



中化云龙有限公司
SINOCHEN YUNLONG CO., LTD.

电话: 028-65316525 65316522

世界500强
中国中化集团成员企业

新型无机磷源的发展趋势

李 霞 万 荣

(中化云龙有限公司)

摘 要:本文综述了磷酸氢钙Ⅲ型、磷酸一铵和多组分复合磷酸盐等新型无机磷源产品的特点以及在畜禽上的使用效果,为饲料中无机磷源的开发和高效利用提供参考依据。

关键词:磷酸氢钙Ⅲ型;磷酸一铵;复合磷酸盐;猪;鸡

目前,降低养殖业污染物排放和非再生资源的使用是当今畜禽营养和养殖的发展方向。在过去的几十年间,已采取多种方法来降低环境中氮、磷和微量元素等的养殖污染,以降低土地和地表水污染,改善空气质量等。对于磷等非再生资源,储量有限,因此更应该提高其利用效率,降低排放。

磷作为动物生长必需的矿物元素,是动物体内含量最多的矿物质元素之一,发挥着重要的作用。在以植物性饲料原料为主的畜禽饲料中,约2/3磷以植酸磷形式存在,植酸磷不能被畜禽有效利用,因此需要额外添加磷源。在20世纪40年代,骨粉和磷矿石作为动物饲料的磷来源。目前,国内外饲料级磷酸盐品种有20多种,包括钙盐、钠盐、铵盐、钾盐和镁盐,其中使用最多、最广泛的是钙盐。国内畜禽养殖

主要使用磷酸氢钙Ⅰ型(DCPⅠ型),水产养殖主要使用磷酸二氢钙(MCP),但DCPⅠ型产品所含磷为枸溶性磷,畜禽对其生物学利用率低,导致环境磷污染以及磷资源浪费等问题,因此,养殖业呼唤新型磷源的出现,如磷酸氢钙Ⅲ型(DCPⅢ型)、磷酸铵盐等高水溶性无机磷源,以及在磷酸钙盐的基础上添加多种矿物元素生产的复合磷酸盐。

1 磷酸氢钙Ⅲ型

DCPⅢ型是MCP与DCPⅠ型的共晶结合物,其中MCP是水溶性磷酸盐,约占60%。目前,欧美国家在畜禽饲料中已广泛采用利用效率更高的DCPⅢ型,而中国市场依然是第一代的DCPⅠ型。全球DCPⅢ型主要生产厂家见表1。

DCPⅢ型由于磷含量高、杂质含量低,可降低通过磷酸盐带入饲料的有毒有害元素,确保动物健康和产品安全。黄李蓉(2013)测定了DCPⅠ型中金属元素的含量,结果表明:其中杂质含量高,且不同产品之间变异大,容易造成微量元素过量,影响动物健康。在生物学利用率上,畜禽对DCPⅢ型的表观消化率或相对生物效价仅次于MCP,高于普通

表1 全球磷酸氢钙Ⅲ型主要生产企业

生产企业	产品名	磷/%	钙/%
美国 Mosaic	Biofos® DCPⅢ型(颗粒)	21	15~18
美国 PotashCorp	PCSDCPⅢ型(颗粒)	21	15~18
欧洲 Tessenderlo	Aliphos® DCPⅢ型(颗粒)	21.8	20.5
中化云龙	DCPⅢ型(颗粒)	21	≥15
	DCPⅢ型(粉状)	21	≥15
欧洲 Yara	Bolifor® DCPⅢ型(颗粒)	21.8	19
欧洲 Timab	TimabDCPⅢ型(颗粒)	21.8	19
意大利 Fosfitalia	FosfitaliaDCPⅢ型(颗粒)	20.2	21
	FosfitaliaDCPⅢ型(颗粒)	22.2	22

表 2 猪对饲料磷酸盐的表现消化率

%

	MCP	DCP III 型	DCP I 型	脱氟磷酸钙
Zwart, 1999	89~90	75~80	70	50~75
Kemme, 2001	89.3~90.8	83.6	78.6	
刘显军, 2001	86		77	
Grimbergen, 1985	82~90		70~72	
Damarrrd, 1994	64	65~72	59	50
Beer, 1993		72~74		73~74
Vanderpeet, 1988	80~85		69	
Harmon, 1974			71	
曹慧, 2002	88	83	70	67
INRA-AFZ (2004)	83	75	69	60
NRC (2012) 表现消化率	82.8		73.9	48.2
NRC (2012) 标准化总肠道可消化率	88.3		81.4	53.4

表 3 肉鸡对饲料磷酸盐的表现消化率和相对生物效价

%

产品	分子式	P 含量	磷消化率	相对生物效价
MCP	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	22	84	100
DCP III 型	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21	81	85
DCP I 型(二水)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	17	77	80
DCP I 型(无水)	CaHPO_4	20	55	
磷酸三钙	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	14	65	
脱氟磷酸钙	$\text{Ca}_6\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$	18	60	

数据来源: Viljoe 等, (2003); 霍启光, (2001)。

DCP I 型, 从性价比上考虑, DCP III 型是替代普通 DCP I 型的最佳无机磷源(表 2-3)。

2 饲料级磷酸一铵

磷酸一铵(MAP)磷含量 26%, 氮含量 11%, 相当于含粗蛋白质 68%, 适合作为反刍动物的磷源和氮源。此外, MAP 水溶性磷含量高、生物学利用率高, 且其 pH 值较低, 无刺激性气味, 可提高动物适口性。在鸡饲料中使用 MAP 作为无机磷源可提高有效磷含量(Gomes 等 1993, Damram 等 1991)。在蛋鸡上用 MAP 替代 DCP I 型可改善蛋重(Couto 等, 2008)。但目前饲料级 MAP 价格较为昂贵, 实际应用推广性价比低。

3 多组分复合磷酸盐

开发多功能的复合磷酸盐产品是当今发展趋势。Mosaic 公司在 2011 年推出了复合 DCP III 型(Nexfos)产品。该产品含有多种成分, 包括 MCP 40%~60%, DCP I 型 25%~40%, 铁、铝、镁盐和磷酸氢二钾 9%~11%, 磷酸钠 4%~6%, 硫酸钙 3%~5% 和结晶硅 2%~4%。产品分析保证值: 磷 $\geq 19\%$, 钙 15%~18%, 钠 4%~5%, 氟 $\leq 0.19\%$ 。通过试验验证, 该产品具有复合增效作用, 可提高磷生物学利用率, 特别是在加入配合饲料后有助于饲料制粒过程中的流通, 降低制粒能耗, 原因在于产品中的钠盐和硅砂可以起到润滑和助磨作用, 有助于饲料制粒过程中对设备的疏通和清理, 减少产品堵塞, 保持环模孔通透性, 从而提高制粒产量和效率。

在动物营养需要中, 除了钙磷外, 还需要其他矿物质元素, 如铜、锌和硒等。Józef(2007)将铜、锌和硒加入饲料磷酸盐中生产复合产品, 可同时为动物提供多种矿物质元素。该研究采用两种方法进行复合: 一是直接将饲料级磷酸氢钙与硫酸铜、硫酸锌或亚硒酸钠放入旋转混合机中进行混合, 生成复合物。但要达到均一、稳定的复合产品需要增加混合时间, 其中亚硒酸钠与磷酸氢钙产品混合需要 8 h, 硫酸铜和硫酸锌与磷酸氢钙混合只需要 4 h; 第二种方法是在磷酸萃取过程中加入硫酸铜、硫酸锌或亚硒酸钠等微量元素, 直接生成均一性高的含多种微量元素的饲料有磷酸盐, 但此种方法微量元素损失较大(70%~80%)。因此, 复合磷酸盐的应用开发还有待于进一步深入研究。

在人的营养上, 也有以磷酸钙盐为基础的复合剂产品, 如铁磷钙复合剂, 每一锭成分包括: 磷酸氢钙(81%)、碳酸钙(18%)、氢氧化钙及铁质(1%), 可同时补充钙、磷和铁, 调节肠道内容物酸碱性, 改善机体酸碱平衡。

4 小结

综上所述, 国际上随着磷化工装备技术以及生产工艺技术的不断进步, 饲料级磷酸盐产品种类随着市场细分不断推陈出新, 从单一低效的 DCP I 型发展到目前的高水溶性 MCP、DCP III 型、MAP 以及复合磷酸盐产品系列, 无论是从顺应人的健康安全, 还是环境保护以及不可再生性资源的高效节约利用角度, 加大新型无机磷源产品在国内的研究和应用推广迫在眉睫。■