

利用动物有机废弃物制备氨基酸 螯合微肥的工艺研究^{*}

刘 音¹, 呼世斌², 张升堂¹, 王家洪², 宋凤敏²

(1 杨凌职业技术学院 基础课部, 陕西 杨凌 712100; 2 西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨凌 712100)

[摘 要] 针对目前我国氨基酸肥料生产工艺研究比较薄弱的缺点, 利用水解法对动物有机废弃物制备氨基酸螯合微肥的生产工艺进行了系统研究, 其中对蹄甲的水解条件及氨基酸与微量元素的螯合两个关键工艺进行了重点研究。结果表明, 在 110℃ 常压条件下, 用 6 mol/L 盐酸且盐酸体积 (mL) 与蹄甲质量 (g) 之比为 4 : 1 时, 水解 15 h, 可使蹄甲水解液中复合氨基酸 (含有 17 种氨基酸) 的生成率达到 84.78%。在水解液与微量元素螯合过程中, 采用氨基酸配体与微量金属元素最佳质量比控制法, 可使微量金属元素与氨基酸的螯合率达 97% 以上。经检测, 按此工艺配制的氨基酸螯合微肥, 其主要技术指标均在 GB/T 17419-1998 氨基酸叶面肥的规定范围之内。

[关键词] 动物有机废弃物; 氨基酸螯合微肥; 制作工艺

[中图分类号] S143.7

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2004)02-0061-04

我国的角蛋白资源十分丰富, 其中动物有机废弃物中就含有大量的角蛋白, 将其水解生产氨基酸, 不仅为螯合肥料生产找到了廉价的螯合物来源, 又为动物有机废弃物的再利用找到了一条清洁、有效的途径。因此, 利用废弃蛋白资源制备氨基酸螯合微肥, 兼具经济效益、社会效益和生态效益, 既净化了环境, 又符合农业可持续发展之路。近年来, 关于氨基酸肥料肥效研究的相关报道^[1~4]较多, 但对氨基酸肥料生产工艺的研究报道还不多见。本试验对动物有机废弃物制备氨基酸螯合微肥的生产工艺进行了研究, 以期对动物废弃物的再利用提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料与试剂

蹄甲 购自杨凌屠宰场。

试剂 浓盐酸、浓氨水及含有 Fe、Zn、Mn、B、Cu 和 Mo 等微量元素的无机盐均为分析纯; 蒸馏水, 甲醛等。

1.2 试验设备

Beckman-121 型氨基酸自动分析仪, 721 型分光光度计, 自制耐酸水解反应釜, pH S-25 型 pH 计, 恒温磁力搅拌器, 真空泵, 过滤器, 电炉。

1.3 生产工艺流程

动物有机废弃物 → 收集、预处理 → 水解 → 过滤

→ 脱酸 → 加微量元素螯合 → 中和 → 二次过滤 → 调配、检验、灌装 → 氨基酸螯合微肥产品。

1.4 制备方法

1.4.1 预处理 将蹄甲用水洗去灰尘、污垢后, 倒入大盆中。加入少量的洗洁精, 并加温开水使水温达 40℃, 用力搅拌 3~5 min, 洗去附在原料上的油脂, 取出用水冲洗, 然后烘干、粉碎备用。

1.4.2 酸水解 动物有机废弃物最佳酸水解条件的选择。

(1) 最适盐酸浓度的选择。分别称取少量处理过的蹄甲, 在 110℃ 条件下, 用等量浓度为 12, 9, 6, 3, 2 mol/L 的盐酸水解, 2 h 后观察水解情况, 以选择合适的盐酸浓度。

(2) 盐酸用量和水解时间的选择。将 6 mol/L 盐酸 (mL) 与处理过的蹄甲 (g), 分别按体积质量比 2 : 1, 3 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1 混合后, 放置于水解反应釜中, 在 110℃ 条件下, 分别水解 6, 9, 12, 15, 18, 24 h。然后用甲醛滴定法^[5]测定水解物中复合氨基酸态氮含量, 计算复合氨基酸含量及复合氨基酸生成率。

氨基酸态氮测定 (甲醛滴定法): 将蹄甲水解液转移至容量瓶中定容, 用移液管准确量取一定体积溶液 (含样品毫克数 w) 于锥形瓶中, 加适量 EDTA

^{*} [收稿日期] 2003-03-11

[作者简介] 刘 音 (1973-), 女, 陕西西脂人, 讲师, 硕士, 主要从事环境工程研究。

溶液,在电磁搅拌下,通过 pH 计用 NaOH 标准溶液 $c(\text{mol/L})$ 调节 pH 为 7.0,加入足量 pH 为 9.0 的甲醛溶液搅匀后静置 10 min,用标准溶液滴定到 pH 为 8.7,记录加甲醛后所消耗的碱量 $A(\text{mL})$ 。同样空白测定耗碱量 $B(\text{mL})$ 。

$$\text{氨基酸态氮含量}/(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})=\frac{14.01\times C\times(A-B)}{W}\times 1000$$

$$\text{复合氨基酸含量}/(\text{g}\cdot\text{kg}^{-1})=\text{氨基酸态氮含量}\times 8.7^{[6]}$$

$$\text{复合氨基酸生成率}=\text{复合氨基酸总量}/\text{蹄甲蛋白总量}$$

蹄甲蛋白质含量以 84% 计^[7],每次处理蹄甲 0.1 kg。

(3)脱酸。将水解完全的水解液过滤除渣,其滤液置于水浴($\leq 90^\circ\text{C}$)中蒸发浓缩,直至浓缩至原液的 1/3 时,加蒸馏水至原滤液量,再次蒸发浓缩,重复脱酸 2~3 次,回收的盐酸可再利用。

(4)水解后的复合氨基酸液与微量元素螯合。依据美国植物养料检测员协会提出的肥料中微量元素最低含量保证值^[8]、复合氨基酸与微量金属元素完全螯合时适宜的物质的量之比^[9],求得复合氨基酸与微量元素的最佳配比。将脱酸后的溶液,按比例依次加入含有 Fe, Zn, Mn, B, Cu 和 Mo 等微量元素的无机盐,在常压下加热回流 2~3 h,让复合氨基酸与微量金属元素充分螯合,直至各种微量元素全部溶解。待反应完全后,取少量溶液调节 pH 为 8,溶液无沉淀产生。由 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 溶度积常数 K_{sp} 计算溶液中游离的 Fe, Zn, Cu, Mn 等微量金属元素最大含量,进而计算微量金属元素最低螯合率^[10]。

$$\text{微量元素螯合率}/\%=\frac{\text{微量元素总含量}-\text{游离态离子含量}}{\text{微量元素总含量}}\times 100\%$$

(5)中和。水解液螯合完全后,过滤,缓慢加入 9 mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中和至 pH 为 4 左右,然后静置,抽滤。

1.5 样品检测

对配制好的样品进行指标分析,确定样品是否符合有关的国家标准。

2 结果与分析

在制备氨基酸螯合微肥的工艺中,动物有机废弃物水解及氨基酸与微量元素的螯合是 2 个关键工艺。本试验对这 2 个工艺进行重点研究。

2.1 动物有机废弃物酸水解的适合条件

蛋白质水解方法主要有酸水解、碱水解和酶水解法^[11]。本试验基于工业生产的成本和成本考虑,选盐酸为水解试剂,在常压、水解温度为 110^[12] 时,对水解液浓度、用量及水解时间等 3 个条件进行了选择。

2.1.1 盐酸浓度的选择 盐酸浓度选择试验结果表明,9 和 6 mol/L 盐酸水解 2 h 后,蹄甲溶解,而 3 和 2 mol/L 的盐酸水解 2 h 后水解液为淡黄色,蹄甲几乎没有溶解,12 mol/L 盐酸水解 2 h 后已将部分原料炭化,溶液变为黑色。考虑到酸的浓度越高,水解时对蛋白质的结构破坏越大,所以选择 6 mol/L 的盐酸为动物有机废弃物水解的适宜浓度。

2.1.2 盐酸用量及水解时间的选择 不同盐酸用量、不同处理时间时,蹄甲水解液的复合氨基酸生成率如表 1 所示。

表 1 不同水解时间及不同盐酸蹄甲配比时水解液的复合氨基酸生成率

Table 1 Yield percentage of compound amino acids in TFCAA under different hydrolyzing time and different hydrochloric acid proportions

水解时间/h Hydrolyzing time	盐酸(mL)与蹄甲(g)配比						%
	2 1	3 1	4 1	6 1	8 1	10 1	
6	16.47	23.82	40.21	44.09	60.87	64.91	
9	18.92	25.47	43.66	52.77	63.81	68.82	
12	21.35	27.31	59.65	65.39	71.18	76.01	
15	28.18	41.27	84.78	84.59	84.75	84.54	
18	32.51	43.25	85.0	85.02	86.16	84.13	
24	35.29	51.30	85.06	85.72	85.15	86.29	

在蹄甲水解液中,最低复合氨基酸生成率为 16.47%,最高为 86.29%,其中盐酸与蹄甲配比为 4:1 时,水解 15 h 后复合氨基酸得率为 84.78%,极显著地高于配比为 2:1 和 3:1 时的得率;配比为

4:1~10:1 时水解 15 h,其复合氨基酸生成率也显著高于同配比水解 12 h 以内的结果;4:1~10:1 配比下,水解 15~24 h,蹄甲水解液的复合氨基酸生产率为 84.13%~86.29%。对这些数据进行

方差分析的结果表明,在盐酸(mL)、蹄甲(g)配比为 4 1,水解 15 h 的条件下,蹄甲水解液复合氨基酸含量为 84 78%,与其他不同比例 不同时间所测的结果均无显著差异($P>0.05$)。由于随着用酸量的逐渐增加,使下一步的减压脱酸耗费的能源增加,也使中和时消耗的碱液增加。加之水解时间的加长,也会造成能源的浪费。因此,从节约生产成本和能源的

角度考虑,本试验采用 6 mol/L 盐酸水解,其盐酸体积(mL)与样品质量(g)之比为 4 1,水解时间为 15 h,即可达到理想的水解效果。

2.2 复合氨基酸与微量元素螯合配比

由表 2 结果可见,微量金属元素与氨基酸的螯合率达 97% 以上,说明氨基酸与微量金属元素螯合良好。

表 2 不同微量金属元素的螯合率

Table 2 Chelating percentage of different trace metal elements

微量金属元素 Trace metal elements	螯合率/% Chelating percentage	微量金属元素 Trace metal elements	螯合率/% Chelating percentage
Fe	99.46	Mn	97.45
Zn	99.98	Cu	99.98

2.3 氨基酸螯合微肥技术指标测定

将配制好的氨基酸螯合微肥送西北农林科技大学中心实验室进行鉴定,结果表明,该肥料含氨基酸

104.84 g/L,微量元素总量($Fe+Zn+B+Cu+Mn+Mo$) 26.20 g/L, pH 为 3.48,水不溶物 0.65 g/L。其复合氨基酸组成成分如表 3 所示。

表 3 复合氨基酸组成成分及含量

Table 3 Content of compound amino acids in TFCAA

氨基酸组成 Kinds of amino acid	质量浓度/(g·L ⁻¹) Content	所占比例/% Percentage of each amino acid	氨基酸组成 Kinds of amino acid	质量浓度/(g·L ⁻¹) Content	所占比例/% Percentage of each amino acid
天冬氨酸 Asp	8.70	8.30	蛋氨酸 Met	1.765	1.68
苏氨酸 Thr	4.226	4.03	异亮氨酸 Ile	3.223	3.08
丝氨酸 Ser	8.454	8.06	亮氨酸 Leu	9.118	8.70
谷氨酸 Glu	17.32	16.52	酪氨酸 Tyr	6.122	5.84
脯氨酸 Pro	4.739	4.52	苯丙氨酸 Phe	4.164	3.97
甘氨酸 Gly	6.63	6.33	赖氨酸 Lys	5.342	5.09
丙氨酸 Ala	4.80	4.58	组氨酸 His	1.615	1.54
胱氨酸 Cyr	4.424	4.22	精氨酸 Arg	9.861	9.41
缬氨酸 Val	4.335	4.14			

将鉴定结果与 GB/T 17419-1998 氨基酸叶面肥主要技术指标^[13](表 4)相比可以看出,配制的氨基

酸螯合微肥的主要技术指标均在规定的范围之内。

表 4 国家氨基酸叶面肥主要技术指标要求(GB/T 17419-1998)

Table 5 National standard of the key physical and chemical indexes of amino acid leaf fertilizers (GB/T 17419-1998)

项目 Item	指标 Index
氨基酸含量 Amino acid content	≥ 100 g/L
微量元素总量($Fe+Zn+B+Cu+Mn+Mo$) Total content of trace element	≥ 20 g/L
pH	3.0~8.0
水不溶物 Water insoluble matter	≤ 50 g/L

3 小 结

(1) 利用蹄甲为原料,水解法制备氨基酸螯合微肥时,适宜的水解条件是常压 110 ,用 6 mol/L 盐酸且盐酸体积(mL)与蹄甲质量(g)之比为 4 1 时,水解 15 h 可达到理想的水解效果,使蹄甲水解液中复合氨基酸的生成率达到 84 78%,含有的 17 种氨

基酸的总量为 104.84 g/L。

(2) 在蹄甲水解液与微量元素螯合过程中,采用氨基酸配位体与微量金属元素的最佳质量比控制方法,可使微量金属元素与氨基酸的螯合率达 97% 以上,确保了微量金属元素的螯合效果。

(3) 经测定,此工艺各项主要技术指标均符合国家氨基酸叶面肥的要求。

[参考文献]

- [1] 阎耀礼. 氨基酸高效液肥对小麦生长和产量的影响[J]. 河南农业大学学报, 2002, 36(1): 38- 41.
- [2] 李 浩. 不同浓度的氨基酸液肥对白菜的肥效[J]. 西南农业学报, 2001, 14(增刊): 41- 43.
- [3] 张丽萍, 张贵云. 果树施用氨基酸复合液肥试验初报[J]. 北京农业科学, 2000, 18(5): 35- 36.
- [4] 霍光华. 氨基酸金属络合肥的肥效与评价[J]. 江西农业大学学报, 1998, 20(3): 365- 370.
- [5] 曾仁权, 钟国清. 复合氨基酸微量元素螯合物制备新工艺的研究[J]. 化学研究与应用, 1998, 10(1): 99- 102.
- [6] 孙曼萍. 水解条件对猪血粉水解率的影响[A]. 武汉大学氨基酸研究室. 氨基酸学术论文集[C]. 武汉: 武汉大学出版社, 1983. 158.
- [7] 孙德成. 微量元素氨基酸螯合添加剂生产工艺研究[J]. 饲料工业, 1994, 15(8): 15- 17.
- [8] 邵建华. 中微量元素肥料的生产与应用研究进展[A]. 山东省化肥工业协会. 复混(合)肥生产与检验专辑[C]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 77- 80.
- [9] 赵元凤, 吕景才. 氨基酸微量元素螯合物的制备检测及应用[J]. 西南农业大学学报, 1994, 16(6): 577- 579.
- [10] 吴宏宇. 酸解羽毛蛋白与微量元素的螯合物研制(实验室制备)报告[J]. 饲料工业, 1994, 17(12): 24- 25.
- [11] 刘小平, 乐学义. 利用废弃蛋白制备氨基酸螯合肥料的研究进展[J]. 再生资源研究, 2001, 5: 18- 21.
- [12] 宋治军, 纪重光. 现代分析仪器与测试方法[M]. 西安: 西北大学出版社, 1994. 172- 173.
- [13] 许静安. 分析测试方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 80- 81.

W ays to process trace-element fertilizers chelated w ith am ino acids (TFCAA) hydrolyzed from organic rejectam enta of an im als

L IU Y in¹, HU Shi-bin², ZHANG Sheng-tang¹, WANG J ia-hong², SONG Feng-m in²

(1 Yangling Vocational and Technical College, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2 College of Life sciences, Northwest Sci-Tech University of Agricultural and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: In view of the backward researches on Amino acid fertilizer production processing in China, we have researched on the processing technology of how to produce TFCAA using organic rejectam enta of animals, especially, the conditions to hydrolyze the animal hoofs and toenails and to chelate the metal trace elements w ith amino acids hydrolyzed from organic rejectam enta of animals. The results indicated that on the condition of 110 °C and normal atmospheric pressure, high yield percentage of total 17 amino acids, which was 84.78%, can be obtained from the organic rejectam enta hydrolyzed for 15 h by 6 mol/L hydrochloric acid, ratio of whose volume (mL) to hoof quality (g) was 4:1. The trace-element quantity was figured out according to the amino acids contents in the solution in order to increase the chelation efficiency and more than 97% of trace elements can be chelated by the amino acids. By determination, the key technique indexes of TFCAA were up to the standard of those of national amino acid leaf fertilizers.

Key words: the organic rejectam enta of animals; trace-element fertilizers chelated w ith amino acids; technical process