(Granite)	麦饭石营养素组 MP(Granite) nutrient	螯合盐 A 组 Chelate A	螯合盐 B 组 Chelate B	螯合盐 C 组 Chelate C
始总重(克) Initial weight(g)	7762	7842	8100	7950	7800	7700
始均体长(厘米) Initial body length(cm)	19.16	19.32	18.87	19.03	19.16	18.81
终总重(克) Final weight(g)	10349	11049	10900	12300	11600	11250
终均体长(厘米) Final body length(cm)	20.19	20.51	20.25	21.00	20.40	20.23
总增重(克) Total weight gain(g)	2587	3207	2800	4350	3800	3550
饲料用量(克) Total feed given(g)	6187	6293	6287	6056	6036	6000
增重率(%) Weight gain rate(%)	33.0	39.6	35.2	54.7	48.7	46.1
相对增重率(%) Relative weight gain rate(%)	100	124	108	168.1	146.9	137.2
饲料系数 Feed coefficients	2.4	1.96	2.24	1.4	1.6	1.7
显著性检验($P < 0.05$) t-test		不显著 No striking	不显著 No striking	显著 striking	显著 striking	显著 striking

由表 4 可知,各试验组与对照组基础饲料相同,且主要营养指标满足鲤鱼种生长需

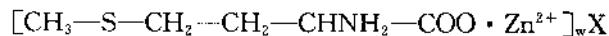
* 高鹤娟主编,食品卫生检验方法“理化部分”注解,324~325。卫生部食品卫生监督检验所,1987 年。

要,其不同之处在于所加的矿物盐的形态和用量。

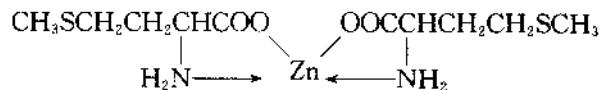
由表 5 可见,(1)各试验组的增重率及饲料系数均好于对照组。这说明无论是采用麦饭石作微量元素添加剂,还是采用氨基酸螯合盐作微量元素添加剂,养殖效果均优于添加无机盐的对照组。(2)添加螯合盐的三个试验组分别比对照组多增重 68.1%、46.9% 和 37.2%。t 检验结果表明差异显著。这说明螯合盐作为新型矿物盐添加剂具有促进鲤鱼生长的明显优势。(3)对照组饲料系数为 2.4,添加氨基酸螯合盐的三个试验组的饲料系数分别为 1.4、1.6 和 1.7,明显低于对照组;饲料系数下降率分别为 41.7%、33.3% 和 29.2%,表明添加螯合盐能大大提高饲料利用率,降低养殖成本。

氨基酸螯合盐与无机盐在养殖效果上产生如此大的差异,其原因有以下几点。

(1)无机盐仅仅是阳离子与阴离子之间形成离子键结构,而螯合盐是以二价阳离子与给电子体氨基形成配位键,又与给电子体的羰基构成了离子键形成五员环。例如蛋氨酸与锌构成 1:1 融合物,化学结构式为:



X 为阴离子,w 为 X 的离子价数相等的整数。当蛋氨酸与锌离子比例为 2:1 时,化学立体结构为:



由于金属离子与氨基酸这种结构使分子内电荷趋于中性,加上在体内 pH 环境下溶解性好,吸收率高,容易被小肠粘膜吸收进入血液,供给全身细胞的需要,又不损害肠胃。且螯合盐原本是动物体内生化反应的中间物质,由体外供应。可见,此螯合盐不但适合代谢的需要,而且节省动物的体能。而无机盐则不同,无机盐中的金属离子很难通过肠壁内膜细胞,无机盐被动物摄入后,必须与生物体内某些糖或氨基酸形成螯合物后才能被生物体所吸收^[1],故其利用率低。

(2)由于氨基酸螯合盐融氨基酸和微量元素于一体,动物摄入这种螯合物,可同时摄入多种氨基酸和微量元素。且螯合盐中含有多种氨基酸,使其具有氨基酸特有的鲜香味,对鱼虾具有诱食效果,从而弥补了普通无机盐添加剂适口性、营养性差的弱点。氨基酸螯合盐的这种能提供给动物体多种营养物质的特点,是氨基酸螯合盐养殖效果优于无机盐的重要原因。

(三)关于氨基酸螯合盐适宜添加量的探讨

表 3 中添加螯合盐的三个试验组中的微量元素含量,是参照鲤鱼对微量元素的需求量^[6]而设计的。其中 A 组各微量元素的含量是资料^[6]介绍的理论量的 1/3,而 B 组中各微量元素含量与理论量相同,C 组中微量元素含量是理论量的 2 倍。作为对照组的无机盐添加剂,由于是市售产品,故所含微量元素的量不详。从试验结果看,螯合盐 A 组优于 B 组,也优于 C 组,且三个试验组与对照组差异显著。这一结果表明以下两点。

(1)在鲤鱼饲料中若采用螯合盐作添加剂,螯合盐中微量元素的含量应小于或等于添加无机盐的理论量为宜。这是由于螯合盐在生物体内吸收率比无机盐高。若两者所含微量元素相同,则实际生物体吸收微量元素的量是螯合盐组高于无机盐组。宋进美等人^[3]用

含有等量微量元素的螯合盐和无机盐添加剂饲料分别喂养罗非鱼表明,用螯合盐添加剂的试验组鱼肉中各微量元素的含量明显高于用无机盐添加剂的对照组。这一结果也证实了螯合盐比无机盐更利于生物体吸收。

(2)当螯合盐中微量元素的含量大于添加无机盐的理论量时(见螯合盐C组),鱼的生长速度虽明显优于对照组,但却不如螯合盐A组和B组。另外,经济效益也不如A组和B组。因此,我们认为在鲤鱼饲料中以螯合盐形态添加的微量元素的量应小于或等于添加无机盐的理论量为宜,至于究竟比理论量小多少最佳,还有待于进一步探讨。

(四)经济效益分析

按本实验方法制备生产的复合氨基酸微量元素螯合物产品,设备简单,成本低廉。经核算,每吨螯合盐的成本价为2000元左右,明显低于市售无机盐的价格。并且螯合盐添加量小,吸收率高,这样就使得饲料成本下降。加之其养殖效果大大优于无机盐产品,故应用氨基酸螯合盐养殖鱼、虾定会收到较高的经济效益。

结 论

1. 本方法制备的氨基酸螯合盐,由于蛋白质原料的水解、中和及螯合反应可在同一反应器内进行,故具有工艺简单、设备投资少的优点。且由于蛋白质原料为毛发、蹄角等废弃物,可明显降低产品成本,增加养殖效益。

2. 复合氨基酸螯合盐饲养鲤鱼试验结果表明,氨基酸螯合盐具有显著的促进鲤鱼生长作用。使饲料系数明显下降,饲料利用率提高,鱼的抗病能力增强。可见,氨基酸螯合盐是一值得深入研究与大力推广应用的营养型微量元素添加剂。

参 考 文 献

- [1] 北京农业大学主编,1980。动物生物化学(第一版),237—238。农业出版社。
- [2] 黄耀桐、刘永坚,1989。草鱼种无机盐需要量的研究。水生生物学报,13(2): 134—150。
- [3] 宋进美、吕彬等,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。
- [4] 冯四清译,1993。矿物质螯合产生效益。国外畜牧学——饲料,1: 19—20。
- [5] 周明译,1989。介绍一种新的饲料添加剂——锰蛋氨酸。饲料研究,9: 3。
- [6] 荻野珍吉编,陈国铭、黄小秋译,1987。鱼类的营养和饲料,314。海洋出版社。
- [7] Nelson E. Ward, 1991. The amino acid as chemical temptation for trout and salmon. Feed Management, 42(3): 6—10.

STUDIES OF FEED ADDITION OF COMPLEX AMINO ACID AND MICROELEMENT CHELATE COMPOUND

Lü Jingcai Zhao Yuanfeng

(Dalian Fisheries College, 116023)

ABSTRACT The paper introduces the process and method of preparation of complex amino acid and microelement chelate compound. The experiment of complex amino acid and microelement chelate compound was compared with inorganic salt addition in the net cage culture for common carp. The results show it is a simple method of preparation of complex amino acid and microelement chelate compound. Amino acids in the product are complete; the chelative effect of microelements and complex amino acids in the experiments is good, too. The comparative experiments of the product with inorganic salt in the net cage culture for common carp show the weights of the common carps in the three experimental groups raised by 68.1%, 46.9% and 37.2%; while the feed coefficients decreased by 41.7%, 33.3% and 29.2%, respectively, compared with the control group. The t-test indicates the difference is significant in the three experimental groups.

KEYWORDS Feed addition, Complex amino acid, Microelement, Chelate compound