



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02123909.6

[43] 公开日 2003年2月5日

[11] 公开号 CN 1394521A

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02123909.6

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 牛春吉 唐豫顺 杨魁跃

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂

[57] 摘要

一种葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂，其化学式为： $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_3$ 式中 $\text{Ln} = \text{La}$ 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm ；其制备方法为：将稀土碳酸盐加入水搅拌成糊状。将葡萄糖酸溶于水制成饱和溶液，再将该葡萄糖酸水溶液加到稀土碳酸盐糊中，在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 条件下搅拌至无气泡逸出，继续反应 $30 \sim 50$ 分钟以使反应充分完成。然后，蒸发浓缩使产物析出，过滤，在空气中自然干燥，或者在红外灯下干燥以缩短干燥时间。产物葡萄糖酸稀土配合物收率达 $92.6 \sim 94.3\%$ 。化学式为 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_3$ 。

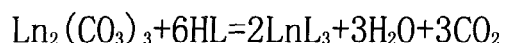
ISSN 1008-4274

1、一种葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂，其化学式为：



式中 Ln = La、Ce、Pr、Nd、Sm；

2、一种制备权利要求 1 所述的鱼饵料添加剂的制备方法，其化学反应为：



制备过程为：稀土碳酸盐与葡萄糖酸的摩尔比为 1:6，稀土碳酸盐加水搅拌成糊状；将葡萄糖酸溶于水制成溶液，将葡萄糖酸水溶液加到稀土碳酸盐糊中，在 40~50℃条件下搅拌至无气泡逸出，继续反应 30~50 分钟，蒸发、过滤，自然干燥得产物。

3、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述葡萄糖酸溶液为饱和水溶液。

4、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述干燥为红外灯下干燥。

葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂

技术领域

本发明属于鱼饵料添加剂类，具体地说涉及一种葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂及其制备方法。

背景技术

发达的养渔业将为我国人民提供日益增加的动物蛋白，必将改善我国人民膳食结构，增进人民健康水平。这对于中华民族的兴旺发达和长治久安具有重大而深远的意义。发展养渔业的关键是高效鱼饵料，但目前我国饲料业仍很落后。专利文献已报道一些饵料添加剂研究成果。例如，鱼虾饲料的防腐抗氧化剂（申请号 90100533）；以复合氨基酸作饵料添加剂（申请号 89105175 和 91104189）；以腐植酸与锌、锰、铜、铁的配合物作饵料添加剂（申请号 95110754）。然而，稀土鱼饵料添加剂的研究开发仅处于起步阶段。目前国外尚未开展稀土作为饵料添加剂的研究。我国学者曾初步观察到养鱼池中加入稀土化合物可防止鱼病。使用稀土化合物进行了小型养鱼初步试验，结果表明稀土化合物添加剂可增强鱼体抗病能力，使鱼的成活率和产量提高。综观这方面研究有以下几个特点：（1）有关稀土鱼饵料添加剂报道甚少。（2）仅为一般试验观察，尚未形成有特点的专利成果。（3）目前用作饵料添加剂的主要是稀土无机盐类简单化合物。

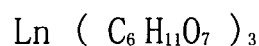
发明内容

本发明的目的在于提供一种葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂，能促使鱼抗病能力增强、成活率提高、增重快，并且饵料系数降低。

本发明的又一目的在于提供上述添加剂的制备方法，该制备方法操作非常简单，极易掌握。

为实现上述目的，本发明利用稀土元素的促生长作用，稀土元素是具有特殊的电子结构和性质的一组元素。尤其是近些年来，稀土的生物无机化学和生物学研究揭示了稀土具有特殊的生物效应。已发现稀土对植物、动物具有明显促生长作用。例如施用稀土微肥可使小麦、玉米等农作物增产 10% 左右，同时农产品的质量亦得到明显改善。以稀土作为鱼饵料添加剂，可发挥稀土促生长作用，促进鱼类的生长，从而达到增产、增收的目的。其次，本发明巧妙利用稀土配合物以提高鱼饵料添加剂的生物可利用性。金属无机盐在鱼体内易水解、毒性大及其不稳定性导致无机盐添加剂的生物可利用性低。金属配合物在鱼体内抗水解，易被鱼吸收利用，形成配合物也可明显降低金属的毒性。此外，金属配合物化学性质稳定，抗氧化、抗潮解而易保存。上述特点可使稀土配合物鱼饵料添加剂的鱼体可利用性大为提高。再次，用生物分子（生物配体）作为具有促生长作用的稀土离子的载体，可使该鱼饵料添加剂直接被鱼体吸收、利用，减少了不必要的代谢过程并节省了鱼的体能。

本发明提出的葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂的化学式为：



式中 $\text{Ln} = \text{La}、\text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}、\text{Sm}$ ；

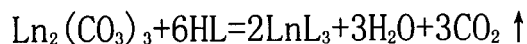
所用原料：

$\text{Ln}_2 (\text{CO}_3)_3$ （纯度 99%）， $\text{Ln}=\text{La}、\text{Ce}、\text{Pr}、\text{Nd}、\text{Sm}$

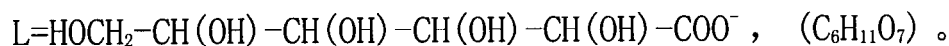
葡萄糖酸（化学纯）。

本发明提出的鱼饵料添加剂具有突出的促进鱼类生长的作用。使用本发明的鱼饵料添加剂促使鱼抗病能力增强、成活率提高、增重快，并且饵料系数降低。从而增产可达 10~12%，经济效益提高 12~13%。其主要特点如下：（1）具有明显的促进鱼生长的作用，可使鱼抗病能力增强、成活率高、生长发育快。（2）该鱼饵料添加剂的生物可利用性高。（3）易为鱼体所吸收，并且节省鱼体能消耗。（4）化学性质稳定，容易保存、运输和使用。（5）成本低，效益高。

本发明提供的葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂是用稀土碳酸盐与葡萄糖酸直接反应制备。制备化学反应是：



式中 Ln=La、Ce、Pr、Nd、Sm；



该制备反应无副反应发生，故反应产物简单。反应产物中除目标产物葡萄糖酸稀土配合物外，仅有 H₂O 和 CO₂。CO₂ 逸出，无疑确保了目标产物的纯度。同时 CO₂ 气泡的放出也可作为反应进行的“指示剂”，这就便于监控该制备反应。

具体制备过程为：按摩尔比 1:6 分别称取稀土碳酸盐（所含的结晶水可用 EDTA 滴定法准确测定）和葡萄糖酸。稀土碳酸盐先加入少量水，搅拌使稀土碳酸盐成糊状。将葡萄糖酸溶于水，制成其饱和溶液（用葡萄糖酸的稀水溶液进行反应亦可，但为了使产物析出需蒸发较多的水，这样浪费燃料并延长了制备反应时间）。将葡萄糖酸水溶液加到稀土碳酸盐糊中，在 40~50℃ 条件下搅拌使之反应。该反应进行过程中不断有生成的二氧化碳气泡逸出。当无气泡逸出时，表明该制备反应基本完成。之后，继续反应 30~50 分钟，以使反应充分完成。然后，蒸发浓缩使产物析出，过滤，在空气中

自然干燥，或者在红外灯下干燥以缩短干燥时间。产物葡萄糖酸稀土配合物收率达 92.6~94.3%。化学式为 $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_3$ 。

本发明的高效促生长系列葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂的制备方法具有以下优点：（1）制备化学反应单一，无任何副反应；（2）目标产物纯度，且不需要附加的分离过程；（3）操作简单，易掌握、易工业化；（4）所需设备简单，投资少，成本低。

可以预计本发明的高效系列促生长葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂的应用将有助于改善我国鱼饵料落后的局面，为发展养渔业作出贡献。其次，我国稀土资源十分丰富，堪称世界第一。但是我国稀土应用产业颇为落后，尤其是高科技产业。这导致我国稀土产品大量积压，被迫廉价出口科技含量低的初级产品，使我国蒙受重大损失。本发明提出的葡萄糖酸稀土配合物鱼饵料添加剂研制、应用将为稀土开辟新应用领域，这对于扭转我国稀土工业被动局面，化资源优势为经济、技术优势具有十分重要的意义。

具体实施方式

以下面的实施例对本发明作进一步阐述。

实施例 1

准确地称取碳酸镧（所含结晶水的量可用 EDTA 滴定法准确测定）1 个摩尔，称葡萄糖酸 6 个摩尔。加少量水将碳酸镧搅拌成糊状，葡萄糖酸配成饱和水溶液后加入到碳酸镧糊中。置反应器于 40℃ 的恒温磁力搅拌器上，在搅拌中反应。反应过程中碳酸镧不断溶解，并伴有二氧化碳气泡放出。待二氧化碳气泡停止逸出时（此时反应器内变为透明水溶液），再继续反应 30 分钟以使反应充分完成。然后，蒸发浓缩，析出固体目标产物。过滤，空气中自然干燥得欲合成的葡萄糖酸镧固体配合物，化学式为 $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_3$ ，其收率为 95.6%。

实施例 2

准确地分别称取碳酸镧（所含结晶水的量可用 EDTA 滴定法准确测定）1 个摩尔和葡萄糖酸 6 个摩尔。加少量水将碳酸镧搅拌成糊状，葡萄糖酸配成饱和溶液后加入到碳酸镧糊中。置反应器于 50 °C 的恒温磁力搅拌器上，在搅拌中反应。反应过程中碳酸镧不断溶解，并伴有二氧化碳气泡放出。待二氧化碳气泡停止逸出时（此时反应器内变为透明水溶液），再继续反应 50 分钟以使反应充分完成。然后蒸发浓缩，析出固体目标产物。过滤，空气中自然干燥得欲合成的葡萄糖酸镧固体配合物，其化学式为 $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_7)_3$ ，收率为 93.4%。

实施例 3

准确地分别称取碳酸镧（所含结晶水的量可用 EDTA 滴定法准确测定）1 个摩尔和葡萄糖酸 6 个摩尔。加少量水将碳酸镧搅拌成糊状，葡萄糖酸配成饱和溶液后加入到碳酸镧糊中。置反应器于 45 °C 的恒温磁力搅拌器上，在搅拌中反应。反应过程中碳酸镧不断溶解，并伴有二氧化碳气泡放出。待二氧化碳气泡停止逸出时（此时反应器内变为透明水溶液），再继续反应 50 分钟以使反应充分完成。然后蒸发浓缩，析出固体目标产物。过滤，红外灯下干燥得欲合成的葡萄糖酸镧固体配合物，其化学式为 $\text{La}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_7)_3$ ，收率为 93.8%。

实施例 4

准确地分别称取碳酸铈（所含结晶水的量可用 EDTA 滴定法准确测定）1 个摩尔和葡萄糖酸 6 个摩尔。加少量水将碳酸铈搅拌成糊状。其余操作同实施例 1。得欲合成的葡萄糖酸铈固体配合物，其化学式为 $\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_7)_3$ ，收率为 94.3%。

实施例 5

准确地分别称取碳酸镨（所含结晶水的量可用 EDTA 滴定法准确测定）1 个摩尔和葡萄糖酸 6 个摩尔。加少量水将碳酸镨搅拌成糊状。其余操作同实施例 1。得欲合成的葡萄糖酸镨固体配合物，其化学式为 $\text{Pr}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_7)_3$ ，收率为 94.1%。

实施例 6

准确地分别称取碳酸钕（所含结晶水的量可用 EDTA 滴定法准确测定）1 个摩尔和葡萄糖酸 6 个摩尔。加少量水将碳酸钕搅拌成糊状。其余操作同实施例 1。得欲合成的葡萄糖酸钕固体配合物，其化学式为 $\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_7)_3$ ，收率为 93.5%。

实施例 7

准确地分别称取碳酸钐（所含结晶水的量可用 EDTA 滴定法准确测定）1 个摩尔和葡萄糖酸 6 个摩尔。加少量水将碳酸钐搅拌成糊状。其余操作同实施例 1。得欲合成的葡萄糖酸钐固体配合物，其化学式为 $\text{Sm}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_7)_3$ ，收率为 93.8%。