

天然虾青素对蛋禽——不只是增色

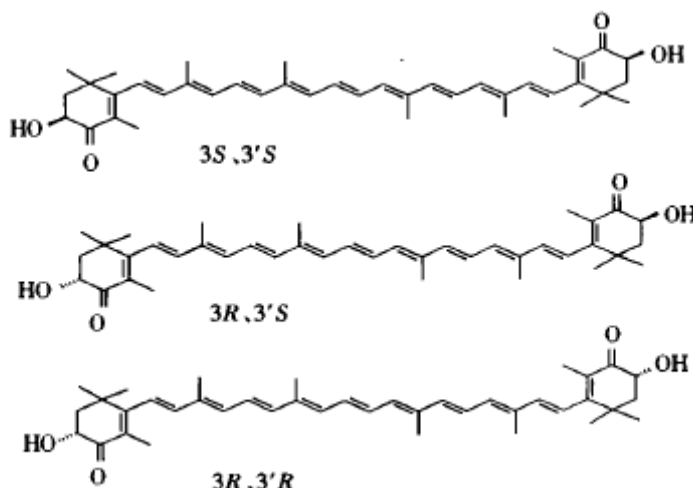
——作者 张邦华

饲料领域的一场新的革命正在进行，那就使用是天然的饲料添加剂，避免使用抗菌素、合成色素和其他化学制品。这场革命部分满足了消费者对天然有机产品需求，以及在水产养殖，农业，家禽和畜产实施绿色农业的要求，并且最终导致了“**彻底消除化学添加剂**”的立法行动。在 1981 年揭露出仅在瑞典每年就有 30 吨抗菌素加入到家禽和猪的饲料中。在 1985 年，瑞典通过了“为预防，缓解，或者治愈疾病，限制在饲料中加入抗菌素和其他化学品”的法案。不久又强制规定“**含抗菌素或化学品的饲料，只能根据兽医的处方在每一个个案中出售或使用**”，中国的未来也将会如此。这在 1986 年 1 月 1 日已上升成为法律，因此，瑞典已经基本上取缔了抗菌素和其他化学制品在饲料中的使用，瑞士和丹麦也业已通过这个法案，并且已成为整个欧盟中实行严格的法律(Gadd, 1997)。其他国家相似的法律正限制人造色素的使用。欧洲人却把在欧盟已经禁止使用的人造色素（比如**人工合成虾青素**）卖到了中国。国家农业部 2004 年第 318 号文已明确规定了虾青素（应该是特指 DSM 和 BASF 的人工合成虾青素）不得用于禽类，只能用于水产动物，其实为人类食用生产的水产动物也是不能使用的，但截至 2008 年 4 月上述人工色素仍然在中国滥用。随着中国政府对食品监管的越来越严格，人们对化学合成产品的担忧，化学合成虾青素在蛋禽领域滥用寿终正寝是指日可待的事实，相反天然藻源虾青素提取物已被国家卫生部【卫食新试字（2007）第 0011 号】列为新食品资源，因此可不限量的放心使用。

天然 VS 人工合成虾青素：

1. 立体异构体（就是我们比较熟知的左旋、右旋、消旋）

虾青素（astaxanthin）有两个手性(或不对称)中心，它们是分子中两端环结构的C-3和C-3'。一个手性中心可以有两种构象，虾青素（astaxanthin）的两个手性碳原子C-3、C-3' 都能以R或S的形式存在，这样就有3种立体异构体：3S、3' S，3R、3' S和3R、3' R。



其中3S、3' S和3R、3' R异构体互为镜像(对映体)，每一对映体有着相反的旋光性，能使平面偏振光向左或向右旋转，3R、3' S无旋光性。

A: 在生物界，绝大多数生物活性物质比如说酶和免疫球蛋白等都是左旋的，消旋体大都没有生物活性，藻源虾青素（astaxanthin）是100%的左旋（3S、3' S），酵母源的100%右旋

(3R、3' R)，合成虾青素 (astaxanthin) 是混合物50%消旋，25%左旋，25%右旋。就是说合成虾青素 (astaxanthin) 只有1/4是左旋的异构体，也就是说相当于藻源虾青素 (astaxanthin) 1/4含量的是左旋 (3S、3' S) 异构的。

B: 在动物体内，不同的性成熟时段，不同组织中分布的立体异构体是不相同，在性成熟期家禽体内的虾青素 (astaxanthin) 很大一部分转移到**皮肤**和**卵巢【蛋黄】**，而最主要与该部位蛋白质结合的异构体是左旋 (3S、3' S) 异构形态。

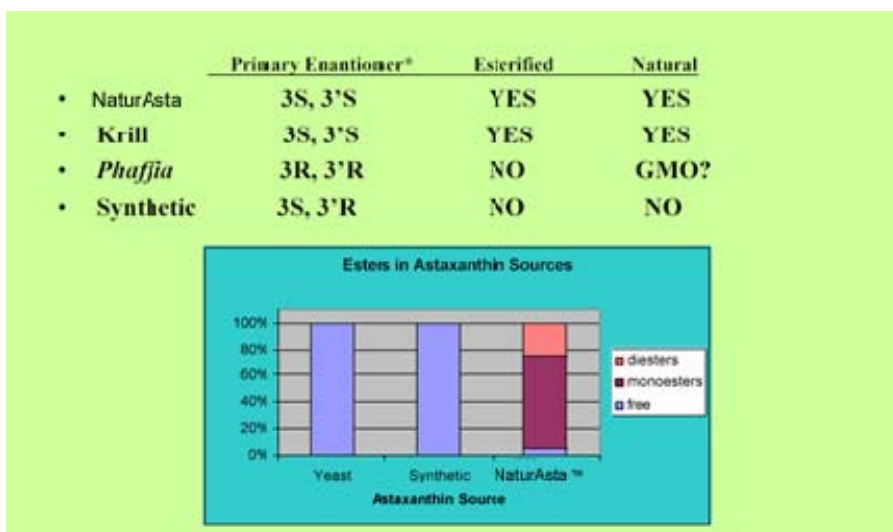
C: 立体异构体的差异上是天然与合成在生理功能差异。而且这几种不同立体异构状态在动物体内是不能互相转化的。(3R、3' S) 虾青素 (astaxanthin) 是没有生物活性的，也就是说没有抗氧化活性，(3R、3' R) 有部分生物活性，因此合成虾青素 (astaxanthin) 抗氧化活性相当于天然藻源虾青素 (astaxanthin) 的1/4左右，加上合成的过程中不可避免其他化学品的带入，这样作为人类食品的蛋、禽是绝对不能食用的，而且合成虾青素不具备营养价值，跟加入苏丹红对禽蛋着色没有本质的区别，更不可能有效改变口感和延长鲜蛋的货架期。因为它就是一种石化产品，除了着色以外没有任何意义，或者说就是一种人工色素与其他的人工色素没有太大的分别，试问你们这些加合成虾青素养殖者会让你们的孩子吃人工色素的食品吗？会让你们的孩子吃人工色素的鸡、鸭蛋吗？

2. 几何异构体(就是我们熟知的顺式和反式)没有差别。

3. 游离虾青素 (astaxanthin) 和虾青素 (astaxanthin) 酯

虾青素 (astaxanthin) 在其末端环状结构中各有一个羟基，这种自由羟基可与脂肪酸形成酯。如果其中一个羟基与脂肪酸成酯，称虾青素 (astaxanthin) 单酯；如果两个羟基都与脂肪酸成酯，则称为虾青素 (astaxanthin) 二酯。酯化后，其疏水性增强，双酯比单酯的亲脂性强。虾青素 (astaxanthin) 以游离或酯化形式在中肠被吸收，在血液中以与脂蛋白结合的方式转运；肝脏是虾青素 (astaxanthin) 代谢的主要器官；在性成熟过程中，从肌肉转移到**皮肤**和**卵巢【蛋黄】**。

A: 游离态的虾青素 (astaxanthin) 极不稳定，很容易被氧化，而合成虾青素 (astaxanthin) 100%为游离态，这也就是为什么BASF和DSM的虾青素 (astaxanthin) 必需包埋的原因。红球藻中虾青素 (astaxanthin) 单酯占90%以上、双酯约占8%，游离虾青素 (astaxanthin) 约为1%。红酵母中的主要类胡萝卜素为虾青素 (astaxanthin)，98%酯化。(见下图) 这也就决定了天然虾青素更容易被吸收和利用和在酯质多的部位沉积。



总之，虾青素 (astaxanthin) 可根据立体异构体、几何异构体、酯化程度和酯化与否分为多种。所有这些结构形式都在自然界存在，如南极鳞虾中虾青素 (astaxanthin) 的主要立体异构体为3R、3' R，且被酯化；天然虾青素 (astaxanthin) 主要为3S、3' S酯化结

构。

藻源虾青素的禽蛋领域应用研究报告

全球大约 1/3 的混合饲料是供给家禽和这个新的绿色市场的，他们已经开始对传统高质量成分饲料的制造商开始挑战。一种使用天然饲料添加剂来增强动物的免疫力和抵抗疾病的能力，从而避免使用抗生素的养殖方式正在快速发展，天然虾青素就是这样一种添加剂之一。过去，家禽的集约化养殖依赖最便宜的饲料、抗生素和化学品来尽可能快的增加体重和增加蛋黄颜色，基本不考虑上述物质积累的效应如何传递给动物和我们消费者，**(不客气的说：眼下的中国还处在这个阶段)**。然而，农民正在认识到使用优质天然饲料的好处，产品的味道被显著改进，消费者也在情愿高价选择被使用天然类胡萝卜素深颜色的蛋黄和鸡肉，而不是使用苏丹红或者合成虾青素的禽蛋。一方面德国和瑞士在购买中国、印度的藻源天然虾青素去生产高品质的饲料，另一方面确在将 BASF 和 DSM 的合成虾青素卖到中国 and 落后的第三世界国家。是大家该反省的时候了。我们难道要继续祸害我们的子孙后代吗？

虾青素当颜料使用被文献证明得好的，大部分的文献也证实了虾青素在生理学上的作用，虾青素也被用在动物养殖当中。

全世界的大多数的消费者更喜欢深蛋黄色。月饼加工业喜欢更深的蛋黄色而不愿在其加入人造色。中国优质的鸭蛋做成了红芯咸鸭蛋出口，劣质的鸭蛋做成了皮蛋。

雨生红球藻生产的天然虾青素，已经成功用来给禽蛋黄增色，华中农大教授也明确证实天然红芯鸭蛋的红色成份就是 (3S, 3' S) 结构方式的虾青素。瑞典研究人员把一种标准饮食喂给白色来亨鸡两周时间使其达标，并且耗尽他们的类胡萝卜素水平。在实验最初，蛋的平均色分为“4” (罗氏评分卡)。补充以新的含 0.5, 1.0, 1.5, 2, 3ppm 虾青素均匀的红球藻藻粉饲料 4 周的时间，然后返回无类胡萝卜素的饲料另外两周。发现在大约 7 天之后蛋黄色分稳定达到 5.8, 7.9, 9.4, 10.1, 11.8 (罗氏评分卡)。分值的增与蛋黄中虾青素正相关。而在返回无类胡萝卜素的饲料喂养两周后蛋黄分值降到“4”。在 2-20 ppm 虾青素 (无破壁的藻粉) 饲料供给下，在蛋黄里沉积的虾青素比例是 16%，这个研究也证明破壁的藻粉虾青素能 100% 的沉积 (Elwinger et. al., 1997)

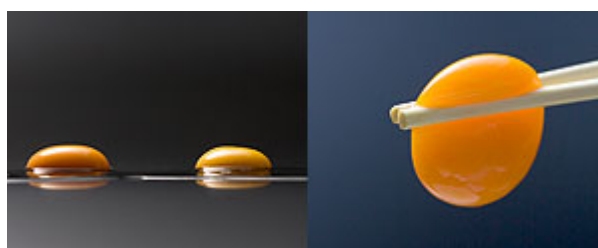
另一项研究在瑞典的一个实验里，Johan Inborr 研究在红球藻藻粉中的类胡萝卜素的功效和在不同的烤鸡组织内沉积比例。共 5760 只科布鸡 (1 天大) 被分成 12 组，每组给不同的饮食。大量供给红球藻藻粉组成的饮食有 0, 133 和 266 克 (藻粉) / 吨饲料喂食 35 天。每周测量活重量，摄食量，死亡率，测量胸部肌肉，腹部脂肪和内脏的类胡萝卜素。增加了藻粉的量之后，发现在肝，脂肪组织和胸肌的类胡萝卜素浓度在增加，对照组的鸡，在皮，脚的黄色素有所增加，鸡的重量显著增加而且胸脯的厚度明显增加饲料利用率大幅度提高 ($P < 0.05$)。但是死亡率和卵黄囊传染率两组没有显著差异，尽管这两个参数的数据在实验组更低。进一步的多畜种的研究证实，当红球藻藻粉加入到饲料中，能证明其孵化率增 5%。(Inborr, 1998; Inborr 和 Lignell, 1997)。

不同的饮食的成分能影响蛋黄的染色程度。大多数早先的研究显示，基以玉米的饲料代替海藻色素的饲料。与象小麦和大麦那样的其他谷类相比，在象玉米黄质那样的粟米里的类胡萝卜素能在相当程度上有助于蛋黄的着色。不同的蛋黄颜色被不同的国家人们喜欢，即使在同一个国家不同区域也有差异。在澳大利亚，消费者更喜欢的蛋黄颜色色分为“11”，更深的颜色反而被拒绝，但天然的与合成的虾青素饲养的禽蛋口味上有很大的区别，国人更趋向于天然。在 1998 年澳大利亚 (新英格兰大学，阿米代尔 NSW) 的一次试验中，红球藻

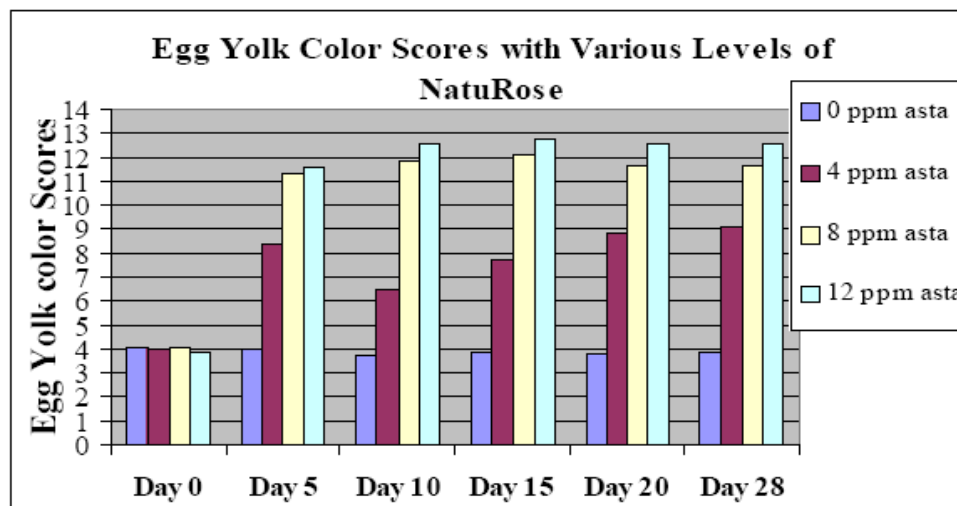
藻粉加入到通常商业化基于小麦的饲料中，它的稳定性被测试通过。

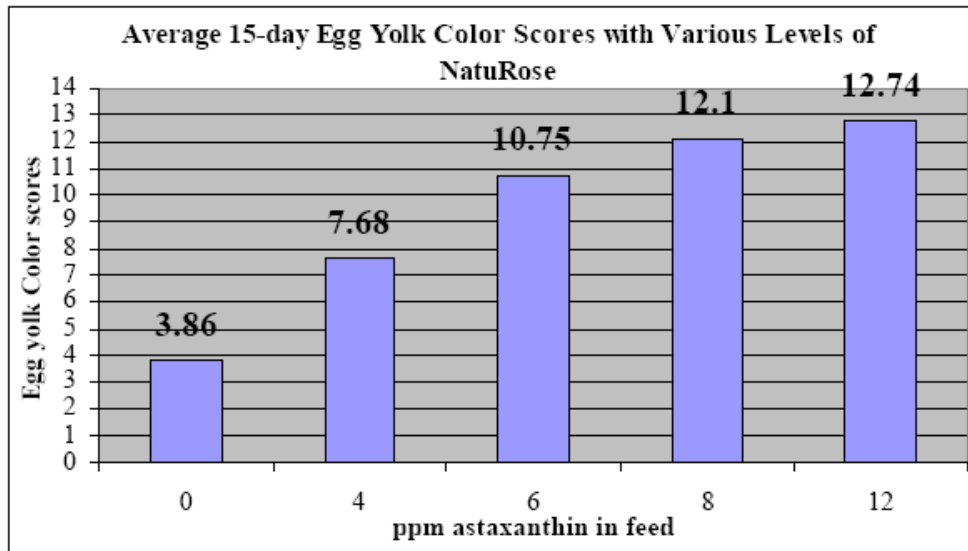
在澳大利亚试验里，全部鸟在 4 组内分开并且控制没有类胡萝卜素的喂食物，持续 3 周。4 组 实验组由 20 支鸟组成。接下来 3 周适应环境，每组在 2—3 天内采集 50 支蛋共 200 支蛋(蛋收集第 1)。测量了蛋的**内在质量**和**蛋壳质量**包括蛋重量，壳反射率，蛋壳强度，哈氏单位，蛋黄颜色得分，蛋黄重量，壳重量和壳厚度。后来，一组继续在实验期间没有加入类胡萝卜素，其它 3 组然后接受供给包含 4，8 或者 12 ppm 来自红球藻藻粉的虾青素。继续持续了 4 周，收集了 50 个蛋 并且每 5 天进行质量参数评估。平均的母鸡重量是 2.4 千克并且喂每只母鸡有 128 克/天的平均增加量。

总的平均蛋生产是每 100 天每只母鸡生 72 个蛋，在组之间没有明显的差异。发现在蛋壳质量，蛋重量，蛋黄重量，蛋黄百分比壳反射率也没有差别，或者壳强度上 4 组没有明显的不同。在实验期间的报告揭示来自藻源虾青素的蛋与对照组相比有一层更厚的**卵黄膜**。以致有的生蛋黄用筷子都夹不破，或用破的蛋壳也较难划破蛋黄。

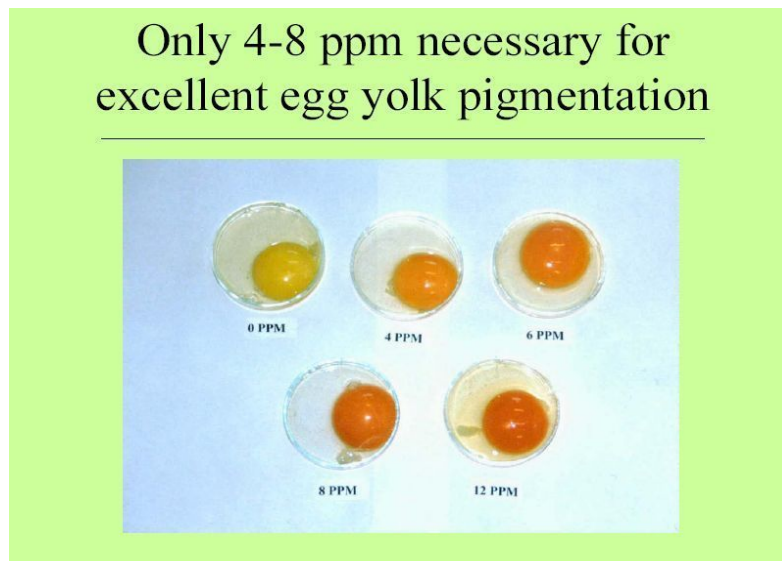


蛋黄着色的增加在每个实验组的仅仅 5 天之后变得很明显。蛋黄颜色得分是 3.96, 8.38, 11.3 和 11.64, 4 组喂食来自红球藻的 0, 4, 8 或者 12 ppm 的虾青素。在 15 天之后蛋黄颜色得分分别是 3.86, 7.68, 12.10 和 12.74。在 28 天之后蛋黄颜色得分是 3.90, 9.12, 11.68, 和 12.58 , 分别是喂食 0, 4, 8 或者 12 ppm 虾青素的组(图)。





试验结果表明来自在饲料里的藻源虾青素的最佳的浓度是在4—8 ppm之间。因此，测试了含有6 ppm 虾青素的饲料，通过混合4、8ppm 饲料和用2周的时间把它喂给相互对照的同等数量的鸡群里。导致平均蛋黄颜色分数在5天就到达了10.25 和15日达到了10.75，这是澳大利亚消费者的喜欢的范围(图片4)。从试验那里剩下的6ppm 虾青素饲料后来喂给了不同群的艾萨布朗母鸡，它的蛋黄颜色被监控。一平均数被引入，每只母鸡每天平均长130 克的重量，平均蛋黄颜色平均分是10.7。



结论：

破壁了的红球藻粉即使在2 ppm 虾青素浓度对禽蛋也有卓越的增色效果，相当于7-8ppm 合成虾青素的着色效果。低浓度的藻源虾青素也增加皮肤，脚和嘴部的黄色素。喂食了一定量藻粉饲料之后，它们的繁殖力，重量都迅速地增加，胸肌明显增厚而饲料利用率大幅增加。在一种基于小麦的喂食中，包含6 ppm 虾青素的饲料 导致平均蛋黄颜色分数在5天就到达了10.25 和15日达到了10.75，这也是我国消费者的喜欢的范围。天然与合成虾青素相比较在青蛋应用中差异在：1. 口感显著改变，更接近我们说的土鸡蛋口感；2. 着色能力天然的是合成的四倍；3. 禽蛋的营养价值显著提高，因为天然虾青素是自然界最强的抗氧化剂，对人体好处多多，人工色素有明确的致智障和致癌变报道；4. 天然由于其抗氧化性，延长了禽蛋的货架期至少1倍；5. 提高了饲料的利用率和产蛋率，合成虾青素是不可能的；6. 由于对

禽卵巢的激活，延长了蛋禽的产蛋期；7. 免除了抗生素的使用费用，减少禽流感等疾病的发生几率，提高了农户的经济效益；8. 喂天然虾青素的禽蛋可以获的更高的市场认同的价格2-3倍；9. 避免了因媒体曝光后，民众出现对禽蛋产业的巨大不信任风险。

参考文献：

1. Colas B., F. Sauvageot, J.P. Harscoat and B. Sauveur. 1979. Proteines alimentaires et qualite de l'oeuf. II.-
2. Influence de la nature des proteines destribuees aux poules sur les caracteristiques sensorielles de l'oeuf et la teneur en acides amines libres du jaune. Ann. Zootech. (Paris) 28:297-314.
3. Elwinger K., A. Lignell, and M. Wilhelmson. 1997. Astaxanthin rich algal meal (*Haematococcus pluvialis*) as carotenoid source in feed for laying hens. In, Proceedings of the VII European Symposium on the Quality of Eggs and Egg Products. Poznan, Poland. pp. 52-59.
4. Gadd, John. The Pig Pen. 1997. Life without antibiotics? Vol. 4(2): 1-3.
5. Inbarr J. 1998. *Haematococcus*, The Poultry Pigmentor. Feed Mix. Volume 6, Number 2. 31-34.
6. Inbarr J. and A. Lignell. 1997. Proceedings of XIII European Symposium on Poultry Meat Qual. Poznan, Poland. Lee K.S., S.P. Meyers and J.A. Hebert. Evaluation of crawfish astaxanthin as a natural red pigmenter of egg yolk SPSS abstracts, pp 177-178.
7. Nells H.J.C.F. and A.P. De Leenheer. 1983. Isocratic nonaqueous reversed-phase liquid chromatography of carotenoids. Anal. Chem. 55:27-275.
8. Nelson T.S. 1966. Feed pigments 1. The Japanese quail as an assay animal for feed pigments. Poultry Sci.45:747-753.
9. *plantensis* as yolk pigmenting agents. Poultry Science. 73:1282. Experientia. 39:1077.