

广州市科学技术协会、广州市南山自然科学学术交流基金会、
广州市合力科普基金会资助出版

饲用矿物元素 配合物的研究与应用

舒绪刚 吴 信 王继华 等 编著

Mineral Coordination Compounds
in Animal Nutrition



科学出版社

广州市科学技术协会、广州市南山自然科学学术交流基金会、广州市合力科普基金会资助出版

饲用矿物元素配合物的研究与应用

Mineral Coordination Compounds in Animal Nutrition

舒绪刚 吴 信 王继华 等 编著

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

矿物元素是动物维持生命和生产必不可少的营养素之一。虽然它们在动物饲料中含量很少,却直接或间接地参与了机体几乎所有生理和生化过程,因此矿质元素在饲料中存在的形式和含量与动物生长和健康密切相关。本书从微量元素氨基酸配合物的理论基础及其生产和应用做一探讨。不仅涉及微量元素氨基酸配合物的原料选择及其要求、矿物元素配合物加工技术与生产设备、矿物元素配合物检测技术,还从微量元素氨基酸配合物的研究方法及其在动物营养中的应用方面进行阐述。

本书可供动物营养学研究工作者、教学和科研人员使用。

图书在版编目(CIP)数据

饲用矿物元素配合物的研究与应用/舒绪刚等编著. —北京:科学出版社, 2015.6

ISBN 978-7-03-044615-2

I. 饲… II. ①舒… III. 矿物质饲料—研究 IV. ①S816.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 127895 号

责任编辑:杨 岭 黄 桥/责任校对:李 娟

责任印制:余少力/封面设计:墨创文化

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015 年 6 月第一次印刷 印张:13.5

字数:320 000

定价:69.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本书编者名单

(按姓氏笔画排序)

万 轲	王秀梅	王继华	尹国强	龙丽娜	田允波
刘红南	汤文杰	孙效名	杨学海	李 彪	李大光
李丽立	李翠金	肖调义	吴 信	吴春丽	邱桂雄
何艳清	张 彬	张 敏	范志勇	林 雪	周 萌
周新华	周慧琦	高 碧	高均勇	黄运茂	黄金辉
崔志英	彭慧珍	韩雪峰	舒绪刚	谢春艳	蔡开妹
廖列文	廖益平	翟哲伟	樊明智	滕 冰	

序

矿物元素是动物维持生命和生产必不可少的营养素之一。虽然它们在动物饲料中含量很少,却直接或间接地参与了机体几乎所有生理和生化过程,因此矿物元素在饲料中存在的形式和含量与动物生长和健康密切相关。

在动物营养研究领域,微量元素添加剂经历了无机盐类添加剂、简单的有机物和氨基酸微量元素配合物三个发展阶段。第1代产品即无机盐类添加剂(如硫酸亚铁、硫酸铜和硫酸锌等),矿物元素添加剂多以无机形态添加到饲料中。传统无机矿物元素的生物学效价较低,在饲料中添加高剂量的矿物元素,如高铜或高锌,对改善动物生理状态具有一定的作用,但是不仅有可能带来生长滞长等负面影响,还增加了饲料成本和对环境的压力。因此,我国农业部对动物饲料中矿物元素使用量进行了严格规定。而改变微量元素在饲料添加剂中的存在形态,是在减少矿物元素对环境的污染的同时,提高生物组织的吸收效率的重要途径,也是畜禽饲料研究中急需解决的问题。第2代产品为一些简单的有机化合物(柠檬酸亚铁、富马酸锌和乳酸锌等)。第3代产品是氨基酸微量元素配合物。

矿物元素配合物的研究与应用属于新兴的边缘学科——生物无机化学的研究范畴。以蛋氨酸和赖氨酸等单体氨基酸为原料合成的氨基酸微量元素配合物,或以大豆蛋白为主要原料制备的矿物元素蛋白盐,在美国等发达国家的食品、医药、饲料和肥料等多领域得到了应用。我国对氨基酸微量元素配合物的研究起步较晚,20世纪80年代中期,微量元素氨基酸配合物被引入中国。中国高校和研究机构对配合物选题研究,陆续有合成、制备的螯合物产品用于研究试验和生产,完成了饲料添加剂矿物元素配合物的研制、产品检测方法标准的制定等主要攻关内容。目前,矿物元素配合物已成为国内外动物营养领域最活跃的研究方向之一。

鉴于我国关于矿物元素配合物方面仍然没有系统的参考书籍,编者组织国内外多年来从事动物科学领域的一线研究人员、生产核心研发人员或教学工作的人员,根据编者的研究成果和体会,并总结国内外近十多年来微量元素氨基酸配合物营养研究的最新成果,前后历时3年多时间,编写成《饲用矿物元素配合物的研究与应用》一书。该书内容包括了矿物元素配合物的理论基础、加工技术与生产设备、检测方法及其在养殖业中的应用进展等,该书资料丰富、数据翔实,注重理论联系实践,将促进我国饲用矿物元素配合物研究和应用。

承蒙各位编者的信任和重托,本人有幸率先阅读了这部书稿,学到了很多知识,乐为该书做序。该书的面世蕴含着各位编者的巨大心血,是他们多年来从事动物营养研究和实践的智慧结晶。本人热切希望该书的出版能够提升矿物元素配合物理论研究和生产实践的水平,促进养殖业的可持续性健康发展。

中国工程院院士

印遇龙

2014年12月20日

前 言

矿物元素配合物的研究与应用属于新兴的边缘学科——生物无机化学的研究范畴。20 世纪 80 年代中期,微量元素氨基酸配合物被引入中国。目前,矿物元素配合物已成为国内外动物营养领域最活跃的研究方向之一。

鉴于我国在矿物元素配合物方面仍然没有系统的参考书籍,编者组织国内外多年来从事动物科学领域的一线研究人员、生产核心研发人员或教学工作的人员,根据编者的研究成果和体会,并总结国内外近十多年来微量元素氨基酸配合物营养研究的最新成果,前后历时 3 年时间,编写成《饲用矿物元素配合物的研究与应用》一书。

编者从微量元素氨基酸配合物的理论基础及其生产和应用进行探讨。不仅涉及微量元素氨基酸配合物的原料选择及其要求、矿物元素配合物加工技术与生产设备、矿物元素配合物检测技术,还从微量元素氨基酸配合物的研究方法及其在动物营养中的应用方面进行了阐述。第 1 章介绍了矿物元素配合物的理论基础;第 2、3 和 4 章分别从矿物元素配合物的原料选择及其要求、加工技术与生产设备以及检测技术等方面做了介绍;第 5 章阐述了矿物元素配合物动物饲养试验研究方法;第 6、7、8 和 9 章对矿物配合物在猪、禽、水产动物和反刍动物生产中的应用及其进展进行了综述。供动物营养学研究人员、教学和科研人员使用。

本书的撰写和出版得到了国家自然科学基金(31110103909; 31101730)、“十二五”农村领域国家科技计划课题(2012BAD39B03)、广东省省级科技计划项目(2013B091500095、2014A020208131、2013B090900007)、广东省工程中心专项资金(2013B070704081)、广州市产学研协同创新重大专项民生科技项目(201508020048)、广州市创新型企业专项资金、广州天科生物科技有限公司和河南鑫基饲料科技有限公司等单位的资助。

编 者

2015 年 1 月 12 日

目 录

序

前言

第1章 矿物元素配合物的理论基础	1
1.1 矿物元素概述	1
1.2 矿物元素分类	1
1.2.1 矿物元素的分类	1
1.2.2 必需矿物元素的特点	2
1.2.3 矿物元素的主要作用	3
1.2.4 动物对矿物元素的需要和利用特点	4
1.3 矿物元素添加剂在饲料中的发展及应用	5
1.3.1 矿物元素添加剂在饲料中的应用	5
1.3.2 微量元素螯合物饲料添加剂的发展历程	6
1.4 矿物元素氨基酸螯合物及其性质	8
1.4.1 有机矿物元素分类及其概念	8
1.4.2 配合物和螯合物	8
1.4.3 螯合物的稳定性	10
1.4.4 矿物元素氨基酸螯合物的安全性	12
1.5 矿物元素氨基酸螯合物的营养吸收和生理作用特点	12
1.5.1 矿物元素氨基酸螯合物的营养吸收特点	12
1.5.2 矿物元素配合物在动物体内的吸收机制假说	13
1.5.3 矿物元素氨基酸螯合物生理作用特点	15
1.6 问题与展望	16
1.6.1 存在的问题	17
1.6.2 发展趋势	18
参考文献	18
第2章 矿物元素配合物的原料选择及其要求	20
2.1 矿物元素配合物的原料选择	20
2.1.1 矿物元素配合物的原料概述	20
2.1.2 饲用矿物元素配合物的原料选择	20
2.2 矿物元素配合物原料选择的法规	31
2.2.1 国际法规	31
2.2.2 中国法规	32
参考文献	33

第3章 矿物元素配合物加工技术与生产设备	34
3.1 畜牧生产中常用的矿物元素配合物概述	34
3.1.1 锌(Ⅱ)元素配合物	34
3.1.2 铜(Ⅱ)元素配合物	51
3.1.3 铁(Ⅱ)元素配合物	60
3.1.4 铬(Ⅲ)元素配合物	65
3.1.5 锰(Ⅱ)元素配合物	69
3.1.6 硒(Ⅱ)元素配合物	74
3.1.7 其他	75
3.2 矿物元素配合物加工工艺及技术	77
3.2.1 矿物元素配合物加工工艺	77
3.2.2 矿物元素配合物加工技术	78
参考文献	86
第4章 矿物元素配合物检测技术	89
4.1 矿物金属配合物检测分析概述	89
4.2 矿物元素配合物的物理性质评定	89
4.2.1 矿物元素配合物的感官评定	89
4.2.2 矿物元素配合物的物理性质分析	90
4.3 矿物元素配合物的化学性质评定	90
4.3.1 矿物元素配合物的含量测定分析	90
4.3.2 矿物元素配合物的结构分析	98
参考文献	104
第5章 矿物元素配合物动物饲养试验研究方法	105
5.1 动物饲养试验的设计	105
5.1.1 动物饲养试验设计方案	105
5.1.2 试验设计的三要素	107
5.1.3 确定试验方案的原则	108
5.1.4 试验误差和偏差的控制	110
5.1.5 动物饲养试验设计技术要点	112
5.1.6 最佳样本规模的确定	118
5.2 动物饲养试验结果的统计分析	122
5.2.1 科学假设与统计假设	122
5.2.2 计量数据的统计分析方法	123
5.2.3 计数资料的统计分析方法	127
5.2.4 Fisher 的精确概率法	129
5.3 矿物元素配合物动物饲养试验研究方法	130
5.3.1 矿物元素配合物生物利用率的概念	130

5.3.2 估计矿物元素生物利用率的方法	131
5.3.3 斜率比法和平行线法	132
5.3.4 影响生物利用率评估结果的因素	134
5.3.5 矿物元素的剂量-反应模型	135
5.3.6 估计营养需要量的动物饲养试验	138
5.3.7 抛物线模型与单折点回归模型	140
5.3.8 多折点回归模型	142
5.3.9 分段回归模型	145
参考文献	146
第 6 章 矿物元素配合物在猪生产中的应用	149
6.1 矿物元素配合物在猪生产中的应用	149
6.1.1 矿物元素配合物在仔猪生产中的应用	149
6.1.2 矿物元素配合物在母猪生产中的应用	151
6.1.3 矿物元素配合物在生长肥育猪生产中的应用	155
6.2 存在问题与展望	157
参考文献	157
第 7 章 矿物元素配合物在家禽生产中的应用	160
7.1 矿物元素配合物在家禽体内的吸收	160
7.1.1 产品质量	160
7.1.2 添加剂量	160
7.1.3 饲料组成	160
7.1.4 生长阶段	161
7.1.5 机体状况	161
7.2 矿物元素配合物与家禽生产性能	161
7.2.1 矿物元素配合物对家禽生长性能的影响	161
7.2.2 矿物元素配合物对家禽产蛋性能的影响	164
7.3 矿物元素配合物与家禽抗氧化能力、免疫功能和抗病力	165
7.3.1 矿物元素配合物对家禽抗氧化能力的影响	165
7.3.2 矿物元素配合物对家禽免疫功能和抗病力的影响	167
7.4 矿物元素配合物与家禽产品品质	169
7.5 小结	171
参考文献	171
第 8 章 水产动物微量元素配合物饲料添加剂	175
8.1 水产饲料添加剂中微量元素配合物概述	175
8.1.1 水产饲料添加剂中微量元素配合物的种类	175
8.1.2 氨基酸配合物的生物学作用	176
8.1.3 配合物吸收代谢的机理	177

8.2 微量元素配合物在水产动物中的研究进展	177
8.2.1 在鱼类中的应用	178
8.2.2 在其他水产动物中的应用	180
8.3 问题与展望	182
参考文献	184
第9章 矿物元素配合物在反刍动物生产中的应用研究	187
9.1 微量元素配合物在反刍动物中的应用	187
9.1.1 金属蛋白盐	187
9.1.2 金属氨基酸配合物	189
9.1.3 微量元素氨基酸配合物	190
9.1.4 金属多糖配合物	195
9.2 反刍动物微量元素配合物的生物利用率与作用方式	195
9.2.1 微量元素配合物的生物利用率	195
9.2.2 微量元素配合物的作用方式	196
9.3 进一步研究的问题和前景展望	198
参考文献	199

第1章 矿物元素配合物的理论基础

1.1 矿物元素概述

自然界中有 60 多种元素存在于动物组织器官, 其中已确认有 45 种参与动物体的组成。动物体内的元素可分为两大类: 一类是有机元素, 如碳、氢、氧、氮元素, 主要构成水、糖类、脂类、蛋白质和其他有机化合物, 占动物体重的 95% 以上; 另一类是无机元素, 主要以盐的形式构成骨骼、牙齿, 或以离子状态参与体内的代谢过程, 或与有机物结合组成一些活性物质。动物营养学把这类无机元素叫做矿物元素, 也称矿物质, 在畜禽等动物体内占总质量的 4% 左右。

矿物元素在动物饲料中含量虽少, 却直接或间接地参与机体几乎所有的生理和生化过程, 是维持动物机体健康、保证其正常生长和繁殖不可缺少的营养物质, 与动物生长和健康密切相关^[1]。在动物体内, 矿物元素虽然含量少, 但具有极其重要的生理功能, 参与生长发育、新陈代谢、神经活动、免疫功能、酶活性及内分泌等几乎所有的生理过程。一旦相应的矿物元素摄入不足、在体内过量聚集或者矿物元素间比例失调, 都将引起严重后果, 如在动物的饲料中硒含量超过 5~6 mg/kg 会导致动物中毒, 缺铁可导致动物贫血, 缺钙可引起佝偻病或者产后抽搐。

体内存在的矿物元素, 有一些是动物生理过程和体内代谢必不可少的, 这一部分就是营养学上常说的必需矿物元素, 在体内的分布和数量由其生理功能决定。这类元素在体内具有重要的营养生理功能: 有的参与机体组织的结构组成, 如钙、磷、镁以其相应盐的形式存在, 是骨和牙齿的主要组成部分; 有的作为酶(参与辅酶或辅基的组成)的组成成分(如锌、锰、铜、硒等)或激活剂(如镁、氯等)参与体内物质代谢; 有的参与激素的组成(如碘), 调控机体代谢; 还有的元素以离子的形式维持体内电解质平衡和酸碱平衡, 如 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 等。必需矿物元素必须由外界供给, 当外界供给不足时, 不仅会影响动物的生长或生产性能, 还会导致体内代谢异常、生化指标变化及出现缺乏症, 如在缺乏某种矿物元素的饲料中补充该元素, 相应的缺乏症会减轻或消失。

1.2 矿物元素分类

1.2.1 矿物元素的分类

矿物元素根据在动物体内含量或需要不同, 可分成常量矿物元素和微量矿物元素两大类。常量矿物元素一般指在动物体内含量高于 0.01% 的元素, 主要包括钙、磷、钠、钾、氯、镁、硫七种。微量元素一般指含量占动物体总质量的 0.01% 以下, 每日需要量在 100 mg/kg 体重以下的元素, 目前查明必需的微量元素有铁、锌、铜、锰、碘、硒、钴、钼、氟、铬、硼十一种, 它们在维持动物及人体正常生命活动中不可缺少。铝、钒、

镍、锡、砷、铅、锂、溴八种元素在动物体内的含量非常低，在实际生产中几乎不出现缺乏症，但它们可能是动物必需的微量元素。此外，硼、镉、硅、钒、镍、锡、铅、锂、溴等元素在实际生产中基本上不出现缺乏症，需要量极低，或生理功能可被其他元素替代。铝、镉、砷、铅、锂、镍、钒、锡、溴、铯、汞、铍、锑、钡、铊、铋等矿物元素确切的生理作用还不确定，其中部分元素在动物体内有毒性，部分是惰性元素。不过需要指出的是，有毒有害元素是个相对概念，如硒在 1970 年以前一直被认为是有毒有害元素。几乎所有必需矿物元素在过量时都会出现致毒，因此，有毒有害的关键在于“量”的多少。动物体需要的矿物元素在元素周期表上的分布见表 1.1。

表 1.1 动物体需要的矿物元素在元素周期表上的分布

z	I A	II A	III B	IV B	VB	VI B	VII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	V A	VIA	VII A	0		
1	氢		☒ 7 种常量矿物元素 ☑ 9 种可能必需微量矿物元素													氦		
2	锂	铍	■ 7 种必需微量矿物元素 □ 4 种条件性必需微量元素									硼	碳	氮	氧	氟	氖	
3	钠	镁										铝	硅	磷	硫	氯	氩	
4	钾	钙	钪	钛	钒	铬	锰	铁	钴	镍	铜	锌	镓	锗	砷	硒	溴	氪
5	铷	锶	钇	锆	铌	钼	镉	铪	铊	银	镉	铟	锡	锑	碲	碘	氙	
6	铯	钡	镧系	铈	铕	钆	铽	镱	铋	铂	金	汞	铊	铅	铋	钋	砒	氡
7	钫	镭	锕系	钍	镤	铈	镱	铪	铌	Uun	Uuu	Uub						
8																		

1.2.2 必需矿物元素的特点

①必需矿物元素普遍存在于动物体的各个组织；②在每个动物体内的浓度大致相同；③一种元素对各物种动物的基本生理功能是一致的；④当元素缺乏时，机体会出现异常，通过在饲料中补充该元素后，异常现象消失；⑤必需矿物元素存在两面性(营养作用、毒害作用)，缺乏时出现临床症状，且供给量有一个生理平衡区，超过一定限度会导致动物中毒。动物体内矿物元素含量及畜禽对日粮矿物质的最大耐受水平分别见表 1.2 和表 1.3。

表 1.2 不同动物体内矿物质元素含量^[1]

动物	常量元素/%						微量元素/(mg/kg)							
	钙	磷	钠	钾	氯	硫	镁	铁	锌	铜	锰	碘	硒	钴
猪	1.11	0.71	0.16	0.25	—	0.15	0.04	90	25	25	—	—	0.20	—
鸡	1.50	0.80	0.12	0.11	0.06	0.15	0.03	40	35	1.3	—	0.40	0.25	—
牛	1.20	0.70	0.14	0.10	0.17	0.15	0.05	50	20	5.0	0.30	0.43	—	<0.04
绵羊	2.00	1.10	0.13	0.17	0.11	0.10	0.06	78	26	5.3	0.40	0.20	—	0.01
人	1.80	1.00	0.15	0.35	0.15	0.25	0.05	74	28	1.7	0.30	0.40	0.3	—

表 1.3 畜禽对日粮矿物质的最大耐受水平^[2]

元素名称	牛	绵羊	猪	禽	马	兔
Ca/%	2	2	1	2	2	2
P/%	1	0.6	1.5	1	1	1
Mg/%	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3
K/%	3	3	2	2	3	3
S/%	0.4	0.4	—	—	—	—
Cu/mg	100	25	250	300	800	200
Fe/mg	1000	500	3000	1000	500	500
Zn/mg	500	300	1000	1000	500	500
Mn/mg	1000	1000	400	300	5	—
Co/mg	10	10	10	10	10	10
Se/mg	2	2	2	2	2	2
Mo/mg	10	10	20	100	5	500
I/mg	50	50	400	300	5	—

1.2.3 矿物元素的主要作用

畜禽生命活动所需的矿物质主要来自饲料和饮水，畜禽体内物质代谢过程越强，生产效率越高，机体对微量元素的需求量就越大。矿物元素的主要作用包括以下三点。

(1)保障动物健康 微量元素的缺乏将导致畜禽体内矿物质及有机物代谢障碍，轻则影响动物生产性能和饲料利用效率，重则导致动物生产性能下降，对疾病抵抗力降低，生殖系统机能紊乱，表现出不育、少胎、胚胎成活率低等现象。科学使用矿物元素添加剂，可防止因动物体内矿物质缺乏而造成的各种疾病，增进畜禽的健康。

(2)提高动物生产性能 适当使用矿物元素添加剂，可直接补充动物机体所需的必需矿物元素，弥补饲料中的不足，保证日粮营养的全价性，降低饲料消耗，提高畜禽生产性能。研究表明，科学地应用矿物元素添加剂，动物的生产性能可提高 5%~10%。

(3)提高畜产品品质 补充畜禽日粮中所缺乏的矿物元素，可提高畜禽体内微量元素的水平，使机体已紊乱的物质代谢在一定范围内正常化，这不但可提高畜禽生产效率，而且也可改善肉、乳、蛋、毛和其他畜产品的质量。

常见矿物元素在畜禽体内的功能及其缺乏症见表 1.4。

表 1.4 畜禽常见矿物元素的功能及其缺乏症状

种类	功能	矿物元素缺乏症状
钙	参与骨骼和牙齿的形成，调节神经递质，细胞膜信号转导	生长受阻，骨生长发育异常，佝偻病，产后瘫痪
镁	参与骨骼和牙齿的形成，作为酶的活化剂，调节肌肉神经	厌食，痉挛，肌肉抽搐，采食量下降，蛋壳变薄
钠	维持电解质渗透压，调节体液平衡，传导神经冲动	异食癖，厌食，皮毛粗糙，相互咬尾，体重减轻
钾	作为酶的活化剂参与体内重要的代谢	低钾血症，如心悸，软瘫，腱反射迟钝，呼吸困难

续表

种类	功能	矿物元素缺乏症状
磷	细胞质和细胞核的组成成分	佝偻病，骨疏松症，骨软化病
铁	氧在血红蛋白中的运输	贫血，缺血
铜	合成和维持胶原蛋白，维持酶的功能，血红细胞的成熟，生殖免疫反应	骨关节病和免疫反应，肌腱和韧带问题，毛色暗淡，胚胎损失
锌	蛋白合成，维生素 A 的利用，上皮组织的完整性，免疫系统，繁殖	皮肤和足异常，骨和关节问题，伤口愈合不良，生育问题
锰	骨和软骨的合成，酶系统，繁殖，免疫反应	骨软骨发育不良，软骨的形成和愈合能力不佳，皮肤、毛发和足异常，再生育困难
钴	反刍动物瘤胃细菌合成维生素 B ₁₂ ，细菌的纤维发酵	维生素 B ₁₂ 水平低，生长不佳，体重较轻
碘	甲状腺激素的合成，体温调节	甲状腺肿，皮毛粗糙
硒	谷光氨肽过氧化物酶的组分，甲状腺激素代谢，免疫反应	肌肉抽筋，胁迫耐受性变弱，免疫力受损，生产性能差

1.2.4 动物对矿物元素的需要和利用特点

(1) 铁。铁是血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素酶等多种氧化酶的成分，与造血机能、氧的运输以及细胞内生物氧化过程有着密切的关系。成年健康畜禽需铁量少，一般不易发生缺铁现象。由于经动物胎盘供给胎儿的铁较少，因此在胎儿的肝脏、脾脏中储备的铁非常有限。胎儿出生后由于母乳中含铁量低，导致幼畜普遍缺铁。在各种畜禽中，仔猪缺铁最为突出，因为仔猪体内铁储备少，生长速度快，每天需铁大约 7 mg，所以需另行补给。蛋鸡从产蛋开始，对铁的吸收效率有所增加，血浆铁水平也有所提高，因而应注意在产蛋期增加铁的供给量。此外，妊娠动物和产后出血时需补充铁。

(2) 铜。动物机体中的铜与铁的关系密切，在血红素的合成和红细胞的成熟过程中起重要作用，血浆中 90% 的铜以铜蓝蛋白 (ceruloplasmin, CP) 存在。亚铁氧化酶 (hephaestin) 是 CP 的同系物，是一个多铜铁氧化酶，能将二价铁氧化成三价铁，是铁转运蛋白将铁从小肠细胞转运到血液的关键辅助蛋白。因而缺铜会引起贫血，症状与缺铁相似。铜在动物体内的营养生理功能十分广泛，主要通过铜蓝蛋白、酪氨酸酶、胺酰氧化酶、细胞色素氧化酶和超氧化物歧化酶等各种含铜酶形式存在，生理作用包括：促进机体的新陈代谢、影响动物生长繁殖、维持生产性能和增强机体抵抗力。

20 世纪 50 年代，有研究表明高剂量的铜对猪、鸡等其他畜禽有促生长的效果，一度将铜作为一种促生长剂被添加到饲料中，饲料中的铜用量一般为 125~250 mg/kg。由于高剂量铜在体内具有积累作用，长期使用会导致动物肝脏铜含量升高，超过一定水平时则会使大量的铜释放入血，引起溶血、黄疸，甚至死亡；另外，未被吸收的铜排出体外，可能引起土壤水质等环境污染问题。因此，高剂量铜的使用逐渐受到限制。家畜中猪、牛对高剂量铜有较强的耐受性，羊对饲料中铜的含量最敏感。以玉米、谷物等为基础日粮原料时，需适当补充铜。

(3) 锌。锌是动物体内 200 多种含锌酶的组分，有 300 多种酶的活性与锌有关。除鱼粉外，其他饲料原料中锌含量均不能满足动物对锌的需要，故在畜禽日粮中需注意锌的

添加。

(4) 锰。动物体内含锰的酶仅有三种(精氨酸激酶、锰超氧化歧化酶、丙酮酸羧化酶), 锰是糖基转移酶、磷酸烯醇丙酮酸羧激酶等很多酶的激活剂, 通过这些酶参与碳水化合物、脂肪和蛋白质的代谢。锰与动物的生长、繁殖、骨骼的形成和蛋壳的质量有关。一般来说, 畜禽从植物性饲料中即可获得足量的锰, 但高产期的畜禽需要补充锰。

(5) 硒。硒是谷胱甘肽过氧化物酶的组成成分。硒、维生素 E 及含硫氨基酸在动物体内关系密切, 它们共同参与动物体内的抗氧化过程, 维持细胞膜的完整性和胰腺、心肌、肝脏的正常功能。植物中硒含量的地区差异很大, 土壤 pH 是影响植物中硒含量的主要因素, 其间接地影响畜禽健康。碱性土壤中硒为水溶性化合物, 易被植物吸收, 采食该地区植物的畜禽易发生硒中毒。酸性土壤中硒含量虽高, 但由于硒和铁、铜等元素形成不易被植物吸收的化合物, 这类地区的植物含硒量一般较低, 动物易患缺硒症, 家禽对缺硒反应比家畜敏感。

(6) 碘。碘在动物体内的主要生物学功能是参与合成甲状腺激素。种母鸡对碘缺乏较为敏感。鸡蛋中碘含量显著地受日粮中碘水平的影响, 而且与鸡蛋中胆固醇含量呈负相关。

(7) 钴。钴是维生素 B₁₂ 的组成成分, 通过维生素 B₁₂ 参与机体造血和营养物质的消化、代谢等过程, 影响动物健康及生长发育。钴对反刍动物效果最为明显, 缺乏时会引起动物生产性能的下降。

1.3 矿物元素添加剂在饲料中的发展及应用

1.3.1 矿物元素添加剂在饲料中的应用

在正常状态下, 动物通过直接和间接地采食植物而获得各种矿物元素。植物生长的土壤中各种矿物元素的含量决定了该元素在植物体中的含量, 植物体中元素的含量又决定了动物能够获得的数量。在现代人工养殖条件下, 根据饲料原料所含矿物元素的情况和动物的需要量, 在动物特定阶段添加机体缺乏的矿物元素能够满足动物的基本需要, 使动物表现出良好的机体状态和生产性能。畜禽日粮中微量元素的添加量应根据日粮微量元素的含量和畜禽的生理阶段、品种、生产目的、生产水平 and 环境等而定。同时, 必须考虑各种微量元素的相互关系以及微量元素添加剂原料的质量。

目前在饲料和预混料中普遍使用的矿物元素添加剂主要是硫酸盐、氧化物等无机盐, 以硫酸盐和氧化物的形式提供的高水平的微量矿物质不仅价格低廉, 而且见效快, 因此养殖户通常将工业级硫酸盐和氧化物作为微量元素的介质简单地添加到饲料中。目前使用的无机微量元素添加剂大多是含不同数量结晶水的硫酸盐, 这种形式的矿物元素易受饲料中磷酸盐、植酸等成分的影响而形成不溶性沉淀, 降低生物学效价(生物学效价指营养素被吸收后能被动物利用的比例), 影响机体的吸收利用; 带结晶水的无机盐易吸潮结块; 无机盐对维生素 A 和维生素 C 的破坏作用较强。高水平的无机矿物元素饲料, 收效

不高,且严重污染环境。预混料中的微量成分,如亚硒酸钠、碘化钾、氯化钴等,在配合饲料中的使用量极微,可以将微量元素添加剂微粉碎,或者是以溶液喷雾的方法制成预混料,加入到配合料和饮水中。

传统无机微量元素价格低,但生物学利用率不高。饲料厂家在生产过程中为了节约成本,满足一些养殖户对“皮红毛亮”、“黑粪”等外观效果的需要,放弃有机微量元素添加,在饲料中盲目添加高铜、高锌等,甚至接近了中毒剂量。这不仅影响了对其他微量元素的吸收,还影响到动物健康和畜产品的质量。但某些微量元素添加剂可以在一定时间内超量使用,以发挥其特殊的功能。如在仔猪饲料中按 125~250 mg/kg 的剂量添加硫酸铜可以促进仔猪生长,短期内添加 2000~3000 mg/kg 的氧化锌可以预防仔猪腹泻;在肉猪饲料中添加 200 mg/t 的有机铬可以提高胴体瘦肉率。但是随着畜禽养殖业集约化的发展,大量的微量元素随畜禽粪便排入到环境中,按年产 1 亿 t 猪饲料计算,每年要消耗 33 万 t 硫酸铜,其中约 32 万 t 排泄到环境中,既浪费了资源,又造成环境中矿物元素过量,破坏土壤和微生态结构,污染水源,进而影响农作物产量和品质,而且直接影响到动物健康和畜产品的食品安全(据资料表明:长期施用高铜猪粪,根据土壤类型不同,在 4~12 年间土壤的含铜量可能超过国家土壤环境质量的二级标准)。因此,无机盐形式的微量元素添加剂是严重破坏环境的污染源。

常规微量元素大多为冶金化工工业的副产物,未按饲料要求进行提纯,因此杂质多且有毒有害重金属超标,加上广大养殖农户文化水平低,科学养殖意识不强,对其盲目大量使用,导致矿物元素对环境和食品安全产生巨大的负面效应。近年来,随着国家对食品安全的重视、饲料工业发展和技术进步,人们逐渐意识到传统无机微量元素的诸多不足,为此,饲料行业迫切需要升级换代产品来取代传统的微量元素。所以,改变矿物元素的添加形式、提高生物组织的吸收效率、减少重金属对环境的污染是饲料科学急需解决的问题。

1.3.2 微量元素螯合物饲料添加剂的发展历程

螯合物是一种特殊的配合物,它是指一个或多个基团与一个金属离子进行配位反应而生成的具有环状结构的配合物。螯合物在自然界存在比较广泛,并且对生命具有特殊的生理功能。当金属元素与活性有机配体反应形成配合物后,其配合物往往具有独特的生理生化功能;有些物质必须与微量金属元素结合后,才能正常发挥其生化功能。在生物体内的金属离子绝大部分是以螯合物的形式存在的,如血红素(红色)、叶绿素(绿色)、维生素 B₁₂(粉红色),它们分别是铁、镁、钴的螯合物。螯合物的化学性质很稳定,这种结构和性质在生物体内的作用极为重要。例如,血红素就是一种含铁的螯合物,它在人体内起着送氧的作用。维生素 B₁₂ 是含钴的螯合物,对恶性贫血有防治作用。胰岛素是含锌的螯合物,对调节体内的物质代谢(尤其是糖类代谢)有重要作用。此外,生物体在新陈代谢过程中,几乎所有的化学反应都是在酶的作用下进行的。若失去金属离子,酶的活性就下降甚至丧失;若重新获得金属离子,酶的活性可以恢复。

因为有些螯合剂能和有毒金属离子形成稳定的螯合物,水溶性螯合物可以从肾脏排出,用作重金属(Pb^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+})中毒的解毒剂,水溶性螯合物可以从肾脏排出,如二巯基丙醇或 EDTA 二钠盐等可治疗金属中毒。有些药物本身就是螯合物,如用于治疗疾病的某些金属离子,因其具有毒性、刺激性、难吸收性等不足而不适合临床应用,但形成螯合物可以降低其毒性和刺激性,有助于机体的吸收。

微量元素氨基酸螯合物既是机体吸收金属离子的主要形式,又是动物体内合成蛋白质的中间物质。不同于第一代无机盐和第二代简单有机盐,其具有吸收快、简化生化过程、节约体内能量和生物学效价高等优点。在 20 世纪初,许多研究者就发现,非天然螯合剂有许多的重要作用,主要表现在:金属的螯合作用破坏细菌机体,因而有明显的杀菌作用;可从活体中去掉有害金属;金属通过与酶形成螯合物使其酶活化;另外螯合物可作为可逆性载氧体(即能够可逆地结合和放出分子氧的化合物),它们对生命过程,特别是呼吸极其重要,最早发现的是组氨酸螯合钴对分子氧有亲和力,至今已发展到蛋氨酸与铜、锌、铁、锰、钛等的螯合物。

1977 年,美国 Ashmead 博士报道了利用铁螯合物可以预防仔猪缺铁性贫血^[3],首次将与动物营养有关的微量元素与动物必需营养来源氨基酸结合起来,制成新一代微量元素-氨基酸营养性添加剂。这种产品克服了无机盐和简单有机酸盐微量元素的缺点,同时可以补给动物必需的高效微量元素和限制性氨基酸,因而被认为是一种较理想的添加剂,立刻引起了动物营养工作者的普遍关注和重视。与无机矿物盐相比,微量元素氨基酸螯合物不仅具有稳定性好、生物学效价高、易消化吸收、适口性好等特点,而且有提高畜禽生长速度、改善免疫能力、提高胴体品质、绿色环保等优点^[4],因而迅速成为动物营养研究的热点。20 世纪 90 年代以来,在动物饲料中添加高剂量的某些微量元素(Cu 、 Zn) (以无机盐的形式添加)可以提高生产性能,但是同时也引发了一系列环境污染问题。而在实践中,微量元素氨基酸螯合物可减轻排泄物中由于金属元素过量而导致的环境污染。在畜牧业发达的国家,微量元素氨基酸螯合物已在各种动物生产中得到广泛应用。20 世纪 80 年代,微量元素氨基酸螯合物引入我国以后,科研工作者开展了微量元素氨基酸螯合物的研制与研究应用工作,取得了一定进展。

在动物营养领域,可以将微量元素添加剂的发展大致分为三个阶段:无机盐、简单的有机物和氨基酸微量元素螯合物。氨基酸微量元素螯合物的研究与应用属于新兴的边缘学科——生物无机化学的研究范畴,作为药物或营养性添加剂的应用则始于 20 世纪 80 年代。美国等发达国家以蛋氨酸、赖氨酸等单体氨基酸为原料合成氨基酸微量元素配合物,或以大豆蛋白为主要原料制备矿物元素蛋白盐,目前在食品、医药、饲料和肥料等多方面应用。我国对氨基酸微量元素配合物的研究始于饲料行业,作为饲料添加剂的研制列入国家“八五”、“九五”攻关项目,利用食品、发酵行业的废弃物或副产物,如羽毛、饼粕、啤酒废酵母、鱼粉加工厂废水等生产氨基酸或小肽,进而合成微量元素螯合物。这样既有效地开发利用了蛋白质资源,改善了环境,又降低了产品生产成本,为产业化创造了条件。