

Krystyna HOFFMANN<sup>1</sup>, Józef HOFFMANN<sup>1</sup> i Filip DONIGIEWICZ<sup>1</sup>

## WPLYW STĘŻENIA ZATEŻONEGO EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO NA JAKOŚĆ OTRZYMANYCH FOSFORANÓW PASZOWYCH

### INFLUENCE OF CONCENTRATION OF PHOSPHORIC ACID ON OBTAINED FODDER PHOSPHATE QUALITY

**Abstrakt:** Przedstawiono wyniki oceny jakościowej jednowapniowego fosforanu paszowego otrzymanego na bazie zateżonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego. Ze względu na znaczenie biologiczne w żywieniu zwierząt w otrzymanych próbkach przebadano zawartość fosforu. Niniejsze badania miały na celu oznaczenie różnych form fosforu w fosforanie jednowapniowym oraz przedstawienie zależności między zawartością fosforu w fosforanie paszowym a stężeniem przemysłowego kwasu fosforowego, z jakiego został otrzymany. Sprawdzono również, czy produkt spełnia warunki Polskiej Normy PN-R-64803 odnośnie do zawartości różnych form fosforu.

**Słowa kluczowe:** zateżony kwas fosforowy, fosforan paszowy, fosforan jednowapniowy, dodatek paszowy

Fosfor jest pierwiastkiem wchodzącym w skład wszystkich komórek organizmów żywych i bierze udział w przemianach energii oraz składników pokarmowych. W dużych ilościach występuje w kościach i we krwi. Niedobór tego makroelementu w łańcuchu pokarmowym powoduje poważne powikłania u organizmów żywych. Dla prawidłowego rozwoju ludzi i zwierząt ważne jest dostarczanie fosforu w odpowiedniej ilości i odpowiedniej, przyswajalnej formie. Najkorzystniejszym sposobem wprowadzenia przyswajalnego fosforu w diecie człowieka jest odpowiedniej jakości mięso. Prawidłowe zaopatrzenie ludzi w fosfor jest w dużej mierze uzależnione od właściwie dobranej diety zwierząt, znajdują się bowiem one w podstawowym łańcuchu pokarmowym człowieka. Duże znaczenie w tym zakresie ma odpowiednie dobranie i dawkowanie fosforu w mieszankach paszowych przystosowanych do gatunku i wieku zwierząt.

W mieszankach jako dodatek paszowy zawierający fosfor mogą być zastosowane fosforany paszowe: fosforan jednosodowy, fosforan jednowapniowy, magnaphoscal, fosforan dwusodowy, fosforan wapniowo-sodowy, fosforan dwuwapniowy, fosforan trójsodowy i fosforan dwumagnezowy. Wartość biologiczna fosforanów jedno- i dwuwapniowego według skali Günthera wynosi powyżej 100 pkt., co świadczy o ich bardzo dobrej jakości biologicznej [1].

Badania, ze względu na największą przyswajalność i zawartość drugiego składnika biogenego - wapnia, dotyczyły fosforanu jednowapniowego, czyli MCP. Ten fosforan  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$  jest dodatkiem paszowym stanowiącym jedno z głównych źródeł fosforu oraz wapnia w paszach treściwych dla wszystkich rodzajów zwierząt hodowlanych.

Ta sól znalazła również zastosowanie w przemyśle nawozowym. Stanowi ona jeden ze składników mieszanek nawozowych na bazie superfosfatu [2, 3].

Duża ilość fosforu jest wydzielana wraz z odchodami zwierząt, co powoduje konieczność jego uzupełniania w diecie, ale ma również wpływ na zanieczyszczenie środowiska. Uważa się, że fosfor powoduje silną eutrofizację wód. Z tego względu ważne

<sup>1</sup> Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska, ul. M. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, tel. 71 320 30 39, email: jozef.hoffmann@pwr.wroc.pl

jest ograniczenie emisji tego pierwiastka do środowiska [4]. Zarówno w paszach, jak i nawozach zawartość fosforu oznacza się w postaci P lub  $P_2O_5$ .

Metody analityczne pozwalają oznaczać fosfor w różnych jego formach, między innymi w formie przyswajalnej, rozpuszczalnej w wodzie oraz w formie całkowitej. Oznaczenia takie dają bardzo cenną informację na temat biologicznej wartości paszy. Wiedza taka pozwala określić jakość próbki oraz znaleźć dla niej odpowiednie zastosowanie.

### **Materiały i metody**

Przeprowadzone badania dotyczyły oceny jakości fosforanu jednowapniowego wytworzonego w warunkach laboratoryjnych według reakcji:



W ramach tych prac przygotowano 6 próbek fosforanu jednowapniowego otrzymanego poprzez ucieranie fosforanu dwuwapniowego z kwasem fosforowym. Użyto przemysłowego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego zatężonego do zawartości: 48%, 52%, 56%, 60%, 64%, 67% mas.  $P_2O_5$ .

W otrzymanych próbkach oznaczono zawartość fosforu rozpuszczalnego w wodzie oraz całkowitego. Oznaczenie fosforu rozpuszczalnego w wodzie w postaci  $P_2O_5$  wykonano zgodnie z Polską Normą PN-R-64803 i PN-ISO 6491 [5, 6].

#### *Fosforany przyswajalne w wodzie*

Do kolby o pojemności 500 cm<sup>3</sup> odważono 1 g fosforanu, dodano 400 cm<sup>3</sup> wody i wstawiono do aparatu rotacyjnego. Czas mieszania wynosił 0,5 h z prędkością 45 obr/min. Następnie dopełniono kolbę wodą do kreski i dobrze wymieszano zawartość. Po opadnięciu osadu roztwór przesączono przez suchy sącdek do suchego naczynia. Zawartość fosforu oznaczano w fazie wodnej.

#### *Fosforany całkowite*

Do zlewki o pojemności 400 cm<sup>3</sup> odważono 1 g próbki, następnie dodano 50 cm<sup>3</sup> mieszaniny kwasu azotowego i solnego w stosunku 3:1. Całość ogrzewano do temperatury wrzenia pod wyciągiem przez 0,5 h, po tym czasie dodano 100 cm<sup>3</sup> wody i ogrzewano 15 min od momentu wrzenia. Następnie mieszaninę ostudzono i przeniesiono ilościowo do kolby o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, całość dobrze wymieszano i przesączono przez sącdek, odrzucając ok. 50 cm<sup>3</sup> pierwszego przesączu, z reszty przesączu pobrano 1 cm<sup>3</sup> próbki do analizy.

#### *Fosforany przyswajalne w 0,4% HCl*

Do kolby o pojemności 500 cm<sup>3</sup> odważono 1 gram fosforanu, dodano 400 cm<sup>3</sup> roztworu 0,4% mas. HCl i wstawiono do aparatu rotacyjnego, w którym mieszano zawiesinę przez 0,5 h z prędkością 45 obr/min. Następnie dopełniono kolbę do kreski roztworem 0,4% mas. HCl i dobrze wymieszano zawartość. Po opadnięciu osadu roztwór przesączono przez suchy sącdek do suchego naczynia.

Do kolby o pojemności 100 cm<sup>3</sup> wprowadzono po 1 cm<sup>3</sup> roztworu otrzymanego w sposób powyżej opisany. Następnie uzupełniono wodą do objętości 25 cm<sup>3</sup> i dodano

20 cm<sup>3</sup> odczynnika metawanadomolibdenianowego. Roztwory pozostawiono na 15 min w temperaturze pokojowej, a następnie zmierzono absorbancje za pomocą spektrofotometru firmy JASCO przy długości fali  $\lambda = 430$  nm. Zawartość fosforu odczytano z wcześniej przygotowanej krzywej wzorcowej.

### Omówienie wyników badań

Wyniki zawartości różnych form fosforu (rozpuszczalnych w wodzie, w 0,4% mas. HCl oraz formy całkowitej) w zależności od stężenia kwasu fosforowego, z jakiego została otrzymana próbka, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1  
Zawartość różnych form fosforu w zależności od stężenia kwasu, z jakiego została wykonana próbka [% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]

Table 1  
Contents of the concentration of forms various forms of the phosphorus sample [%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mass]

Numer próbki	Wejściowe stężenie kwasu fosforowego	Zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> przyswajalnego w wodzie	Zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> rozpuszczalnego w 0,4% HCl	Zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> całkowitego
1	48% mas.	42,13% mas.	43,31% mas.	50,32% mas.
2	52% mas.	45,82% mas.	46,51% mas.	52,54% mas.
3	56% mas.	47,04% mas.	49,54% mas.	55,23% mas.
4	60% mas.	49,10% mas.	50,89% mas.	53,91% mas.
5	64% mas.	50,65% mas.	51,74% mas.	55,60% mas.
6	67% mas.	51,07% mas.	52,78% mas.	55,31% mas.

Polska Norma PN-R-64803 stanowi, iż zawartość fosforu całkowitego w fosforanie paszowym jednowapniowym nie powinna być mniejsza niż 50,41% mas. w przeliczeniu na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Warunek ten spełniają próbki 2-6, w próbce 1 zawartość fosforanów nie jest zgodna z normą. Natomiast zawartość fosforu rozpuszczalnego w 0,4% HCl w fosforanie paszowym jednowapniowym nie powinna być mniejsza niż 54,83% mas. w przeliczeniu na P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Warunek ten spełniają próbki 2-6, w próbce 1 zawartość fosforanów nie jest zgodna z normą.

### Podsumowanie

Wszystkie próbki mają dużą zawartość fosforanu rozpuszczalnego w wodzie oraz w 0,4% mas. HCl w stosunku do fosforanu całkowitego. Taki stosunek jest bardzo korzystny, oznacza to, że bardzo duża ilość fosforu w próbce występuje w formie przyswajalnej.

We wszystkich przypadkach zależność stężenia kwasu, z jakiego została wykonana próbka, od ilości P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w różnych formach jest w przybliżeniu funkcją liniową. Jest tak, ponieważ wraz ze wzrostem stężenia kwasu maleje wilgotność próbki.

Najkorzystniejszy stosunek fosforanu przyswajalnego do całkowitego wykazuje próbka wykonana z kwasu o największym stężeniu (67% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

Próbka nr 1 nie spełnia norm odnośnie do zawartości fosforu zarówno całkowitego, jak i rozpuszczalnego w 0,4% mas. HCl.

Próbki fosforanów paszowych wykonane z zatężonego ekstrakcyjnego kwasu fosforowego spełniają wymagania dotyczące fosforanów paszowych przy zastosowaniu kwasów o stężeniu powyżej 6% mas. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### Literatura

- [1] Jamroz D., Podkówka W. i Hahułowa J.: Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo. T. 3. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001.
- [2] Schroeder J.: Technologia związków fosforowych. PWN, Warszawa 1955.
- [3] Hoffmann J., Hoffmann K. i Borowiec M.: Przem. Chem., 2009, **88**(4), 380-384.
- [4] Jamroz D.: Żywnienie zwierząt i paszoznawstwo, T. 1. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001.
- [5] Pasze - Fosforany paszowe PN-R-64803.
- [6] Pasze - Oznaczenie zawartości fosforu - Metoda spektrometryczną PN-ISO 6491.

### **INFLUENCE OF CONCENTRATION OF PHOSPHORIC ACID USED FOR MONOCALCIUM PHOSPHATE PRODUCTION ON CONTENTS OF DIFFERENT FORMS OF PHOSPHORUS**

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers, Chemistry Faculty, Wrocław University of Technology

**Abstract:** Results of qualitative analysis of the fodder monocalcium phosphate obtained from the concentrated phosphoric acid were presented. On account of biological significance in animal feeding the content of phosphorus which is essential for every living organism and its proper functioning was investigated in obtained samples. The aim of conducted research was to determine different forms of the phosphorus in the monocalcium phosphate and depict the relation between contents of phosphorus in the fodder phosphate and concentration of the industrial phosphoric acid used for its production. Furthermore it was evaluated whether the product meets the requirements of the Polish Standard PN-R-64803 regarding contents of different forms of the phosphorus.

**Keywords:** concentrated phosphoric acid, fodder phosphate, monocalcium phosphate, fodder additive