

降解饲料中单宁方法的研究进展

陈龙宾 乔家运 涂苑楠 范 寰 王文杰
天津市畜牧兽医研究所

摘 要 单宁是植物次生代谢产物，为多元酚类化合物，存在于高粱等植物性饲料原料中。饲料中存
在较高质量浓度的单宁具有抗营养作用，在动物消化道中能与蛋白质和酶类形成难溶复合物，降低饲料的
消化率。

关键词 饲料 单宁 降解 微生物

单宁是多酚中高度聚合的化合物，是相对分子质量介于 500~3 000 间的多元酚类化合物，广泛存在于高粱、蔬菜、水果、茶叶和中草药等植物中。单宁为黄色或棕黄色无定形松散粉末，在空气中颜色逐渐变深，有强吸湿性，它不溶于乙醚、苯和氯仿，易溶于水、乙醇和丙酮，水溶液有涩味。单宁不是单一化合物，化学成分比较复杂，可分为水解单宁（HT）和缩合单宁（CT），二者共存。HT 分子中具有酯键，是葡萄糖的没食子酸酯；CT 是黄烷醇衍生物，分子中黄烷醇的第 2 位通过 C - C 键与儿茶酚或苯三酚结合。单宁长期以来被用来鞣制生皮使其转化为革，自 20 世纪 50 年代后，单宁被发现具有与蛋白质、多糖、生物碱、微生物、酶和金属离子反应活性及具有抗氧化、捕捉自由基、抑菌和衍生化反应的特性，其应用前景和范围迅速扩大。目前，单宁应用于食品加工、果蔬加工、贮藏、医药和水处理等方面的研究已取得重要突破，近年来，它在化妆品生产中也崭露头角。

食物或饲料中的高质量浓度单宁具有抗营养性，它们能与蛋白质和消化酶形成难溶于水的复合物，会影响人和动物对蛋白质、纤维素、淀粉和脂

肪的消化，降低食物或饲料的营养价值。在果汁饮料及白酒加工中，单宁极易与蛋白质等物质结合，形成不溶于水的沉淀，影响产品品质。林产化工、食品生产、天然药物加工、制革及造纸废液中含有的单宁物质具有较强的生物毒性，直接排放会给环境带来严重污染，有害于人类健康及生物的生长繁殖。同时，大量的研究表明：相对分子质量较小的单宁低聚物或单体，具有多种生物活性。因此，将单宁降解成无毒或有生物活性的小分子物质，不仅可降低或消除其毒性，而且可提高其经济价值，具有重要的实用价值和理论意义，采取适当的措施降低或去除食物及饲料中的单宁物质是非常有必要的。

1 物理降解方法

在饲料加工中可通过加热处理、厌氧处理及机械法等措施，破坏单宁结构或减少其含量，达到降低单宁对营养成分影响的目的。热处理法包括，蒸气加热、水煮、红外线加热和微波处理等，目前，它们是用得最多的削弱单宁抗营养性的饲料加工方法。

单宁在高粱等作物籽实种皮内含量高，用机械加工法脱去种皮，即可脱去大部分单宁。脱壳后的高粱在营养上完全得到改善，在脱壳同时也脱去了

收稿日期：2010 - 03 - 24

部分有效成分,当分别脱去籽实的12%、24%和47%,可脱去单宁的23%、74%和98%,同时伴随着20%、34%和45%的蛋白质丢失。大量的营养损失严重限制了脱壳法的使用。通过加热与去皮处理豆类后,单宁含量降低,淀粉在动物体内消化率有很大的提高。当用红外线对玉米和高粱处理后,发现各自单宁含量降低约20%。采用厌氧法处理高粱后,结果发现,其单宁含量有大幅度降低。所有上面提及的加工方法,其改善含单宁植物营养价值的作用机制尚不完全清楚。主要可能是通过这些处理,一方面降低饲料中单宁含量。另一方面使得植物中单宁丧失与蛋白质、酶和金属离子等的结合能力,从而削弱单宁的抗营养作用。

2 化学降解方法

2.1 碱处理法

刁其玉报道,在80个大气压下用氨处理高粱籽实1h,使高粱样品温度超过60℃,处理后样品中单宁含量减少90%。用NaOH或Ca(OH)₂对蚕豆粉和柳安籽粉进行浸泡可除去74%~100%的单宁。以碱性水溶液,尤其是稀氨水溶液浸泡高粱籽粒12h,干燥后可显著提高高粱的营养价值。另外,Hill等在花生皮通入无水氨(3% w/w),封存21d,结果粗蛋白质含量由17%提高至25%。氨处理具有去毒和增加非蛋白氮的优点。

2.2 添粗蛋白法

单宁与蛋白质间可形成不消化的单宁-蛋白质复合物,所以可通过补充额外蛋白质来减弱这种不良作用。花生皮单宁含量高达16%~19.6%,肥育母牛日粮中含20%花生皮时,增质量速度和饲料利用率明显降低。当增加豆饼,将日粮中粗蛋白由10.5%提高至15%时,含15%花生皮的日粮对育肥母牛的不良影响消失。提高粗蛋白在饲料中含量,可使部分粗蛋白与单宁形成复合物,使残留蛋白满足动物对营养的需求。同时防止单宁与动物消化酶反应形成复合物,从而提高饲料利用率,但这种方法在一定程度上会造成蛋白质资源的浪费。

2.3 添加非离子化合物法

采用聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇(PEG)、吐温-80、福尔马林和去垢剂等非离子化合物,使饲料中的单宁与其结合而形成不可逆的络合物,从而使单宁失去结合蛋白质的能力。该方法具

有可操作性强的优点,适合在大规模生产上的应用。

3 生物降解法

3.1 微生物降解法

大量的研究表明:单宁对微生物具有广谱的抑制性,许多学者已从不同动物体内分离并选育出多种单宁抗性菌或单宁降解菌。Nelson等从喂食含单宁达17%金钱草的山羊胃液中分离出了能降解水解单宁的厌氧双球菌,该菌在厌氧条件下,3~4h即可将质量浓度为30g/L的单宁降解为焦倍酚,对单宁的耐受质量浓度可达70g/L,这是能快速降解单宁的厌氧微生物的首次报道。Odenyo等从东非羚羊、山羊及绵羊体内分离到3种月形单孢菌属的单宁抗性菌株,它们均能在CT质量浓度为8g/L的培养基中生长,对单宁耐受质量浓度为50~70g/L,在pH5.6~6.7时能使单宁降解成倍酸,而且倍酸还可进一步被降解。Nelson从不同地区的动物体内分离到6种单宁抗性菌,其中2种菌能将单宁降解成倍酸,在含单宁的加富培养基上产生透明圈,另有一种菌能在含单宁-蛋白质复合物的琼脂培养基上产生透明圈。Mcsweeney等从食用高含量CT饲料的绵羊及山羊体内分离到15种能水解蛋白质的瘤胃菌,它们能在单宁存在时水解蛋白质和多肽,其中典型的LP1284菌为肉毒梭状芽胞杆菌,它可在含单宁和CT的培养基上产生透明圈,这是首次分离到能以单宁作为唯一碳源,无需糖类物质存在就能在含蛋白质或多肽培养基上快速生长的微生物,也是首次报道在CT存在时能消化蛋白质的动物肠道菌。Osawa从人的粪便及发酵食品中分离到单宁-蛋白质复合物降解菌,它们能产生单宁酶和倍酸脱羧酶,而将单宁降解,这是首次从人体肠道中分离出单宁降解菌,它的存在可能对单宁的药理学特性研究有重要影响。随后多名学者从哺乳动物粪便、瘤胃液、考拉体内、野山羊体内及水道污泥中都分离到能降解单宁的细菌。Gamble等的研究发现,某些真菌能有效降解CT,使其含量分别降低70%和47%,并能有效去除其他酚类物质。

由于HT与CT的化学结构不同,使其被生物降解的难易程度不同。目前研究者认为:水解单宁易被多种微生物降解,CT的降解相对HT来说比较困难。然而,CT不仅分布广泛,而且其抗营养作用更强,研究其生物降解更具有理论意义和实际

应用价值。

3.2 单宁酶降解法

单宁酶是指从有机体中获得能够 HT 的各种酶的总称。单宁酶广泛存在于植物、动物及微生物中,目前主要由微生物来生产,已报道的能生产单宁酶的微生物包括,细菌、酵母和真菌等。曲霉与棒状细菌已被广泛应用于单宁酶的生产过程中。虽然曲霉可在没有单宁的情况下生产单宁酶,但其实曲霉对单宁有很高的耐受性,当单宁的质量分数高达 20% 时,曲霉的生长及单宁酶的生产仍不受影响。许多研究报道了通过固体发酵进行单宁酶生产与深层发酵相比所具有的优点。这些研究结果表明:通过固体发酵,可从细胞外获得高的酶产量,所获得的酶对 pH 及温度具有广阔的耐受性。曾有报道,向石榴汁中添加单宁酶可降解 25% 的单宁,而如果向其中添加单宁酶与凝胶质量比为 1:1 的复合物则可降解 49% 的单宁。有研究曾在反刍动物和非反刍动物的日粮中加入单宁酸酶,以增加饲料转化率及降低抗营养性,取得了良好的效果。

微生物发酵单宁酶在食品、饮料、化妆品、医药及环境保护方面有广泛的应用。单宁酶的最大应用表现在速溶茶的生产中。单宁酶的继续开发,将为饲料中单宁的消除提供一条效率高,营养损失低、操作便捷的途径。

3.3 作物育种筛选法

通过作物育种降低单宁含量。单宁在植物体及其种子中含量的高低受其遗传物质的控制,可通过育种在不影响产量和蛋白含量的情况下选育出单宁含量低的作物,满足饲料生产需要。高粱种皮的颜色与单宁含量相关,种皮褐色越深,含单宁越多,而白色种皮则含单宁较少。单宁含量与单株籽粒产量间不存在相关关系,是独立遗传的。降低单宁含量和高产育种不存在矛盾。因此,可通过遗传基因来控制作物产品的单宁含量,培育出单宁含量低、总蛋白含量高和赖氨酸含量高的作物品种。

4 结语

单宁的抗营养性主要表现在单宁与蛋白质形成不能被消化的复合物,降低动物对营养物质的利用。在饲料加工中可通过物理降解法、化学降解法和生物降解法达到降低乃至消除单宁的抗营养性。由于单宁组分和结构的复杂性,加上单宁对微生物具有

一定的抑制作用,采用常规的菌种筛选方法很难得到理想的降解菌株。一般需采用物理或化学诱变与驯化相结合的方法,通过合理的筛选程序,才能筛选出以单宁为唯一碳源的性能优良且稳定的微生物菌种。从以上方法综合来看,生物降解法是一种具有长远和重大意义的方法,目前生物降解法尚处于探讨研究阶段,尚没有形成成熟的生产工艺和产品。生物降解不仅可提高含单宁植物作为饲料的营养价值,而且对探索单宁降解物在医药、食品和化妆品等精细化学品领域的应用同样很有利用价值。

参考文献

- [1] 孙达旺. 植物单宁化学. 北京: 中国林业出版社, 1992.
- [2] 狄莹, 石碧. 植物单宁化学研究进展. 化学通报 1999,99(3):1-5.
- [3] 何强, 姚开, 石碧. 植物单宁的营养学特性. 林产化学与工业, 2001,21(1): 80-85.
- [4] 刘相伟. 工业含酚废水处理技术的现状与进展. 工业水处理, 1998,18(2):4-6.
- [5] 姚军虎. 单宁在草食动物营养中的不良作用及降低饲料中单宁的方法. 饲料博览, 1990(3):11-13.
- [6] 刁其玉. 高粱在饲料中的应用. 国外畜牧学: 饲料, 1989(2): 13-17.
- [7] 李筱倩, 张艳云, 孙龙生, 等. 高粱的单宁含量对其营养物质利用率的影响. 中国畜牧杂志, 1998,34(4):24-25.
- [8] Nelson K E, Pell A N, Schofield P, et al. Isolation and characterization of an anaerobic ruminal bacterium capable of degrading hydrolyzable tannins. Appl. Environ. Microbiol., 1995,61(9):3293-3298.
- [9] Odenyo A A, Osuji P O. Tannin-tolerant, ruminal bacteria from East African ruminants. Can. J. Microbiol., 1998, 44 (9):905-909.
- [10] 刘丽丽, 刘均洪, 董鹏. 微生物单宁酸酶的研究进展与展望. 化工科技市场, 2009,32(3):6-9.

通信地址:天津市西外环线 38 公里处子牙河
桥南泰宁道 1 号 300112