

# 饲用二甲酸钾的研究进展

■ 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系 / 詹国武 林文爽 孙道华\*

抗生素自 20 世纪 50 年代应用于养殖业以来,极大地促进了养殖业生产的快速发展。但抗生素的长期使用,往往会引发动物体内产生耐药菌株,并导致药物残留。因此,抗生素促生长剂的使用逐渐受到限制甚至禁止,欧盟已于 2006 年 1 月全面禁止在饲料中使用抗生素促生长剂。二甲酸钾是欧盟批准使用的第一种用于替代抗生素促生长剂的饲料添加剂。二甲酸钾由于其具有优良的抑菌促长性,且具有很好的安全性,成为理想的替代抗生素促生长剂的绿色饲料添加剂。此文系统介绍了饲用二甲酸钾的研究进展,并对其中存在的主要问题及发展前景进行了简要的评述。

## 1 二甲酸钾简介

二甲酸钾是一种有机酸盐 (potassium diformate, k-diformate, 简称 KDF),它是由一分子甲酸和一分子甲酸钾通过氢键缔合的二聚体。其分子式为  $\text{HCOOH} \cdot \text{HCOOK}$ , 分子量为 130.14, 熔点为 108.6℃。纯净的二甲酸钾呈白色结晶(或结晶性粉末)。二甲酸钾易溶于水,吸湿性极强,无味,其在酸性条件下很稳定,而在中性或偏碱性的条件下即分解为甲酸与甲酸钾。

## 2 饲用二甲酸钾的功能特性

二甲酸钾的合成早在 20 世纪早期就已见报道,但将其用作饲料添加剂却起步较晚,源自 20 世纪 90 年代中期。近年来,较多研究表明有机酸类饲料添加剂对动物具有抗菌促长作用,但由于其具有气味刺鼻、适口性差、腐蚀性强、使用不方便等缺点,限制了其在饲料中的使用。相比之下,二甲酸钾是一种酸性甲酸盐,不仅具有甲酸的抗菌促长性而且具有独特的适口性、安全性、易于加工等优点。二甲酸钾用作饲料添加剂具有下列几种特性。

### 2.1 降低肠道 pH 值

动物进食二甲酸钾后,由于胃液呈酸性,故二甲酸

钾通过胃时不被分解,可以安全到达肠道。二甲酸钾发生作用的场所主要在肠道,在肠道碱性条件下二甲酸钾即发生解离,分解为甲酸和甲酸钾,释放出  $\text{H}^+$ ,降低肠道的 pH 值。Mroz 等人报道在日粮中添加 0.9% 或 1.8% 二甲酸钾可以显著降低猪的十二指肠食糜的 pH 值。黄小春等人报道在日粮中添加 4.5g/kg 二甲酸钾,显著降低了肉仔鸡空肠和盲肠段食糜的 pH 值,但其研究表明二甲酸钾也能同时降低肉仔鸡肌胃内容物的 pH 值。二甲酸钾降低肠道 pH 值,不但可以提高酶原激活率,提高消化酶的活性,而且可以抑制细菌的繁殖,如抑制大肠杆菌、沙门氏杆菌等有害菌的生长。

### 2.2 抑菌和杀菌作用

二甲酸钾在肠道内解离时,解离出来的甲酸与甲酸钾盐均具有抗菌作用。其中甲酸分子能穿过细菌细胞壁进入细胞内,甲酸一旦进入细胞,即降低细胞内 pH 值,能抑制细胞内酶的活性,破坏细菌营养转运系统,使细菌不能繁殖,导致细菌死亡。甲酸根离子在细菌细胞壁外能分解细菌细胞壁蛋白质,同样起到杀菌作用。Canibe 等人报道,二甲酸钾能降低猪的小肠末端、盲肠、大肠中部食糜中总厌氧菌和乳酸杆菌的数量。黄小春等人报道在日粮中添加 4.5g/kg 二甲酸钾显著降低了肉仔鸡盲肠乳酸杆菌和大肠杆菌的数量。

### 2.3 提高养分消化率

pH 值的降低有利于蛋白酶原和蛋白酶的分泌,提高蛋白酶的活性,从而促进动物对日粮营养的吸收,减少了矿物质元素氮和磷的排泄量。Roth 和 Windisch 报道在仔猪日粮中添加 1.8% 二甲酸钾使仔猪粪尿中氮的排泄量降低 10%,氮的存留量增加 7%。Mroz 等人报道在生长育肥猪日粮中添加 1% 二甲酸钾,使生长育肥猪对粗蛋白质的利用率提高 4.34%,磷的利用率提高 1.75%,赖氨酸的利用率提高 2.8%。

### 2.4 影响胴体品质

M. Overland 等人报道在生长肥育猪日粮中添加 0.6% 或 1.2% 的二甲酸钾，不但可以提高猪颈部、腰部、腿部的瘦肉率，降低猪胴体的脂肪率，而且可以减少 PSE 肉（一种劣质肉，其主要特征是猪屠宰后肌肉颜色苍白，质地松弛、无弹性）的发生率，提高猪的胴体品质。

### 3 饲用二甲酸钾的应用效果

#### 3.1 对猪的应用效果

众多研究表明二甲酸钾在猪饲料中的应用能起到抗生素的作用，如提高仔猪平均日增重、饲料转化率，降低仔猪腹泻率、死亡率等。同时这种促生长作用在生长肥育猪中也很明显。

国外对此方面的研究较多。Roth 和 Kirchgessne 报道在断奶猪饲料中添加二甲酸钾对断奶猪的日增重和采食量均具有提高作用，同时改善了饲料报酬。Daza 等人报道在日粮中添加 1.2% 二甲酸钾使得猪的生长速度和饲料转化率分别提高 8.6% 和 7.3%，仔猪的腹泻头数减少 60%，与添加卑霉素组没有显著差异。

近年来国内对此方面的研究也日益增多。张若寒报道在仔猪饲料中添加二甲酸钾能促进仔猪生长，其研究发现：前期添加二甲酸钾的效果同时表现在促进生长和改善饲料报酬，而后期添加二甲酸钾的效果只在于促进生长。王文杰等人报道在 30kg ~ 60kg 仔猪日粮中添加 1.2% 二甲酸钾，与抗生素相比其日增重提高 7.42%，采食量提高 6.13%。杨禄良等人报道在使用抗生素的断奶仔猪日粮中添加 1% 二甲酸钾可以进一步提高仔猪的生产性能，其研究发现：添加 1% 二甲酸钾的仔猪生产性能与添加 4% 血浆蛋白类似，且优于添加 2% 柠檬酸；添加 1% 二甲酸钾的仔猪在腹泻方面与添加 4% 血浆蛋白和 2% 柠檬酸类似。

#### 3.2 对家禽的应用效果

饲用二甲酸钾对家禽的应用效果的研究目前较多在肉仔鸡，而对其它家禽的研究报道较少见。Selle 等人在肉仔鸡日粮中添加二甲酸钾，发现二甲酸钾能显著增加肉仔鸡的采食量，提高日粮的表现消化率，同时肉仔鸡的日增重也呈上升的趋势。黄小春等人报道在日粮

中添加 4.5g/kg 二甲酸钾可以显著促进前期肉仔鸡的生长，而且显著提高饲料转化率，达到与黄霉素相似的效果。

二甲酸钾对肉仔鸡的影响显示了较好的抗菌促生长效果。但是其作用机制、适宜添加量等方面的问题目前仍不太清楚，有待于进一步研究。

#### 3.3 对水产动物的应用效果

二甲酸钾在水产动物方面的应用效果报道较少。有研究发现二甲酸钾能明显改善虾的生长，提高虾的存活率。何凤旭等人对南美白对虾的研究表明在虾料中添加 0.8% 二甲酸钾对虾的生长具有较好促进效果，但是随着二甲酸钾添加量增至 1.5% 时，日增重和存活率较 0.8% 水平组下降显著。这可能是因为虾体内吸收了过多的二甲酸钾，过多的二甲酸钾不利于虾的生长。

#### 3.4 其它方面的应用效果

此外，由于二甲酸钾可以有效抑制真菌类微生物的繁殖、生长，Hoyvik 等人报道以二甲酸钾为主要成分制备的木材浸渍剂，能够有效防止真菌对木材纤维素与木质素分子的分解与降解，对木材起保护作用，而且不会对环境造成任何严重影响。但是二甲酸钾在食品、粮食及饲料中作为防霉剂、防腐剂使用的报道还很少见，由于其具有强抗菌性及高安全性，二甲酸钾作为防霉、防腐剂有着重要的研究价值。



## 4 二甲酸钾的合成方法

目前二甲酸钾的合成方法主要有甲酸-甲酸钾法、甲酸-碳酸钾/氢氧化钾法、甲酸-氧化钾法以及甲酸甲酯-碳酸钾/氢氧化钾法。各种合成路线的简要技术经济分析如下所示：

#### 4.1 甲酸-甲酸钾法

此方法以甲酸和甲酸钾为原料，反应式为： $HCOOH + HCOOK \rightarrow KDF$ 。该方法的特点是过程为原子经济反应，工艺简单，反应一步进行，操作方便，基本无“三废”排放。早在 1921 年德国就有介绍以甲酸和甲酸钾为原料制备二甲酸钾。发明专利 U S6137005 介绍了怎样使用该方法制备二甲酸钾。尽管此方法可获得较高收率的双二甲酸钾，但是该方法中使用的原料甲酸钾的价格较高，

故难以进行工业化生产。

#### 4.2 甲酸—碳酸钾 / 氢氧化钾法

此方法以甲酸和碳酸钾或氢氧化钾为原料，反应式为： $4\text{HCOOH} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{KDF} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$  或为： $2\text{HCOOH} + \text{KOH} \rightarrow \text{KDF} + \text{H}_2\text{O}$ 。该方法以水为溶剂或者不使用溶剂一步合成二甲酸钾。石波等人采用无溶剂法进行了实验，考察了反应时间、反应温度及物料比对产品收率的影响，其研究表明该方法工艺简单，产品纯度高，但产品收率较低。专利 CN1428325 介绍了用甲酸同固体碳酸钾或氢氧化钾在捏合反应器内直接反应制备二甲酸钾的工艺，但同样存在产品收率低的问题，最高收率不超过 50%。专利 CN1704394 同样采用此方法，过程以水为溶剂，反应条件温和，易于控制，对反应设备要求低，反应过程中真空浓缩、结晶后的母液循环使用，最终收率大于 94%，产品纯度高达 97% 以上，降低了生产成本。

#### 4.3 甲酸—氧化钾法

此方法以甲酸与氧化钾为原料，反应式为： $4\text{HCOOH} + \text{K}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KDF} + \text{H}_2\text{O}$ 。该方法的优点是无溶剂法合成，工艺简单，用水量少，减少了设备投资及能耗，专利 CN1844074 介绍了该工艺。但同甲酸—甲酸钾法相似，该方法使用的原料氧化钾的价格较高。

#### 4.4 甲酸甲酯—碳酸钾 / 氢氧化钾法

此方法实际上是用甲酸的上游产品甲酸甲酯替代甲酸，是二甲酸钾的制备工艺与甲酸工业的结合。早在 20 世纪 80 年代，德国 BASF 公司就开发了甲醇羰基化制备甲酸甲酯，再由甲酸甲酯水解制备甲酸的生产工艺并实现了工业化。BASF 的 Slany 等人开发了该工艺生产二甲酸钾，并申请了专利 US6906222。该方法中甲酸甲酯的水解反应及其产生的甲酸与碳酸钾 / 氢氧化钾的反应是同时进行，反应产物经过蒸馏分离出甲醇，再经结晶沉淀、离心分离、干燥后得到产品，过程中蒸馏得到的甲醇经过羰基化后继续参与水解反应，母液经离心后循环使用。该方法结合了甲酸的工业制备工艺，原料廉价，适用于工业化生产，目前 BASF 公司采用该方法已实现了二甲酸钾生产的工业化。

### 5 二甲酸钾的分析检测方法

二甲酸钾这种新型饲料添加剂产品新颖，目前农业部尚未制定二甲酸钾产品的质量标准。报道提出二甲酸钾质量标准的只有 Norsk Hydro ASA 公司，其生产的

二甲酸钾产品标准见《Formi Product data》(如表 1 所示)。目前报道使用较多且较可靠的二甲酸钾的检测方法有：

#### 5.1 直接测量法

二甲酸钾中的甲酸含量可根据 GB/T2093-93 测定。含水量可采用减重法测定，即将样品加热至  $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  以脱去样品中的甲酸和水分，由样品量减去残余量再减去甲酸量即为含水量。

#### 5.2 元素分析法

采用燃烧法测定样品中 C 元素的含量，Vario EL III 法测定样品中 H 元素的含量，火焰光度法测定样品中 K 元素的含量。理论上 C 元素的含量为 18.46%；H 元素的含量为 2.31%；K 元素的含量为 30.05%。

#### 5.3 红外分析法

在红外分析测定仪上可以测定二甲酸钾样品的红外吸收光谱。石波等人报道据二甲酸钾样品的红外谱图可分析出二甲酸钾的分子结构式。

#### 5.4 熔点测定法

在显微熔点测定仪上可以测定二甲酸钾样品的熔点，或根据 GB/T617-2006 也可测得二甲酸钾的熔点。James Kendall 和 Howard Adler 早在 1921 年测得二甲酸钾的熔点为  $108.6^\circ\text{C}$ 。

#### 5.5 反相高效液相色谱法

流动相为 7% 甲醇 -  $0.2\text{mol/L KH}_2\text{PO}_4$  ( $\text{pH}=2.8$ ) 的缓冲溶液，检测波长为 215nm。石波等人据此得到二甲酸钾的 HPLC 图谱，运用峰高外标定量法计算可得样品二甲酸钾的纯度。

表 1 二甲酸钾产品质量标准

产品数据	
二甲酸钾含量	96.5%
二氧化硅含量	0.5%
植物性脂肪含量	2.5%
干燥损失量	0.5%
散装密度	$900\text{kg/m}^3 \sim 1000\text{kg/m}^3$
粒径 < 75mm	< 1.0%
粒径 < 425mm	10% ~ 70%
粒径 < 3150mm	100%
pH 值 (水中溶解度 60%)	4.3 ~ 4.4
营养数据	
甲酸当量	67.0%
钾元素量	28.8%
灰份含量	29.3%
提供的代谢能 (估算)	4.53MJ/kg

## 6 目前存在的主要问题

### 6.1 应用方面

目前对二甲酸钾应用效果的研究主要集中在猪上，而对其它动物的应用效果研究较少，二甲酸钾的应用范围有待进一步拓宽。二甲酸钾在实际应用中，其使用效果的影响因素（如添加量、复配等）与其它养分的相互作用关系（如与养分高 Cu 的相互作用）等仍不清楚，尚待进一步研究。

### 6.2 合成方面


目前二甲酸钾的各种生产工艺均存在一定的不足，或者原料价格较高，或者能耗大，设备投资高，收率低，导致了生产成本较高。因此，如何改良合成工艺，降低生产成本是二甲酸钾研究中一个亟待解决的问题。笔者认为甲酸-氢氧化钾法由于其工艺过程的绿色性，具有较大的优势；甲酸甲酯-氢氧化钾法由于其与甲酸的工

业生产工艺结合，采用较廉价的原料使其具有很好的工业化前景，但国内在此方面的研究仍处于空白。

### 6.3 加工、贮存方面

饲料加工工艺对添加剂的稳定性要求较高，二甲酸钾遇高温会分解，其能否耐受饲料加工过程中的高温是影响其实际应用的关键因素；同时二甲酸钾极易吸潮，不易贮存，因此贮存因素也较大地影响二甲酸钾的实际应用。对此方面展开研究可促进二甲酸钾在饲料工业中的普遍推广。

## 7 小结与展望

抗生素类饲料添加剂的限用或禁用是一种趋势。二甲酸钾作为一种高效、多功能的新型饲料添加剂，体现出良好的功能特性。随着对其合成及应用的更进一步的研究，二甲酸钾必将具有更广阔的应用前景。 (参考文献略)

All for lives. **Aegis**

# 誠邀精英

## 全国经销商及区域销售经理

“自主创新，开发绿色新型饲料添加剂，生产绿色安全动物产品”是我们的宗旨，我们致力于为动物生产服务，帮助预混料厂、饲料生产商和集约化养殖企业提高他们的技术和生产水平，使其更具竞争力。我们的主导产品Aegis系列溶菌酶是第二代溶菌酶，依据各种动物的生理结构及特征，结合我们对溶菌酶的多年研究结果研究开发出来的新一代产品。保护人和动物的生命健康将是我们始终的责任，通过团队的努力，我们已经确立了在本行业领域的领先优势地位。

公司于国内率先推出的溶菌酶系列产品具有自主知识产权，已获得国家科技部创新基金立项。Aegis溶菌酶追求更稳定的品质，更高的性价比！



溶康™



溶克™



溶净™



溶泰™

联系电话：0571-85622437  
 电子邮箱：market@aegisbio.com  
 详情请登陆：www.aegisbio.com  
 杭州康源饲料科技有限公司  
 杭州伊杰斯生物科技有限公司