



碱式氯化铜的研究及应用

许英梅 张土保 安立龙 吴凌锋
广东海洋大学农学院

摘要 碱式氯化铜是一种高效铜源,具有安全、高效、防潮及环保等特点。文中阐述碱式氯化铜的来源、制备工艺及理化特性,并从吸收、混合均匀度、维生素稳定性、脂肪氧化、锌和铁颉颃、安全性及生物学效价等方面对碱式氯化铜和硫酸铜进行比较,提出碱式氯化铜有待进一步研究的问题,并对其应用进行展望。

关键词 碱式氯化铜 硫酸铜 研究 应用

铜是动物必需的一种微量元素。它参与动物体内血红素的合成、红细胞的成熟、成骨过程、毛发和皮肤的色素沉着及角质化过程,在动物体内作为几种重要酶的成分(或作为辅助因子)而发挥作用。饲料中添加高铜能提高畜禽的日增质量、采食量和饲料转化率。目前,国内在饲料中大都添加高剂量的硫酸铜,但硫酸铜在使用过程中存在许多缺陷:1)水溶性高,极易受潮结块,腐蚀加工和生产设备。2)氧化作用强,加速饲料中维生素的破坏和导致脂肪酸败。3)吸收利用率低,对铁和锌的吸收利用有颉颃作用。4)反刍动物吸收利用更低,草料中的铜会与瘤胃中硫化物及其中的铜形成不溶性的硫代铜酸盐,从而降低吸收利用率。5)粪中可溶性铜含量高,大剂量添加污染环境。基于以上硫酸铜存在的缺陷,开发安全高效的新铜源已成为现代畜牧业的重要课题。近年来,碱式氯化铜(TBCC)由于其优越性日益引起人们的重视。碱式氯化铜具有不吸湿结块、流动性好、不氧化破坏饲料中的维生素及生物利用率高等优点。还可大大减少铜排泄对环境的污染,对保护生态环境也有重要意义。因此,碱式氯化铜将是一种较好的铜源,可完全替代硫酸铜,还可克

服硫酸铜使用中的不足。目前,国际上对这种物质的研究仍处于初步阶段,因此,有必要对其进行深入全面的总结,为其在我国畜牧业中的应用提供科学的试验依据。

1 碱式氯化铜的来源与制备

美国和加拿大在上世纪末就生产出饲料级的碱式氯化铜,并由于其优越性得到了广泛应用,而在我国直到最近几年才自主生产。这与碱式氯化铜的来源和制备工艺有关,碱式氯化铜主要来源于自然界的绿铜矿,制备方法多种多样,目前常用的制备方法主要有以下2种:

1.1 以氯化铜为原料生产碱式氯化铜

以氯化铜溶液、食盐、盐酸和氨水等作为原料,通过一系列的化学反应过程,经沉淀、过滤、结晶和干燥等程序,即可得到纯净的结晶型符合饲用标准的碱式氯化铜。该制备方法具有生产工艺简单、成本低、时间短、收率高和纯度好等特点,并能有效控制有毒有害物质的含量,减少对环境的污染。

1.2 以蚀刻废液为原料生产碱式氯化铜

整个生产过程包括原料除杂、中和结晶和废水处理3部分。先将碱性蚀刻废液和酸性蚀刻废液分别经除杂脱毒处理,除去废液中的杂质及对动物有

收稿日期:2008-12-29

毒害的物质,常用的除杂方法有过滤和沉淀等。脱毒去毒处理工艺则使用相应的脱毒剂脱去砷、铅和镉等有害物,得到无毒的原料,再将处理过的碱性蚀刻废液和酸性蚀刻废液在适宜的温度和酸度环境下进行中和反应,静置沉淀,然后过滤,洗涤,干燥,即得碱式氯化铜产品。剩余的废水和废渣治理达标后排放。此法可综合利用废弃资源,既得到饲料添加剂,又可把铜沉淀后的氯化铵母液调整,继续用于印刷电路板的生产,消除了环境污染,给生产厂家带来很好的社会和经济效益,对电子工业和饲料工业的可持续发展具有重要的现实意义。

2 碱式氯化铜的理化特性

碱式氯化铜是一种浅绿色结晶型粉末,分子式为 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$,相对分子质量为 213.57。是由 60% 单斜晶体与 40% 绿盐铜矿斜方晶体组成的混合晶体,结晶体的粒径为 30~300 μm 。与硫酸铜比较,碱式氯化铜具有含铜量高,不溶于水和有机溶剂,易溶于氨水和酸,不易潮解,稳定性好等特点。硫酸铜中铜含量为 25.5%,而国产碱式氯化铜可达 59.9%,美国产碱式氯化铜为 56.2%,可见,碱式氯化铜是一种高效的铜饲料添加剂。碱式氯化铜在水中的溶解度小于 0.2%,在中性柠檬酸铵、2% 柠檬酸和 0.4% 盐酸中的溶解度都超过 98%,所以,碱式氯化铜能快速地在动物消化道中溶解。碱式氯化铜(国产)的吸水力仅为 0.09,远远小于硫酸铜的 10.33,这种性质决定了碱式氯化铜不易吸潮结块,在饲料中易混匀。

3 碱式氯化铜与硫酸铜应用效果的比较

3.1 对吸收情况的比较

碱式氯化铜不溶于水,易溶于中性盐和酸性溶液,能在消化道中快速溶解,提高动物尤其是反刍动物消化道中铜的吸收利用率,这是因为碱式氯化铜有助于更好的保持铜的状态,不溶于 pH 呈中性的瘤胃液中,不会像硫酸铜那样以硫代钼酸盐的形式被排泄体外,有利于在后段消化道中的消化吸收,具有过瘤胃功能。虽然等铜浓度添加碱式氯化铜与硫酸铜对畜禽生长速度作用差异并不明显,但碱式氯化铜中铜的消化率比硫酸铜的铜要高 20%~40%,粪铜的排放却减少 15%,使用时碱式氯化铜的添加量可按五水硫酸铜用量 25%~33%。碱式

氯化铜在饲喂效果和环境保护方面都具优越性,而且添加碱式氯化铜具有生长累加现象,无明显的吸收阈值。

3.2 对混合均匀度的比较

林月霞等的研究表明,添加硫酸铜源 450 mg/kg Cu 和碱式氯化铜源 450 mg/kg Cu 组饲料中铜浓度变异系数分别为 3.52% 和 2.16%。张政军等试验也说明,添加 200 mg/kg Cu(源于 2 种 Cu 源)的饲料中分别取 10 个样比较 Cu 的混合均匀度,结果碱式氯化铜在饲料中的混合均匀度($\text{CV} = 2.05\%$)好于硫酸铜($\text{CV} = 2.94\%$)。这说明,碱式氯化铜在饲料中的混合度比硫酸铜要好。这可能与 TBCC 的颗粒较小、流动性好及不易潮解有关。

3.3 对维生素稳定性的比较

铜是氧化反应的高效催化剂,大量研究表明,在饲料混合和制粒过程中,铜对维生素都具有破坏作用。等铜浓度添加碱式氯化铜和硫酸铜,对维生素破坏的差异很大,添加碱式氯化铜时,由于其氧化性弱,不易潮解,故对维生素等还原性物质的破坏性很小,而添加硫酸铜尤其是高铜时浓度对维生素及脂肪等的破坏相当严重,极大降低了饲料的营养价值和保质期限。佛罗坦达大学(1994)研究表明,碱式氯化铜促进氧化反应的能力是不活泼的。Parc(1997)监测在肉鸡早期、生长期和育成期的粉料和制粒样品中的维生素 A、维生素 D₃、维生素 E 和核黄素的稳定性,结果表明,含有碱式氯化铜的样品在制粒过程中,维生素损失较少。Hoge 等试验也表明,当铜添加水平相同时,添加 TBCC 的饲料中维生素 E 含量明显高于添加硫酸铜的饲料。并且碱式氯化铜处理组鸡的血浆和肝维生素 E 含量明显高于硫酸铜处理组,结果表明,碱式氯化铜源饲料中维生素 E 的氧化稳定性明显优于硫酸铜源饲料。

3.4 在水产饵料中使用的比较

硫酸铜具有高水溶性,在水中溶解度超过 90%,水产饵料在水中悬浮时可导致大量铜丢失,降低饲料中铜的含量,并对水体造成严重污染。而碱式氯化铜难溶于水,水产饵料在水中悬浮时铜的丢失少,对水体的污染小。所以,碱式氯化铜在水产饵料中使用大大优于硫酸铜。

3.5 对脂肪氧化的比较

碱式氯化铜对饲料中营养成分的氧化破坏小,

明显低于硫酸铜。硫酸铜是一种酸性盐,极易溶于水,易吸潮解结块。混合到饲料中,铜离子通过水扩散,并且每个晶体表面是活性的,酸性位点有助于氧化反应的发生,在脂肪有氧化过程中起催化作用,加速脂肪氧化,形成过氧化物,降低脂肪的能量价值。相比而言,碱式氯化铜被认为是氯化铜(强酸)和氢氧化铜(强碱)的结合体,在这种结合体中,3/4的酸可被中和,结果是产生一种盐,这种化合物不溶于水却极易快速地在动物肠道中溶解。这种化合物由于水溶性低,不会产生铜阳离子而促进饲料氧化,因此,在促进氧化反应方面不活跃,其中铜元素的活性很低,它对脂肪氧化无促进作用,所以,在高铜饲料中以碱式氯化铜形式添加可降低脂肪氧化酸败的速度,延长饲料保质期。

3.6 对锌和铁颉颃的比较

在饲料中添加硫酸铜、硫酸铁和硫酸锌时,由于其消化吸收机制基本相同,铜、铁和锌在主动吸收过程竞争运输载体,所以,高铜势必影响铁和锌的吸收。而碱式氯化铜在消化吸收时,其中铜存在的形式不同于硫酸铜、硫酸铁和硫酸锌中的铜、铁和锌在消化道和血液中的存在形式,其代谢途径和消化吸收机制都不同,故对硫酸铁和硫酸锌中铁和锌的吸收不存在颉颃作用。所以,在饲料中添加碱式氯化铜,铁和锌的吸收率相对提高,使猪的毛色更加皮红毛亮。

3.7 对生物安全性的比较

适量的铜可刺激动物生长,提高饲料利用率,但大量和长时间应用铜会产生畜禽的慢性中毒作用。林月霞等试验表明,日粮中添加碱式氯化铜源450 mg/kg Cu时对鸡的采食量和日增质量与对照组相比,均无显著差异。而添加450 mg/kg Cu的硫酸铜源组对鸡的采食量和日增质量与对照组相比,均显著下降,且在肝中残留少,结果表明,肉鸡日粮中添加高剂量的碱式氯化铜源比硫酸铜源更安全。李红雪的试验也得出类似结果,高水平铜的情况下,硫酸铜易产生毒性,而碱式氯化铜却非常安全。

3.8 对生物学效价的比较

碱式氯化铜具有相对高的生物学效价,单胃动物对碱式氯化铜的生物学效价高于硫酸铜。大量研究表明,以硫酸铜的生物利用率为100%,碱式氯化铜的相对生物利用率为105%~115%,在铝

存在的情况下,牛饲喂碱式氯化铜比硫酸铜的效价更高。Jerry Spears 研究结果表明,猪饲喂碱式氯化铜,体内铜的沉积比硫酸铜更有效。Mile 等报道,碱式氯化铜的相对生物学效价是硫酸铜的106%~112%。Parc 报道,碱式氯化铜的相对生物学效价是硫酸铜的121.7%,这些试验都证实,碱式氯化铜的生物学效价更高。

3.9 对环境影响的比较

硫酸铜的消化利用率低,大部分铜随粪便排出体外,导致粪中可溶性铜含量高,因此,大剂量使用会造成严重的环境污染。而少剂量的碱式氯化铜就可达到高剂量硫酸铜的饲喂效果,降低铜的添加剂量,减少铜的排放。另据报道,即使在饲料中添加相同剂量的铜,添加碱式氯化铜的猪粪中可溶性铜含量降低超过15%。因此,使用碱式氯化铜有利于保护环境。

4 碱式氯化铜的应用效果

4.1 在猪上的应用

王若军等研究不同铜源对(30±2)日龄断奶的仔猪(长×大杂交)生长性能、血清铜、粪铜及可溶性铜含量的影响,在日粮中添加硫酸铜(165 mg/kg)、碱式氯化铜(165 mg/kg)和有机铜 I (25 mg/kg 蛋白质螯合铜+140 mg/kg 硫酸铜)、有机铜 II (25 mg/kg 蛋白质螯合铜+140 mg/kg 碱式氯化铜)饲养28 d。碱式氯化铜组表观消化率高于硫酸铜组($P < 0.05$),血清铜显著低于其他试验组,并能显著降低粪铜含量,但相对硫酸铜组而言,碱式氯化铜对仔猪增质量无显著影响。

郑春田等研究表明,无论何种铜源,饲料中添加100或200 mg/kg 铜均能提高生长猪日增质量,对碱式氯化铜和硫酸铜比较,碱式氯化铜提高生长猪日增质量的效果稍逊于硫酸铜,但差异不显著。

国外研究证明,碱式氯化铜对动物促生长比硫酸铜有效。Cromwell 等研究表明,碱式氯化铜在促进断奶仔猪生长方面和硫酸铜一样有效。试验证实,150 mg/kg 碱式氯化铜比200 mg/kg 的硫酸铜更有效。Parc 报道,用125和188 mg/kg 铜进行试验,结果表明,来自碱式氯化铜的铜比任何水平的硫酸铜均能显著提高增质量并改善饲料效率。Parc (1997) 报道,在改善增质量方面,饲料中添加8 mg/kg 碱式氯化铜和250 mg/kg 硫酸铜效果一致。

4.2 在鸡上的应用

Ammerman 等研究了硫酸铜和碱式氯化铜作为肉仔鸡的铜源。玉米 - 豆粕型基础日粮含铜 2 mg/kg, 以硫酸铜或碱式氯化铜作铜源, 添加 0、150、300 或 450 mg/kg 铜饲喂 21 d。肉鸡在饲喂 450 mg/kg 铜 (硫酸铜) 时, 采食量最小, 不论饲喂何种铜源, 肝铜浓度和日粮铜水平呈线性相关。以硫酸铜的生物利用率为 100%, 碱式氯化铜的相对生物利用率为 106%。

Miles 等用肉仔鸡进行了 42 d 的饲养试验, 向玉米 - 豆粕型基础日粮中以硫酸铜和碱式氯化铜的形式添加 0、200、400 和 600 mg/kg 铜, 体增质量和饲料转化率在添加超过 400 mg/kg 铜水平时不再有变化, 2 种形式铜源在日粮添加 600 mg/kg 铜时, 采食量、生长性能和饲料转化率都很差。以硫酸铜的生物利用率为 100%, 碱式氯化铜的相对生物利用率为 112%。

郭荣富等采用玉米 - 豆粕型基础日粮研究肉公雏对碱式氯化铜、铜氨基酸螯合物、铜蛋白盐或硫酸铜的生物利用率。在基础日粮含铜 14 mg/kg 的基础上, 4 种铜源的铜添加水平依次为 150、300 和 450 mg/kg, 试验期为 3 周。结果表明, 铜源和铜水平对试鸡体质量和饲料转化率的影响显著, 以硫酸铜的生物利用率为 100%, 碱式氯化铜的相对生物利用率为 112.4%, 铜氨基酸螯合物为 127.7%, 铜蛋白盐为 99.3%。

5 有待进一步研究的问题

现虽已证实, 碱式氯化铜具有促生长作用和高效利用率, 但碱式氯化铜对畜禽的促生长作用及机制还不清楚, 且没有确定最适添加量, 故碱式氯化铜在生产上的科学合理应用仍需深入研究和探讨, 以便碱式氯化铜在动物生产中发挥最大功效, 而不是盲目添加, 以致添加量不足或添加过量, 造成不必要的浪费和由此加大铜排放量。另外, 碱式氯化铜与硫酸铜是不同的 2 种物质, 它们在动物体内的代谢途径可能不同, 碱式氯化铜提供的 Cl 和硫酸铜提供的 S 所参与的代谢途径及它们的作用尚不清楚, 也有待进一步研究。

6 碱式氯化铜的应用前景

碱式氯化铜作为饲料添加剂应用以来的实践证明, 它符合高效铜源低水平促生长、对营养成分破坏性弱、安全及经济等的要求, 在过去的应用中表明, 碱式氯化铜比硫酸铜在生产上更具优势: 1) 在饲料中分布均匀, 不溶于水, 不易潮解, 减少对饲料养分 (如维生素和油脂) 的破坏, 提高饲料品质。2) 碱式氯化铜含铜量高, 生物学利用率高, 添加量少, 锌、铁及抗氧化剂的用量也能相应减少, 降低饲料成本。3) 改善动物增质量和饲料转化率, 同时抗菌效果比硫酸铜好, 可有效改善动物的抗病力。4) 用量少, 效率高, 溶解度低, 减少其对环境的污染, 有利于保护环境, 符合畜牧业可持续发展政策。因此, 在畜牧生产中, 用碱式氯化铜替代硫酸铜既经济实惠, 又符合环保要求, 为畜牧业的可持续发展找到了一个解决的办法, 碱式氯化铜将具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 郭荣富, 陈克麟, 张曦. 动物营养中高效铜源及其生物利用率. 饲料工业, 1999, 20(7): 11 - 12.
- [2] 李清宏, 韩俊文, 罗绪刚. 猪高剂剂量: 铜应用研究进展. 中国饲料, 2000(19): 12 - 14.
- [3] 李清宏, 罗绪刚, 刘彬, 等. 氨酸铜对断奶仔猪血液生理生化指标和组织铜含量的影响. 畜牧兽医学报, 2004, 35(1): 23 - 27.
- [4] 石荣铭, 钟国清. 饲料添加剂碱式氯化铜的制备研究. 黑龙江畜牧兽医, 2006(4): 49 - 50.
- [5] 陈吕铭, 温炎安, 陈义勇, 等. 碱式氯化铜的合成与理化特性研究. 饲料工业, 2004, 25(5): 38 - 40.
- [6] 李红雪, 罗绪刚, 陈昌铭, 等. 碱式氯化铜的分子结构、产品稳定性及理化特性研究. 中国饲料, 2004(6): 28 - 29.
- [7] Spears J W, Kegley E B, Mullis L A, et al. Bioavailability of Copper from Tri - basic Copper Chloride in cattle. Anim. Sci., 1997, 75(1): 265.
- [8] 何继进. 碱式氯化铜. 饲料博览, 2005(5): 47 - 48.

通讯地址: 广东湛江广东海洋大学农学院动物科学系 524088