

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

A23K 1/18

A23K 1/175



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115830.0

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1543838A

[22] 申请日 2003.11.27

[21] 申请号 200310115830.0

[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 5625 号

[72] 发明人 牛春吉 牛盈赞 王 众 孙艳红

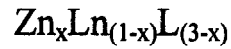
权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂及其制备方法

[57] 摘要

一种系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂及其制备方法，为锌、稀土与生物分子谷氨酸的配合物。其化学式为： $Zn_x Ln_{(1-x)} L_{(3-x)}$ ；式中： Ln 为 La、Ce、Pr、Nd 或 Sm； L^- 为谷氨酸根； $0.1 \leq X \leq 0.4$ 。其主要制备方法为：按欲制备的系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂的化学组成，称取碳酸锌、稀土碳酸盐和谷氨酸，将碳酸锌和稀土碳酸盐混合，制成混合悬浮液，谷氨酸另制成水溶液；将碳酸锌和稀土碳酸盐的混合悬浮液于 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 搅拌，再将谷氨酸水溶液滴加至混合悬浮液中；伴随谷氨酸配合物的生成有二氧化碳气泡逸出，气泡停止逸出后仍继续反应，反应时间为 1.5 ~ 2.5 小时；蒸发水份，目标产物析出，陈化，过滤，自然风干或红外灯烘干方法干燥，得到最终产物。

1、一种系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂，为锌、稀土与生物分子谷氨酸的配合物,其化学式为：



式中：

Ln 为 La、Ce、Pr、Nd 或 Sm；

L 为谷氨酸根；

$0.1 \leq X \leq 0.4$ 。

2、一种制备权利要求 1 所述鱼饵料添加剂的方法，其主要步骤为：

a) 按欲制备的系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂的化学组成，称取碳酸锌、稀土碳酸盐和谷氨酸，将碳酸锌和稀土碳酸盐混合，制成混合悬浮液，谷氨酸另制成水溶液；

b) 将碳酸锌和稀土碳酸盐的混合悬浮液于 50~60℃ 搅拌，再将谷氨酸水溶液滴加至混合液中，气泡停止逸出后仍继续反应，反应时间为 1.5~2.5 小时；

c) 蒸发水份，目标产物析出，陈化，过滤，干燥得到最终产物。

3、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述干燥采用自然风干。

4、如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述干燥采用红外灯烘干。

系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂及其制备方法

技术领域

本发明属于鱼饵料添加剂类，具体地说涉及系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂。

本发明还涉及该鱼饵料添加剂的制备方法。

背景技术

膳食组成与人体健康的关系密切。与国外相比，我国膳食组成中植物性食物含量高，而动物性食物消费量亟待提高。显然发展养鱼业对优化我国人民的膳食组成颇为重要，而高效鱼饵料是发展养鱼业的必备条件。目前我国饲料业急需大力发展，一些高效饲料仍然依赖外国的局面必须迅速改变。研制具有我国自己知识产权的高效饲料不仅能推动我国养鱼业的大发展，而且可以促进我国饲料业达至高技术水平。此外，研制复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂也将进一步拓宽了我国丰富的稀土资源的应用领域。

鱼饵料及其添加剂的开发正日益受到人们的密切关注。目前市场已经有了一些鱼饵料添加剂，专利文献也与日俱增，如提供生长所需的营养物质（淀粉、蛋白质等）的饵料（中国专利申请号 87102566），防腐、抗氧化剂类饵料添加剂（中国专利申请号 90100533），补充必需微量元素的饵料添加剂（中国专利申请号 95110754）。上述饵料添加剂可提供鱼、虾所必需的营养物质和必需的微量元素，在发展养殖业上发挥了一定的作用。然而，就饵料添加剂的现状而言，一些技术水平高、且具有促进鱼类生长的饵料添加剂尚待研制。此外，目前已有的必需微量元素饵料添加剂的载体尚待改进，如有的添加剂的必需微量元素的载体含有无机酸根。已发现硫酸根等对肠道有刺激作用，这不仅影响吸收功能，而且还带来其他副作用。

发明内容

本发明的目的之一是提供新型系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加

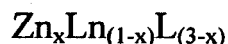
剂。该鱼饵料添加剂对鱼具有明显地促生长的作用，同时提供鱼生长必需微量元素锌。

本发明的目的之二是提出上述鱼饵料添加剂的优化制备方法。该制备方法具有简单易行、易工业化、投资少、见效快、产品纯度和收率皆高等一系列优点。

经过深入研究我国鱼饵料添加剂的现状，本发明提出的新型系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂科学地利用锌、稀土间相辅相成的作用，不仅有明显地促生长作用，而且可以补充鱼生长必需的微量元素锌。

本发明的新型系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂主要运用以下原理：（1）稀土元素的促生长作用。稀土生物化学和稀土生物无机化学研究揭示稀土可促进大鼠的生长激素的分泌，而生长激素与动物的生长有直接的关系。稀土还可以促进体外培养细胞的DNA的合成。用含有稀土添加剂的饲料喂养畜禽，也可明显促进畜禽的生长和相关的奶、蛋的产量。上述事实皆表明稀土具有促生长作用。本发明的系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂正是科学地利用了稀土的促生长作用。（2）复合添加剂同时提供一种以上营养物质。锌是鱼类生长必需的微量元素。锌的缺乏导致动物纳呆、生长迟缓、皮炎、免疫功能低下，严重者最后常死于继发感染。本发明的系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂除提供促生长作用的稀土外，还可同时补充鱼生长所需的营养元素锌。（3）合理利用锌与稀土的相辅相成作用。生物的生长发育需要多种营养元素，研究发现各种营养元素之间存在相互作用。合理利用它们之间的相辅相成作用将收到显著的效果。锌参与组成大量酶的活性中心，与生物体的生长发育关系十分密切，稀土具有特殊的促生长作用。本发明的系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂运用了锌与稀土的相辅相成作用，对鱼类呈现出优秀的促生长作用。

本发明的系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂为锌、稀土与生物分子谷氨酸（HL, C₅H₉NO₄）的配合物。其化学式为：



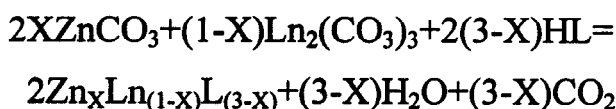
式中 Ln=La, Ce, Pr, Nd 或 Sm; L=谷氨酸根, C₅H₉NO₄; 0.1≤X≤0.4。

所用原料为碳酸锌,化学纯;稀土碳酸盐,Ln₂(CO₃)₃ (式中 Ln=La, Ce,

Pr, Nd 或 Sm), 纯度为 99% ; 谷氨酸, 饵料级。

本发明的鱼饵料添加剂具有一系列突出优点: (1) 具有明显的促生长作用。可提高鱼的抗病能力、增重快, 可使鱼增产达 10% 左右。(2) 可同时补充鱼类必需微量元素锌。(3) 以锌、稀土与谷氨酸的配合物形式做为饵料添加剂, 这使本发明饵料添加剂在空气中稳定, 便于储存、运输和使用, 且不含无机酸根。(4) 成本低, 便于推广应用。

本发明的系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂的制备方法简单。可用谷氨酸直接与碳酸锌、碳酸稀土反应制备。制备反应如下:



制备过程如下: 按欲制备的系列复合锌稀土配合物鱼饵料添加剂的化学组成, 准确地称取碳酸锌、稀土碳酸盐和谷氨酸。将碳酸锌和稀土碳酸盐混合, 加水搅拌配成悬浮液。加水配制谷氨酸的水溶液。将碳酸锌和稀土碳酸盐的混合悬浮液置于电磁搅拌器上搅拌, 同时加热, 使温度保持在 50~60℃。当反应器温度稳定在预定温度后, 将谷氨酸水溶液滴加至碳酸锌和稀土碳酸盐的混合悬浮液中。反应随之发生, 碳酸锌和稀土碳酸盐不断溶解, 并转化成与谷氨酸的配合物。反应中有二氧化碳气泡逸出, 当二氧化碳气泡停止逸出时, 表明反应已基本完成, 继续反应使之定量完成。反应时间控制在 1.5~2.5h。反应完成后, 蒸发过量的溶剂水使目标产物析出, 陈化, 过滤, 干燥得到最终产物为 $Zn_xLn_{(1-x)}L_{(3-x)}$ 。干燥方式可采用自然风干和红外灯烘干两种。其收率为 91.5~93.8%。

本发明的鱼饵料添加剂制备工艺具有以下特点: (1) 制备工艺简单、易于工业化。(2) 制备反应速度快, 反应条件温和。(3) 制备化学反应无副反应和无逆反应发生, 故目标产物纯度高, 收率高。(4) 制备反应有气体二氧化碳生成, 气泡的逸出可用以监控反应的进行。

具体实施方式

用下面的实施例对本发明做进一步阐述:

实施例 1

分别准确地称取碳酸锌 0.010 摩尔, 碳酸镧 0.045 摩尔和谷氨酸 0.290 摩尔。将碳酸锌和碳酸镧混合后, 加水搅拌成悬浮液。将上述悬浮液置

于电磁搅拌器上，搅拌并加热，使温度恒定在 50℃。将谷氨酸水溶液滴加至碳酸锌和碳酸镧混合悬浮液。谷氨酸则与过量的碳酸锌和碳酸镧反应，生成相应的谷氨酸配合物。反应进行中不断有二氧化碳气泡逸出，当二氧化碳气泡停止逸出时，再继续反应以保证上述反应进行完全。反应时间控制在 1.5h。反应完成后，蒸发过量的溶剂水以使目标产物析出，陈化，过滤，空气中自然干燥，得到目标产物。其分子式为： $Zn_{0.1}La_{0.9}L_{2.9}$ (L 为谷氨酸根)，收率为 93.0%。

实施例 2

分别准确地称取碳酸锌 0.100 摩尔、碳酸镧 0.450 摩尔和谷氨酸 2.900 摩尔。反应温度为 60℃。其余操作同实施例 1。所得目标产物的分子式为： $Zn_{0.1}La_{0.9}L_{2.9}$ ，其收率为 92.6%。

实施例 3

分别准确地称取碳酸锌 0.100 摩尔、碳酸镧 0.450 摩尔和谷氨酸 2.900 摩尔。反应时间为 2.5h。其余操作同实施例 1。所得目标产物的分子式为： $Zn_{0.1}La_{0.9}L_{2.9}$ ，其收率为 91.5%。

实施例 4

分别准确地称取碳酸锌 0.040 摩尔、碳酸镧 0.030 摩尔和谷氨酸 0.260 摩尔。其余操作同实施例 1。所得目标产物的分子式为： $Zn_{0.4}La_{0.6}L_{2.6}$ ，其收率为 92.3%。

实施例 5

滤出的配合物在红外灯下烘干。其余操作同实施例 1。所得目标产物的分子式为： $Zn_{0.1}La_{0.9}L_{2.9}$ ，其收率为 91.8%。

实施例 6

分别准确地称取碳酸锌 0.010 摩尔、碳酸铈 0.045 摩尔和谷氨酸 0.290 摩尔。其余操作同实施例 1。所得目标产物的分子式为： $Zn_{0.1}Ce_{0.9}L_{2.9}$ ，其收率为 93.2%。

实施例 7

分别准确地称取碳酸锌 0.010 摩尔、碳酸镨 0.450 摩尔和谷氨酸 0.290 摩尔。其余操作同实施例 1。所得目标产物的分子式为： $Zn_{0.1}Pr_{0.9}L_{2.9}$ ，其收率为 92.1%。

实施例 8

分别准确地称取碳酸锌 0.100 摩尔、碳酸钕 0.045 摩尔和谷氨酸 2.900 摩尔。其余操作同实施例 1。所得目标产物的分子式为： $Zn_{0.1}Nd_{0.9}L_{2.9}$ ，其收率为 92.9%。

实施例 9

分别准确地称取碳酸锌 0.010 摩尔、碳酸钐 0.045 摩尔和谷氨酸 0.290 摩尔。其余操作同实施例 1。所得目标产物的分子式为： $Zn_{0.1}Sm_{0.9}L_{2.9}$ ，收率为 93.8%。