VALEUR COMPARÉE DES PHOSPHATES MINÉRAUX COMME SOURCES DE PHOSPHORE POUR LES ANIMAUX

L. GUEGUEN

*Service de Biochimie et de Nutrition,
Centre national de Recherches zootechniques, Jouy-en-Josas (Seine et Oise).*

SOMMAIRE

L'utilisation du phosphore d'un phosphate peut varier en fonction de divers facteurs propres à l'animal, au mode d'alimentation et au produit lui-même. Il est donc difficile d'apprécier, même par un choix convenable de critères, la valeur nutritionnelle d'un phosphate.

Cette mise au point rassemble les principaux résultats concernant la valeur comparée des phosphates minéraux comme sources de phosphore pour les animaux. Les nombreuses contradictions apparentes peuvent souvent s'expliquer par les différences entre les moyens et les méthodes mis en œuvre pour apprécier la valeur du produit.

Toutefois, il existe manifestement entre phosphates des différences qui ne peuvent être attribuées qu'à la nature même du produit : finesse des particules, forme chimique et degré de polymérisation, forme cristalline, traitement subi avant l'emploi et autres constituants du phosphate. Le cas des phosphates contenant une grande quantité de fer et d'aluminium a été particulièrement étudié.

Il est également possible d'évaluer approximativement l'efficacité biologique d'un phosphate par des méthodes *in vitro*.

Si les orthophosphates purs, sources classiques de phosphore, sont toujours bien utilisés par tous les animaux, en revanche l'efficacité des phosphates naturels bruts ou défluorés est très variable tandis que les phosphates aluminos-ferriques sont en général les plus mal utilisés, en particulier par les monogastriques.

Parmi les problèmes que pose l'alimentation minérale des animaux, celui de l'apport du phosphore est en général le plus aigu, non seulement parce que les rations de base sont souvent insuffisamment pourvues en phosphore et que les carences ont des conséquences graves, mais aussi, parce que le coût du complément phosphaté est très variable et en général assez élevé.

Le besoin impérieux de réduire le prix de revient du complément phosphaté a conduit à la multiplicité actuelle des phosphates du commerce. Cette grande variété permet en particulier de choisir des phosphates pauvres en calcium, ce qui peut être utile dans le cas des ruminants recevant des rations à base de légumineuses (excédentaires en calcium).

Il est bien connu que le phosphore d'origine minérale est aussi bien, et même parfois mieux utilisé par les animaux que le phosphore provenant des aliments naturels (ceci est particulièrement vrai pour les monogastriques qui utilisent mal le phosphore phytique des céréales).

Cependant, la hiérarchie qui existe probablement dans les efficacités biologiques des différentes sources minérales de phosphore est mal connue et, bien que ces comparaisons aient fait l'objet d'innombrables travaux, il existe encore dans ce domaine de nombreuses contradictions, sinon des inconnues.

I. — LES MÉCANISMES DE L'UTILISATION DU PHOSPHORE PAR L'ORGANISME

Sans entrer dans le détail des processus du métabolisme du phosphore, il importe de rappeler brièvement ses principales étapes et de définir la terminologie adoptée pour apprécier le degré d'utilisation du phosphore par l'animal.

La digestibilité apparente, ou coefficient d'utilisation digestive apparent, est la différence entre la quantité de P ingérée et la quantité totale de P excrétée par les fèces. Cette différence est rapportée à 100 parties de P ingéré et mesure l'absorption relative apparente.

$$\text{C. U. D. apparent} = \frac{\text{P ingéré} - \text{P fécal}}{\text{P ingéré}} \times 100$$

Le coefficient de rétention apparent, particulièrement employé chez les animaux en croissance, est la différence (rapportée à 100 parties de P ingéré), entre la quantité de P ingérée et la quantité totale de P excrétée (fèces + urine).

$$\text{C. R. apparent} = \frac{\text{P ingéré} - (\text{P fécal} + \text{P urinaire})}{\text{P ingéré}} \times 100$$

Notons dès à présent que chez les ruminants adultes l'excrétion urinaire de P est en général négligeable et le coefficient de rétention est donc du même ordre que la digestibilité apparente ; toutefois, chez les femelles laitières, l'excrétion urinaire de P peut atteindre 10 à 15 p. 100 de l'excrétion totale durant les premières semaines de lactation (BROCHART, 1961).

Le bilan est la différence entre la quantité de P ingérée et la quantité totale de P perdue par l'organisme (fèces, urine, lait). C'est pourquoi cette expression est le plus souvent utilisée dans le cas des femelles laitières, car le phosphore préalablement retenu pour la formation du lait constitue cependant une perte pour l'organisme.

Le phosphore absorbé par la paroi intestinale se répartit en plusieurs fractions : P retenu (fixation osseuse en particulier), P excrété dans l'urine, éventuellement P sécrété dans le lait et enfin P réexcrété dans le tractus digestif et se retrouvant donc dans les fèces au même titre que le P non digéré provenant directement de l'aliment. Cette fraction du P des fèces (provenant en majeure partie des échanges effectués au niveau de l'os), déjà utilisée à une fin métabolique, est appelée P endogène fécal et ne peut être appréciée avec certitude que par l'emploi des isotopes radioactifs. Connaissant la partie d'origine endogène du P fécal il est possible de déterminer la digestibilité vraie ou coefficient d'utilisation digestive réel du P ingéré.

$$\text{C. U. D. réel} = \frac{\text{P ingéré} - (\text{P fécal} - \text{P endogène})}{\text{P ingéré}} \times 100$$

De même, en tenant compte du phosphore endogène fécal (dont la majeure partie provient des échanges au niveau de l'os) on obtient la rétention réelle du phosphore alimentaire.

Pour interpréter les résultats obtenus à l'aide des méthodes de bilans, il faut admettre l'hypothèse, d'ailleurs discutable, de la dissociation des métabolismes exogène et endogène du phosphore. Ainsi, on peut analyser les variations de l'utilisation du P de la ration par l'étude de plusieurs séries de facteurs bien distincts (ne pouvant être dissociés expérimentalement avec certitude que par l'emploi de composés marqués par ^{32}P) agissant soit sur l'absorption (surtout la solubilité dans les conditions de l'intestin), soit sur la réexcrétion, ou soit encore sur la mobilisation des réserves osseuses.

II. — LES DIFFICULTÉS D'ÉVALUATION DE L'EFFICACITÉ BIOLOGIQUE DES PHOSPHATES

La mesure des différences entre les efficacités biologiques de plusieurs phosphates est une opération très délicate. Ceci est dû, d'une part à la multiplicité des facteurs susceptibles d'influer sur l'utilisation physiologique du phosphore, et d'autre part au choix des méthodes et critères d'évaluation.

1° *Les facteurs agissant sur l'utilisation du phosphore par les animaux.*

Facteurs propres à l'animal.

Les besoins de l'animal, déterminés par son état physiologique (croissance, gestation, lactation, entretien) et son âge, influent bien entendu sur l'utilisation du P alimentaire. C'est pourquoi le phosphore d'une même ration est bien mieux retenu par un jeune animal en pleine croissance par exemple que par un animal adulte à l'état d'entretien.

L'état des réserves osseuses, qui traduit le passé nutritionnel de l'animal, influe également sur ses besoins en phosphore. Ainsi, un état de déplétion préalable de l'animal favorise l'utilisation du phosphore de la ration ; l'état des réserves osseuses agirait surtout, selon HANSARD et al (1954), sur la rétention du phosphore absorbé et non pas sur l'absorption intestinale.

Il existe en outre, comme nous le verrons plus loin, des différences considérables entre espèces, et en particulier entre ruminants et monogastriques, pour ce qui concerne le métabolisme des éléments minéraux. Il n'est donc pas possible de généraliser les résultats obtenus sur une espèce.

Enfin, les difficultés de comparaison des efficacités biologiques du phosphore de plusieurs sources sont encore accrues par la variabilité des capacités individuelles d'assimilation.

Facteurs liés à la composition de la ration.

Tout d'abord, l'utilisation du phosphore de la ration varie en sens inverse de la quantité totale de phosphore ingérée. L'adaptation à des niveaux d'ingestion variable, bien étudiée dans le cas du calcium, où le rôle homéostatique de l'intestin

a été démontré par HARRISON (1959), semble plus complexe dans le cas du phosphore : des variations de l'ingestion entraîneraient simultanément des modifications de l'absorption intestinale, de l'excrétion urinaire et de l'excrétion endogène fécale.

D'autre part, pour apprécier l'utilisation du phosphore apporté par le complément, il est souvent difficile de faire abstraction du phosphore apporté par la ration de base ; c'est pourquoi les valeurs trouvées pour l'efficacité d'un phosphate comme source de P dépendent de la proportion de P apportée par la ration de base dans l'expérience.

Les autres constituants de la ration peuvent influencer considérablement sur l'utilisation de P. Ainsi la vitamine D agirait de façon indirecte (action primaire sur l'absorption intestinale du calcium) sur l'absorption de P et agirait en outre directement sur la fixation osseuse et l'excrétion urinaire de P (WASSERMAN et al. 1960). Quant au déséquilibre phospho-calcique de la ration, il semble que son effet néfaste ait souvent été exagéré. Ainsi, dans le cas des ruminants, le rapport Ca/P peut varier entre 1 et 6 sans que le métabolisme de P soit perturbé (DOWE et al. 1957) et sans qu'il y ait apparition de troubles de fertilité (LITTLEJOHN et al. 1960) à condition que l'apport de P soit conforme aux besoins. LUEKER et al. (1961) utilisant la méthode de dilution isotopique pour Ca et P sur des agneaux en croissance, ont bien montré qu'une variation du rapport Ca/P entre 0,8 et 6 n'avait aucune influence propre sur l'absorption de ces deux éléments. Même chez les monogastriques, des travaux récents sur rats (HARRIS 1959, CAUSERET et al. 1958) conduisent à diminuer l'importance attribuée à un rapport Ca/P trop élevé et à un excès de Ca dans la ration, si l'apport de P est suffisant. En revanche, un rapport Ca/P trop faible peut nuire à l'utilisation du phosphore dans la mesure où l'apport de calcium est insuffisant et ne permet pas la fixation maximum de phosphore (les fixations osseuses de Ca et P s'effectuent simultanément et dans un rapport voisin de 2). Ceci expliquerait les différences enregistrées sur porcs par COMBS et al. (1960) pour des rapports Ca/P variant de 0,9 à 2. Il est également bien connu que la présence de vitamine D est nécessaire pour l'adaptation à un déséquilibre phospho-calcique de la ration.

Enfin, tous les facteurs susceptibles de modifier la vitesse du transit dans le tractus digestif (teneur en eau, teneur en cellulose...) doivent jouer un rôle important dans l'absorption de P.

Facteurs propres au phosphate.

En réalisant des conditions identiques d'utilisation, compte tenu des facteurs de variation énumérés ci-dessus, il existe cependant des différences entre les sources de P. Ces différences, parfois importantes, ne peuvent être attribuées qu'à la nature même du produit, et nous nous proposons de les étudier dans la discussion des résultats.

2° Moyens d'évaluation du coefficient d'utilisation du phosphore des phosphates.

Les divergences qui existent entre les résultats des nombreux travaux concernant l'efficacité biologique des phosphates sont en général dues aux différences entre les méthodes et les critères utilisés.

Méthodes utilisées pour la comparaison des phosphates.

La plupart des essais de classification des phosphates ont été effectués d'après des expériences *in vivo*, où l'on a comparé les résultats obtenus sur plusieurs animaux recevant divers compléments. Toutefois, certaines classifications résultent de comparaisons *in vitro*, par exemple par la technique du rumen artificiel (ANDERSON et al. 1956) ou plus simplement par des différences de solubilité dans des solvants appropriés (HILL et al 1945, ELLIS et al. 1945, CABELL et al. 1950).

Dans les expériences sur animaux, les résultats obtenus diffèrent en général suivant les techniques utilisées. Ainsi, les animaux présentant de gros besoins, soit à cause de leur état physiologique (lactation, croissance), soit à la suite d'une déplétion préalable, constituent le meilleur matériel pour les comparaisons entre les efficacités biologiques de plusieurs phosphates. D'autre part, le coefficient d'utilisation du P du complément varie suivant la proportion du P fourni par la ration de base dans le P total ingéré. Ainsi, les expériences utilisant des régimes semi-purifiés, dont la ration de base est très pauvre en P, fournissent des différences plus fortes entre compléments. De plus, lorsque la ration de base fournit une quantité de P trop proche des besoins minima de l'animal, l'appréciation de la valeur du complément est nécessairement fautive.

Enfin, il est difficile de comparer des expériences utilisant des phosphates de même nature et apparemment identiques ; selon leur origine ou leur traitement ils peuvent en effet être très différents : c'est le cas des phosphates défluorés en particulier.

Critères d'appréciation de l'utilisation du phosphore.

Les principaux critères utilisés dans les travaux sur l'utilisation des phosphates sont les suivants : la vitesse de croissance, l'efficacité alimentaire, la teneur en P du sérum, les teneurs en cendres et en P du fémur ou du tibia, le poids du tibia sec dégraissé rapporté au poids du corps, l'examen radiographique et l'étude de la résistance de certains os (fémur ou os de la mâchoire), et enfin, la méthode des bilans. Par cette dernière méthode on peut obtenir, soit seulement la rétention nette et l'absorption apparente, soit également l'excrétion fécale endogène de P et l'absorption vraie (au moyen de techniques utilisant les isotopes radioactifs).

Comme nous le verrons plus loin, les résultats et leur interprétation varient suivant le groupe de critères choisis. D'autre part, certains critères n'ont qu'une valeur limitée : ainsi le taux du P sérique ne peut être un reflet valable de l'utilisation nette du phosphore, celui-ci pouvant dans certains cas être absorbé, puis être réexcrété et non retenu (AMMERMAN et al. 1957).

III. — RÉSULTATS

Il est très difficile de rassembler et de comparer des résultats obtenus sur des produits si variés et par des méthodes souvent différentes. C'est pourquoi nous diviserons d'abord les travaux en quatre séries suivant les espèces ou groupes d'espèces étudiés : les rats, les volailles, les porcs et les ruminants. D'autre part, dans un but de simplification, nous essayerons d'apprécier et de classer approximativement les

TABLEAU I
Travaux sur rats.

Produits	Valeur	Observations	Auteurs
Phosphates solubles : monopotassique, disodique, ammoniacaux, phosphates d'urée.	TB		CABELL et al., 1950.
Phosphate tricalcique (α et β) et farine d'os.	B TB à B		REINACH et al., 1952. ELLIS et al., 1945.
Pyrophosphate acide de sodium.	TB TB		ELLIS et al., 1945. CABELL et al., 1950.
Tripolyphosphate sodique, pyrophosphate tétrasodique.	TB		CABELL et al., 1950.
γ pyrophosphate.	AB		ELLIS et al., 1945.
β pyrophosphate.	P		ELLIS et al., 1945.
Métaphosphate insoluble.	P P M		ELLIS et al., 1945. CABELL et al., 1950. FRASER et al., 1943.
Métaphosphate vitreux.	TB	Soluble dans l'eau.	CABELL et al., 1950.
Métapolyphosphate de K.	M	41 à 56 % absorbé mais peu retenu.	LANG et al., 1955.
Hexamétaphosphate de Na.	M	34 à 63 % absorbé et 9,7 % retenu dans les tissus.	LANG et al., 1955.
	B	Aussi bien que le bipotassique. Rétention de 38 à 43 %.	DYMSZA et al., 1959.
Phosphates naturels de Rhénanie.	AB à P	Suivant la teneur en F.	CABELL et al., 1950.
Phosphate de roche fondu.	TB		FRASER et al., 1943.
Phosphates de roche défluorés.	TB B à M	Suivant le traitement de défluoration.	ELLIS et al., 1945. BARRENTINE et al., 1944.
Phosphates défluorés « Électrofos ».	M	Avec des doses doubles donne des résultats proches de ceux obtenus par le phosphate bicalcique.	REINACH et al., 1950.
Superphosphates défluorés.	B à M		CABELL et al., 1950.
Superphosphates défluorés à 1 010°C.	B		ELLIS et al., 1945.
Superphosphates défluorés à 300°C.	AB à M		ELLIS et al., 1945.
Superphosphates défluorés à 600 et 760°C.	P		ELLIS et al., 1945.
Scories.	B à AB		ELLIS et al., 1945.
« Ferro-phosphore » (résidu de four électrique soluble dans HCl à 0,4%).	P	Après addition de craie donne de très bons résultats.	WILLIAMS et al., 1949.
Phosphates de roches naturels alumino-ferriques.	P		ELLIS et al., 1945.
	M		REINACH et al., 1958 a.

TABLEAU 2

Travaux sur les volailles.

Produits	Valeur	Observations	Auteurs
Phosphate tricalcique (α ou β).	AB TB TB AB à M AB AB	Inférieur à la poudre d'os. Comme la poudre d'os. La différence avec le phosphate bicalcique diminue pour un haut niveau de P.	MOTZOK et al., 1956. SINGSEN et al., 1946. GILLIS et al., 1954. WILCOX et al., 1955. WILCOX et al., 1954. CREECH, 1956.
Phosphate monocalcique.	TB TB		WILCOX et al., 1954. WILCOX et al., 1955.
Phosphate monopotassique.	TB		EDWARDS et al., 1958.
Phosphate monosodique.	TB	Comme la poudre d'os.	SINGSEN et al., 1946.
Phosphate bicalcique anhydre.	M	Solubilité bien inférieure à celle de la forme cristalline.	EDWARDS et al., 1958.
Phosphates bicalciques.	AB à TB	Différences non expliquées entre sources.	WILCOX et al., 1955.
Poudre d'os.	B AB B TB		MILLER et al., 1953. WILCOX et al., 1954. SINGSEN et al., 1946. MOTZOK et al., 1956.
β pyrophosphate.	P P	Essais avec régimes très purifiés.	GILLIS et al., 1954. BIRD et al., 1945.
Métaphosphate cristallisé.	P M M		GILLIS et al., 1954. McCONNELL et al., 1954. MATTERSON et al., 1945.
Métaphosphate vitreux (amorphe).	AB AB	Comme le phosphate tricalcique, mais résultat obtenu avec ration de base riche en P.	BIRD et al., 1943. BIRD et al., 1945.
Phosphate de roche brut.	M AB à M M M B	Après l'âge de huit semaines les résultats sont AB. Expliquent les bons résultats obtenus par la richesse en oligo-éléments.	GERRY et al., 1947. GILLIS et al., 1954. McCONNELL et al., 1944. WILCOX et al., 1954. MATTERSON et al., 1945.
Phosphate de roche fondu.	TB B		McCONNELL et al., 1944. MATTERSON et al., 1945.
Superphosphate.	AB	Assez riche en F.	GERRY et al., 1947.
Scories.	AB		BIRD et al., 1945.

TABLEAU 2 (suite)

Produits	Valeur	Observations	Auteurs
Phosphate naturel (de Curaçao).	B AB M B		GILLIS et al., 1954. AMMERMAN, 1956. EDWARDS et al., 1958. MILLER et al., 1953.
Phosphate argileux colloïdal.	M		MILLER et al., 1953.
	M	Montrent que la mauvaise utilisation de P n'est pas due à la présence de Al et Fe, ni au fluor.	MOTZOK et al., 1956.
	M		JOHNSON et al., 1953.
	M à AB		WILCOX et al., 1955.
	M	Le fluor n'est pas en cause. Malgré sa richesse en F.	GRAU et al., 1953.
	AB M M M		GERRY et al., 1947. GILLIS et al., 1954. AMMERMAN, 1956. WILCOX et al., 1954.
Mélange de phosphate colloïdal et de phosphate monopotassique (à parties égales).	B	Aussi bons résultats qu'avec le phosphate monopotassique seul.	MOTZOK et al., 1956.
Phosphates défluorés.	B TB P		MILLER et al., 1954. WILCOX et al., 1955.
	TB à AB TB à B	Variable suivant les sources.	AMMERMAN, 1956. WILCOX et al., 1954. GILLIS et al., 1954.
Phosphates de roches défluorés.	AB		BIRD et al., 1945.
Superphosphates défluorés.	P à M	Sur plusieurs superphosphates, un sur quatre est inutilisable.	BIRD et al., 1945.

efficacités biologiques des différents produits suivant cinq groupes ainsi définis : très bon (T. B.), Bon (B), Assez bon (AB), médiocre (M) et pauvre (P). Les coefficients de digestibilité et de rétention ayant rarement été calculés dans les expériences effectuées, nous devons bien entendu procéder par comparaison, en admettant que le phosphate bicalcique par exemple est très bien utilisé chez toutes les espèces. Ces appréciations qualitatives résultent de la confrontation aussi objective que possible de tous les résultats, mais ne possèdent cependant qu'une valeur relative.

Il est bien difficile de dégager de cette série de résultats, parfois contradictoires, un classement suivant les efficacités biologiques, ne tenant compte que des différences de caractéristiques ou de composition entre les phosphates, abstraction faite des différences entre les méthodes d'évaluation.

Toutefois, il apparaît déjà que l'accord entre les auteurs semble réalisé pour ce qui concerne les orthophosphates de sodium, potassium, calcium et pour la farine d'os. Ces produits semblent être en général bien utilisés par tous les animaux. En revanche, les phosphates bruts, naturels ou traités, et les phosphates aluminoferriques, conduisent à des résultats très variables, qu'il n'est pas possible de généraliser.

TABLEAU 3

Travaux sur les porcs.

Produits	Valeur	Observations	Auteurs
Phosphate monocalcique.	TB		PLUMLEE et al., 1958.
Acide phosphorique. Farine d'os.	B		PLUMLEE et al., 1958.
Chloroapatite.	TB	Coefficient d'utilisation digestive de 45 %.	ARRINGTON et al., 1959.
Phosphate tricalcique naturel.	M	Non défluoré : le fluor semble être la cause des accidents observés.	PÉRO, 1945.
Phosphate naturel de Curaçao	AB		PLUMLEE et al., 1958.
Phosphate naturel « argileux colloïdal ».	P		PLUMLEE et al., 1958.
	AB	Réponse variable suivant les critères utilisés.	CHAPMAN et al., 1954.
	B	Ration de base trop riche en P.	GOBBLE et al., 1956.
	AB	Coefficient d'utilisation digestive de 22 %.	ARRINGTON et al., 1959.
	AB	Sans grosses perturbations, mais vitesse de croissance réduite.	ALDINGER et al., 1959.
Phosphates naturels défluorés.	B	28 % du phosphore ingéré a été retenu.	CHARLET-LÉRY et al., 1953.
	B		PLUMLEE et al., 1958.
Phosphate alumino-ferrique naturel.	P	Coefficient d'utilisation digestive de 7 %.	ALDINGER et al., 1959.

IV. — DISCUSSION

Pour essayer d'expliquer les contradictions, parfois apparentes, relevées dans les tableaux de résultats, nous reprendrons l'étude des influences respectives des méthodes et critères d'appréciation d'une part, et d'autre part de la nature même des phosphates étudiés.

1° Influence des méthodes et critères d'appréciation de l'efficacité biologique des phosphates.

Les animaux utilisés et leur mode d'alimentation. — Dans la présentation des résultats nous avons déjà éliminé l'influence de l'espèce en considérant que les résultats obtenus sur une espèce peuvent difficilement être généralisés aux autres. D'autre part, nous avons déjà insisté sur la variabilité des résultats obtenus en fonction des besoins en P des animaux utilisés. Ainsi, comme le soulignent AMMERMAN et al. (1957) l'emploi d'animaux jeunes et à croissance rapide, préalablement soumis à un régime de déplétion en P, permet d'accentuer au maximum les différences entre plusieurs phosphates. Ceci explique les écarts observés par ces mêmes auteurs pour l'utilisation

TABLEAU 4

Travaux sur ruminants

Produits	Valeur	Observations	Auteurs
Phosphates bicalcique, mono-calcique, tricalcique, mono-sodique et disodique, farine d'os.	TB	Phosphates reconnus comme étant très bien utilisés par les ruminants.	Tous les auteurs.
Acide phosphorique.	TB		WISE et al., 1958. TILLMAN et al., 1958 <i>b</i> . RICHARDSON et al., 1955. MENZIES et al., 1955. JARL, 1953.
Métaphosphate vitreux (amorphe).	M à AB AB	Absorption normale mais accroissement de l'excrétion fécale endogène. Bien absorbé mais partiellement réexcrété.	TILLMAN et al., 1958 <i>a</i> . AMMERMAN et al., 1957.
β et γ métaphosphate cristallisé.	P		AMMERMAN et al., 1957.
γ pyrophosphate de calcium.	P	Partiellement absorbé puis réexcrété. De plus, accroît l'excrétion endogène de P.	AMMERMAN et al., 1957.
Pyrophosphate acide de Na.	B	Absorption étudiée à l'aide de ^{32}P .	TILLMAN et al., 1958 <i>a</i> .
Phosphate naturel de roche brut (de Curaçao).	TB B AB	Résultats obtenus après période de déplétion en P. Digestibilité vraie de 90 % sur agneaux. Sur veaux de 15 semaines avec rations de base semi-purifiées.	LONG et al., 1957. AMMERMAN, 1956. WENTWORTH et al., 1960.
Phosphate naturel de Curaçao.	B B	Rétention de 38 % sur agneaux. Résultats obtenus sur taureaux à faibles besoins.	AMMERMAN et al., 1957. AMMERMAN et al., 1957.
Phosphate de roche brut.	B	Sur veaux. Le taux de F doit être surveillé.	ALIPOV, 1955.
Phosphate argileux colloïdal.	M M B M M B	Sur moutons, avec ^{32}P . CUD réel de 14 % contre 50 % pour le bicalcique. Le fluor n'est pas en cause dans ce faible résultat. La moitié du P de la ration est fournie par la ration de base. Sur agneaux, avec rétention de 13 %. Sur veaux de 15 semaines et ration de base semi-purifiée. Sur taureaux à faibles besoins.	LOFGREEN, 1960. LONG et al., 1956. AMMERMAN et al., 1954. AMMERMAN et al., 1957. WENTWORTH et al., 1960. AMMERMAN et al., 1957.

TABLEAU 4 (suite)

Produits	Valeur	Observations	Auteurs
Phosphates défluorés.	M	Sur taureaux d'un an, provoque mauvaise croissance, car seulement la moitié du P se trouve sous forme ortho.	BEESON et al., 1945.
	B	Traités par des acides pour éviter la polymérisation.	GULLICKSON et al., 1946.
	TB	Aussi bon que le phosphate monopotassique sur veaux, digestibilité vraie de 70 %.	DAVIS et al., 1953.
	AB	Digestibilité vraie de 54 % sur agneaux.	AMMERMAN, 1956.
	AB	Sur veaux de 15 semaines et ration de base semi-purifiée.	WENTWORTH et al., 1960.
Phosphates défluorés.	B	La moitié de P fourni par la ration de base.	AMMERMAN et al., 1954.
	M à AB	Acidulés après la calcination. Rétention de 11 % sur agneaux.	AMMERMAN et al., 1957.
	B	Sur taureaux.	AMMERMAN et al., 1957.
Phosphate de roche aluminoferrique (sans Ca, avec 16 % Al_2O_3 et 7 à 15 % Fe_2O_3).	P	Sur brebis, par déplétion préalable, donne des signes très nets de carence en P. Bilan de P variant de — 4 à 8 %, contre 20 % pour la farine d'os.	REINACH et al., 1958 b.
Phosphate aluminocalcique (avec 6 % Fe)	AB	Sur agneaux de 7 mois 1/2 par déplétion préalable et ration semi-purifiée. Rétention de 22,7 % contre 34 % avec le monosodique.	ZELTER et al., 1960.

du phosphore dans les mêmes produits, d'une part par des agneaux en pleine croissance, et d'autre part par des taureaux à l'entretien. Cependant, plusieurs travaux sur les poulets (BIRD et al. 1943, GERRY et al. 1947) semblent montrer que les animaux âgés seraient moins sensibles aux différences de digestibilité du P de plusieurs sources. Ainsi, le phosphate de roche étudié, mal utilisé avant l'âge de 8 semaines, donne de bons résultats après 16 semaines (GERRY et al. 1947). Il semble néanmoins difficile de conclure si les bons résultats obtenus chez des sujets adultes sont dus à une meilleure aptitude de ces animaux à utiliser du phosphore peu assimilable, ou plutôt simplement au fait que leurs besoins en P sont faibles.

La proportion du P apporté par le complément étudié par rapport au phosphore total de la ration est l'une des principales causes des controverses entre les auteurs. Ainsi TYLER (1948) critique la méthode des régimes semi-purifiés, consistant à fournir, pour les comparaisons de phosphates, une ration de base très pauvre en P. Dans ces conditions, les différences obtenues entre deux sources de P sont certainement accentuées. Toutefois, si ces résultats présentent un certain intérêt biochimique et physiologique, ils sont de peu d'importance pour l'éleveur ; en effet, si l'utilisation du P du complément varie avec le taux de P de la ration de base, il importe d'effectuer les comparaisons en employant des rations de base courantes. Cependant, il est bien

évident que si la ration de base fournit une quantité de P trop proche des besoins minima de l'animal, et si les critères d'appréciation ne considèrent que l'utilisation globale du P total de la ration, il ne faudra pas s'attendre à des différences entre sources de P, le supplément n'étant pas nécessaire. Ceci explique sans doute les résultats de GOBBLE et al. (1956) sur le phosphate argileux colloïdal pour les porcs, en contradiction avec ceux des autres auteurs.

C'est pourquoi PLUMLEE et al. (1958) recommandent, pour de telles comparaisons, d'employer des rations de base suffisamment pauvres en P, tout en fournissant par chacun des compléments une quantité suffisante de P pour couvrir les besoins minima de l'animal.

La technique utilisée par LOFGREEN (1960) permet de pallier au mieux les inconvénients précédents et de fournir les résultats les plus valables sur l'utilisation propre du P du phosphate. Cet auteur utilise à cet effet des rations de base relativement pauvres en P (le supplément double l'apport de P dans la ration) et emploie la méthode de dilution isotopique d'une part avec la ration de base seule, d'autre part avec la ration de base plus le supplément. Ainsi, connaissant l'utilisation globale de P dans les deux cas, il peut en déduire la digestibilité vraie du P fourni par le supplément.

Notons également que des taux élevés de suppléments phosphatés peuvent dans certains cas (BIRD et al. 1945) provoquer un effet dépressif mal expliqué, et donner ainsi des résultats inférieurs à ceux obtenus par des ingestions modérées. D'après TILLMAN et al. (1959) le taux de P dans la ration n'influe que faiblement sur la digestibilité réelle et sur l'excrétion fécale endogène de P. L'effet dépressif d'un excès de certains phosphates serait donc dû à l'influence d'autres constituants de la ration.

Les critères d'appréciation. — Les résultats obtenus dans l'appréciation des besoins en P des animaux varient suivant les critères utilisés. Ainsi TILLMAN et al. (1959) trouvent qu'un apport de 4 g de P par 100 kg de poids vif est insuffisant pour couvrir les besoins de jeunes taureaux, si l'on considère comme critères les gains de poids et les coefficients de digestibilité et de rétention du phosphore ; en revanche, pour la croissance de l'os et le maintien du taux de P sérique, cet apport semble suffisant. Donc, en comparant l'utilisation du P de deux phosphates, les différences de croissance de l'os et de taux de P du sérum apparaîtront plus difficilement que les modifications de la courbe de croissance. D'autre part, les différences de gains de poids ne se manifestent qu'après l'apparition de différences très nettes dans la structure et la composition des os, et, qui mieux est, la teneur en cendres du fémur et sa résistance peuvent varier en sens inverse (CHAPMAN et al. 1954). Ceci pourrait s'expliquer, selon ces auteurs, par une influence spécifique de certains phosphates sur la structure intime de l'os, par des modifications physiques subies par les cristaux d'hydroxyapatite.

Comme les besoins pour le maintien du taux de P sérique sont les plus faibles, la mauvaise utilisation du P d'un phosphate sera donc plus difficile à déceler si l'on s'appuie uniquement sur les modifications de la teneur en P du sang. Il existe donc une hiérarchie certaine entre les critères et une chronologie dans l'apparition des symptômes.

Notons enfin que le test du P sérique donne parfois une mauvaise indication de l'utilisation du phosphore. En effet, des travaux effectués sur des métaphosphates

purs (TILMAN et al. 1958) et sur le γ pyrophosphate (AMMERMAN et al. 1957), montrent qu'une partie importante du P absorbé, permettant de maintenir un taux de P sérique normal, est ensuite réexcrétée dans les fèces. L'accroissement de l'excrétion endogène fécale entraîne donc une mauvaise rétention du phosphore, bien que son absorption intestinale soit normale.

Malgré les difficultés d'interprétation qui résultent d'une telle diversité de méthodes et de critères d'appréciation, il est cependant possible de dégager des différences entre certaines formes de phosphates.

2^o Influence propre de la nature du phosphate.

De nombreux facteurs, propres au produit même, influent sur l'utilisation du P par les animaux.

La finesse des particules semble avoir une influence négligeable sur l'assimilabilité du phosphore. Des essais sur poussins (GILLIS et al. 1951), employant cinq degrés de mouture pour le phosphate tricalcique, montrent que seul le phosphate le plus grossier est légèrement moins bien utilisé que les autres. Toutefois, les produits finement divisés et amorphes sont en général plus solubles que les produits grossiers et bien cristallisés (HILL et al. 1945).

La forme chimique et le degré de polymérisation semblent exercer une influence prépondérante sur la disponibilité du P pour les animaux. Ainsi, en règle générale, et quelle que soit l'espèce animale, les orthophosphates purs (calciques, sodiques, potassiques) sont très bien utilisés. En revanche, les métaphosphates et les formes polymérisées (polyphosphates, en particulier les pyrophosphates) sont en général moins utilisables. Nous avons déjà signalé que le phosphore des méta et pyrophosphates, bien que parfois absorbé sous cette forme, était ensuite réexcrété dans le tractus digestif. La faible utilisation du P de ces phosphates serait donc due, outre une faible digestibilité, à une mauvaise rétention du P absorbé. C'est ainsi que AMMERMAN et al. (1957) trouvent, dans des essais sur agneaux, des coefficients de rétention du P variant de 26 p. 100 pour un orthophosphate (phosphate monocalcique), à 0 p. 100 pour un métaphosphate (métaphosphate de calcium vitreux) et à — 21 p. 100 pour un pyrophosphate (γ pyrophosphate de Ca). De plus, en calculant les coefficients de digestibilité réelle du P du complément (le P de la ration de base étant exclu), ils trouvent respectivement 40 p. 100, 10 p. 100 et — 22 p. 100 pour les formes ortho, méta vitreux et pyro, en adoptant un taux normal d'excrétion endogène du phosphore (calculé d'après un essai préliminaire). Si le pyrophosphate était totalement inassimilable, sans accroître l'excrétion endogène de P par l'agneau, on aurait une absorption vraie de 0 au lieu de — 22 p. 100 ; donc le pyrophosphate accroît le phosphore métabolique des fèces, ce qui rend l'utilisation de ces formes de phosphates nocive pour l'animal.

Des essais sur rats, utilisant des formes complexes de polyphosphates, semblent toutefois prouver qu'une partie du P fourni serait hydrolysée dans l'intestin et absorbée sous forme ortho (SCHREIER et al. 1955, LANG et al. 1955).

Enfin, ces derniers auteurs trouvent que l'hexamétaphosphate est mal utilisé, tandis que DYMSZA et al. (1959), également sur rats, trouvent une rétention de 38 à 43 p. 100 pour l'hexamétaphosphate de Na.

La forme cristalline influe considérablement sur la digestibilité du P au sein de chacun des groupes ortho, méta ou pyrophosphates. Ainsi les différences observées

entre les phosphates bicalciques anhydre et hydraté seraient vraisemblablement dues à une solubilité moindre de la forme anhydre (EDWARDS et al. 1958). Tous les essais effectués sur le phosphate tricalcique montrent que les formes α et β , c'est-à-dire hydratée et anhydre (α désignant également la forme cristalline stable au point de fusion) sont également utilisées par les animaux. En revanche, la forme γ du pyrophosphate semble parfois mieux utilisée que la forme β (ELLIS et al. 1945) tandis que, par rapport au métaphosphate amorphe, soluble et généralement assimilable, les deux formes cristallines α et β sont de très mauvaises sources de P pour les animaux. Cette moindre digestibilité de certains phosphates cristallisés s'expliquerait par la formation dans l'intestin de polymères de longueur variable, gênant l'absorption (HENDRICKS, 1944).

L'influence du traitement subi par les phosphates, en particulier lors de la défluoration, sur la disponibilité du P, résulte donc des modifications éventuelles dans leur degré de polymérisation ou dans leur forme allotropique. Ceci explique parfaitement les différences considérables qui existent entre les efficacités biologiques de plusieurs superphosphates ou phosphates naturels défluorés de même origine (BARRENTINE et al. 1944, REINACH et al. 1950, ELLIS et al. 1945, ALMERMAN et al. 1957, WILCOX 1954, GILLIS et al. 1954, BIRD et al. 1945). Ces différences seraient donc dues à l'apparition, au cours du traitement thermique, de formes relativement insolubles de méta ou de pyrophosphates.

Des essais ont été effectués sur plusieurs phosphates défluorés à des températures variables. Ainsi, d'après les travaux de HILL et al. (1945) sur des phosphates de calcium, la solubilité du P augmente considérablement de 600°C à 1 000°C. Ceci correspond au passage du stade méta au stade pyro, puis à la forme tricalcique. Au-delà de 1 000°C il se forme de l'apatite. ELLIS et al. (1945) ont comparé, dans des essais sur rats, l'efficacité biologique de plusieurs superphosphates défluorés à des températures variables : 300°C, 600°C, 760°C, et 1 010°C.

Seuls les phosphates défluorés à 1 010°C donnent de bons résultats sur rats. Le traitement à 300°C donne des résultats moyens, tandis que les traitements à 600°C et à 760°C conduisent à la formation de phosphates inutilisables, sans doute à cause de la présence abondante des formes intermédiaires méta et pyro insolubles.

Il importe donc, semble-t-il, de veiller tout particulièrement au choix des températures employées pour les traitements thermiques subis par des phosphates destinés aux animaux, ou d'associer à la calcination un traitement acide approprié permettant d'éviter la polymérisation (GULLICKSON et al. 1946, AMMERMAN et al. 1957).

Les autres constituants du phosphate influent également sur l'utilisation du P par les animaux. Nous avons déjà discuté l'importance attribuée au rapport phosphocalcique et à l'excès de calcium dans la ration. Toutefois, sachant que le premier objectif d'une alimentation minérale rationnelle est d'assurer un apport convenable de P et de Ca, nous ne tiendrons pas compte du déséquilibre phosphocalcique de certains phosphates, puisqu'il peut être corrigé par d'autres constituants de la ration.

Le problème du fluor est également bien connu, et nous savons qu'il intervient par sa toxicité propre. C'est pourquoi il est nécessaire de défluorer, avec les risques d'insolubilisation du phosphore que cela comporte, les phosphates trop riches en fluor (teneur en F supérieure à 2 p. 100).

L'influence souvent néfaste d'autres métaux, tels que le fer, l'aluminium et le zinc est en revanche moins connue. Des essais sur agneaux (THOMPSON et al. 1959) recevant du sulfate de zinc à des taux de 0,5 et 1 p. 100 de la ration, montrent que les taux élevés de Zn diminuent la rétention nette de P sans influencer sur les pertes endogènes. Donc des quantités importantes de Zn diminueraient l'absorption du P de la ration.

BUTTNER et al. (1959) montrent également qu'un excès de fer dans le régime contribue à la formation de phosphates insolubles au niveau de l'absorption, et nuit ainsi à l'utilisation du fer et du phosphore. Cependant, en ajoutant de l'oxyde de fer à du phosphate monocalcique, MOTZOK et al. (1956) n'observent pas d'effet dépressif sur poulets ; en fait, l'oxyde de fer étant insoluble, il ne peut se combiner au phosphore pour former des phosphates.

De très nombreux travaux sur petits mammifères (STREET 1942, JONES 1938, MACKENZIE 1931, COX et al. 1931, MC COLLUM et al. 1928) et sur poulets (DEOBALD et al. 1935, COX et al. 1931) prouvent que des quantités importantes d'aluminium, en particulier sous forme de sulfate, nuisent à l'utilisation digestive du phosphore. En effet, l'Al étant pratiquement inassimilable, son effet néfaste se situerait au niveau de l'absorption. Des travaux récents sur agneaux (THOMPSON et al. 1959) donnent des résultats contraires : en distribuant des rations contenant du sulfate d'aluminium à des taux de 0,5 et 1 p. 100, ces auteurs n'observent qu'un effet dépressif négligeable sur la rétention nette de P, sans modification de l'excrétion fécale endogène. Pour ces mêmes teneurs en Al la digestibilité réelle de P était de 77 et 80 p. 100 au lieu de 88 p. 100.

Il semble que le comportement du fer et de l'aluminium vis-à-vis du phosphore varie selon l'espèce, monogastrique ou ruminant. En effet, STRUTHERS et al. (1950) ont montré que la présence d'anions organiques modifie les conditions de précipitation des phosphates de fer et d'aluminium. Le phosphate d'Al précipite normalement dans des conditions de pH variant de 4 à 9. Toutefois, en présence d'anions organiques, et en particulier d'acides organiques très abondants dans le rumen, l'aluminium est complexé et la précipitation en phosphate ne s'effectue pas. Cette hypothèse paraît valable, et en fait, aucun travail expérimental ne prouve l'effet néfaste de Al sur le métabolisme du phosphore chez les ruminants.

Cas particulier des phosphates alumino-ferriques et des phosphates naturels argileux ou colloïdaux. — De nombreux travaux, précédemment cités, montrent la mauvaise utilisation par les animaux de certains phosphates contenant des quantités importantes de Fe et d'Al. La plupart des auteurs attribuent la cause de cette mauvaise utilisation à la présence de ces éléments étrangers. En fait, même dans le phosphate colloïdal, Al et Fe se trouvent en quantités suffisantes pour combiner tout le P sous forme de phosphates insolubles. Toutefois, la majeure partie de ces éléments se trouve sous forme d'oxydes insolubles ne pouvant se combiner au phosphore (AMMERMAN et al. 1957). MOTZOK et al. (1956) montrent que du phosphate monocalcique surchargé d'oxydes de fer et d'aluminium ne donne pas les mêmes effets que le phosphate colloïdal.

La plupart des essais effectués sur les phosphates contenant du Fe ou de l'Al concernent les monogastriques, pour lesquels, éventuellement, le métabolisme de P serait perturbé par des quantités importantes de Fe et Al. Pour ce qui concerne les ruminants, seuls REINACH et al. (1955) travaillant sur brebis, constatent un effet

dépressif marqué des phosphates alumino-ferriques. Compte tenu des observations précédentes il semble que la cause de cette mauvaise utilisation de P devrait sans doute être attribuée à la présence de formes intermédiaires insolubles (méta ou pyro) et non à la présence de Fe et Al. De même, ZELTER et al. (1960), sur agneaux sevrés de 7 mois et demi, trouvent que le P du phosphate alumino-calcique employé est moins bien retenu que le P du phosphate monosodique (rétentions de 22,7 p. 100 et 34,0 p. 100 respectivement). Sa digestibilité est également inférieure et, après déplétion, il ne peut assurer un retour normal du taux de P sérique. D'autres travaux (GASNIER 1955, RANDOIN 1955) sur lapins et rats montrent que le phosphore d'un phosphate alumino-ferrique est parfaitement utilisé par ces animaux. Selon BARUAH et al. (1959) l'addition de lactose (environ 10 p. 100 de la ration) augmente considérablement la digestibilité du P du phosphate colloïdal chez les volailles.

Signalons enfin que l'aluminium diminuerait la toxicité du fluor pour les ruminants (THOMPSON et al. 1959, HOBBS et al. 1954).

V — MÉTHODES D'ÉVALUATION IN VITRO DE L'EFFICACITÉ BIOLOGIQUE DES PHOSPHATES

Les expériences de digestibilité sur animaux étant très longues et coûteuses, certains auteurs ont essayé d'apprécier l'efficacité biologique des phosphates au moyen de tests de solubilité, par analogie avec la détermination du phosphore assimilable dans les engrais. Notons dès à présent que la méthode au citrate d'ammonium utilisée pour les engrais ne convient pas pour estimer le phosphore assimilable pour les animaux (HAWK, 1955).

Les tests les plus étudiés, et qui semblent donner des résultats valables, sont basés sur la solubilité du P dans l'acide chlorhydrique dilué (en général 0,4 p. 100) et dans l'acide citrique. Dans ces deux solvants, la solubilité des composés purs décroît de la forme ortho à la forme méta, la moins soluble, la solubilité de la forme pyro étant intermédiaire (HILL, et al. 1945). En séparant les phosphates en deux grands groupes selon les résultats de digestibilité obtenus sur rats — (très bon et bon d'une part, médiocre et pauvre d'autre part) on peut constater que la limite de solubilité de 65 p. 100 dans HCl à 0,4 p. 100 permet de répartir dans ces mêmes groupes 75 p. 100 des phosphates courants (ELLIS et al. 1945, CABELL et al. 1950). Les produits insolubles dans HCl à 0,4 p. 100 sont en général inutilisables comme sources de P pour les animaux. BIRD et al. (1945) trouvent également un bon parallélisme entre les digestibilités obtenues pour plusieurs phosphates sur poulets, et leur solubilité à 38°C dans HCl à 0,25 p. 100.

Toutefois, ces méthodes ne constituent qu'un moyen très grossier d'apprécier la valeur d'un phosphate et l'accord obtenu n'est pas parfait.

Les essais in vitro utilisant la technique du rumen artificiel semblent donner des résultats plus valables. Ainsi RAUN et al. (1956) trouvent un excellent accord entre plusieurs séries de résultats obtenus au moyen du rumen artificiel et par des essais sur bovins et ovins. ANDERSON et al. (1956), utilisant la même technique, trouvent également pour plusieurs phosphates des digestibilités en accord avec celles obtenues sur agneaux par AMMERMAN et al. (1957).

CONCLUSIONS

L'appréciation de la valeur d'un phosphate comme source de phosphore pour les animaux, que ce soit au moyen de tests de solubilité dans des solvants appropriés ou par des essais comparatifs sur animaux, est en général délicate et peu précise. Ceci explique les nombreuses contradictions entre les travaux concernant l'utilisation des phosphates.

Les sels purs, sources classiques de phosphore, comme les orthophosphates calciques, sodiques ou potassiques, semblent tous équivalents quelle que soit l'espèce animale. En revanche les phosphates naturels, bruts ou défluorés, et certains phosphates aluminos-ferriques, sont plus ou moins bien utilisés par les animaux et en particulier par les monogastriques. Il convient donc, semble-t-il, de les employer avec prudence, en particulier dans les composés minéraux destinés aux volailles et aux porcs.

Reçu en juillet 1961.

SUMMARY

COMPARATIVE VALUE OF MINERAL PHOSPHATES AS
SOURCES OF PHOSPHORUS FOR ANIMALS

The utilization by animals of phosphorus from phosphates may vary according to various factors inherent to the animal, to feeding habits and to the product itself. It is very difficult to estimate, from a choice of convenient criteriums, the nutritional value of a phosphate.

This study collects the main results concerning the comparative value of mineral phosphates as sources of phosphorus for animals. The many apparent contradictions can often be explained by differences between the means and methods applied for the estimation of the value of the product.

However, undoubtedly, there exists differences between phosphates which can be attributed only to the nature of the product : fineness of particles, chemical structure, rate of polymerisation, crystal structure, processing applied before use and other constituents of the phosphate. The case of phosphates containing a large amount of iron and aluminium has been particular by studied.

It is also possible to estimate approximatively the biological efficiency of a phosphate by in vitro methods.

If the pure orthophosphates, classical sources of phosphorus, are always well utilized by animals, on the contrary the efficiency of the natural phosphates, raw or defluorinated, varies much, while the aluminos-ferric phosphates are generally the most badly utilized especially by the monogastriques.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALDINGER S. M., SPEER V. C., ASHTON G. C., HAYS V. W., CATRON D. V., 1959. Effect of feeding different combinations of soft phosphate with colloidal clay and dicalcium phosphate with and without added fluorine for growing-finishing swine. *J. anim. Sci.*, **18**, 555-560.
- ALIPOV V. V., 1955. Rock phosphates for animal feeding. *Zhivotnovodstvo*, **11**, 98-100.
- AMMERMAN C. B., NEUMANN A. L., FORBES R. M., NORTON H. W., 1954. Utilization of phosphorus from various inorganic sources by steers. *J. anim. Sci.*, **13**, 974 (abstr.).
- AMMERMAN C. B., 1956. *Utilization of inorganic phosphates by ruminants*. Ph. D. Thesis. University of Illinois.
- AMMERMAN C. B., FORBES R. M., GARRIGUS U. S., NEUMANN A. L., NORTON H. W., HATFIELD E. E., 1957. Ruminant utilization of inorganic phosphates. *J. anim. Sci.*, **16**, 796-810.
- ANDERSON R., CHENG E., BURROUGHS W., 1956. A laboratory technique for measuring phosphorus availability of feed supplements fed to ruminants. *J. anim. Sci.*, **15**, 489-495.
- ARRINGTON L. R., AMMERMAN C. B., DAVIS G. K., 1959. Measurement of phosphorus utilization by swine by an isotope technique. *J. anim. Sci.*, **18**, 1503 (abstr.).

- BARRENTINE B. F., MAYNARD L. A., LOOSLI J. K., 1944. The availability of the calcium and phosphorus of defluorinated rock phosphate for the rat. *J. Nutr.*, **27**, 35-42.
- BARUAH J. N., DAVIES R. E., REID B. L., COUCH J. R., 1959. Effect of lactose on the utilization of phosphorus from colloidal phosphate by chicks. *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, **102**, 722-725.
- BEESON W. M., HICKMAN C. W., BOLIN D. W., JOHNSON R. F., RINEHART E. F., 1945. Phosphorus supplements for steers compared. *Idaho agr. Exp. Sta. Bull.* 240.
- BIRD H. R., CASKEY C. D., 1943. Amorphous calcium metaphosphate as a phosphorus supplement for chicks. *Poultry Sci.* **22**, 333-334.
- BIRD H. R., MATTINGLY T. P., TITUS H. W., HAMMOND J. C., KELLOGG W. L., CLARK T. B., WEAKLEY C. E., VAN LANDINGHAM A. H., 1945. Nutritive evaluation of defluorinated phosphates and other phosphorus supplements. *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, **28**, 118-129.
- BROCHART M., 1961. Communication personnelle.
- BUTTNER W., MUHLER J. C., 1959. Effect of dietary iron on phosphate metabolism. *Proc. Soc. Exper. Biol. Med.*, **100**, 440-442.
- CABELL C. A., EARLE I. P., KAUFFMAN W. R., ELLIS N. R., 1950. Nutritive evaluation of defluorinated phosphates and other phosphorus supplements. IV. Further utilization experiments with rats. 1950. *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, **33**, 448-456.
- CAUSERET J., HUGOT D., 1958. Influence du taux calcique du régime alimentaire sur l'utilisation physiologique du calcium de divers sels. II. Étude comparative du carbonate de calcium et du phosphate tricalcique. *Ann. Zootech.*, **7**, 79-87.
- CHAPMAN H. L., KASTELIC J., ASHTON G. C., CATRON D. V., 1954. A comparison of phosphorus from different sources for growing finishing swine. *J. anim. Sci.*, **14**, 1073-1085.
- CHARLET-LERY G., FRANÇOIS A. C., LEROY A. M., 1953. Utilisation digestive et rétention par le porc du phosphate et du calcium d'un phosphate naturel défluoré. *Ann. Zootech.*, **2**, 285-301.
- COMBS G. E., VANDEPOPULIÈRE J. M., WALLACE H. D., KOGER M., 1960. Phosphorus levels and calcium phosphorus ratios for young and growing finishing swine. *J. anim. Sci.*, **19**, 1255, (Abstr.).
- COX G. L., DODDS M. L., WIGMAN H. B., MURPHY F. J., 1931. The effects of high doses of aluminium and iron on phosphorus metabolism. *J. Biol. Chem.*, **92**, xi.
- CREECH B. G., REID B. L., COUCH J. R., 1956. Evaluation of a dicalcium phosphate supplement as a source of phosphorus for chicks. I. Comparison of dicalcium and tricalcium phosphates as a source of phosphorus in chick and poultr rations. *Poultry Sci.*, **35**, 654-658.
- DAVIS G. K., ARRINGTON L. R., OUTLER J. C., 1953. Availability of phosphorus in defluorinated phosphate fed to cattle after activation in the pile. *J. anim. Sci.*, **12**, 913 (abstr.).
- DEOBALD H. J., ELVEHJEM C. A., 1935. The effects of feeding high amounts of soluble iron and aluminium salts. *Am. J. Physiol.*, **121**, 118.
- DOWE T. W., MATSUSHIMA J., ARTHAUD V. H., 1957. The effects of adequate and excessive calcium when fed with adequate phosphorus in growing rations for beef calves. *J. anim. Sci.*, **16**, 811-821.
- DYMSZA H. A., REUSSNER G. Jr, THIESSEN R. Jr, 1959. Effect of normal and high intakes of orthophosphate and metaphosphate in rats. *J. Nutr.*, **69**, 419-428.
- EDWARDS H. M., YOUNG R. J., GILLIS M. B., 1958. Phosphate availability studies with the ash of unidentified growth factor supplements. *J. Nutr.*, **65**, 305-316.
- ELLIS N. R., CABELL C. A., ELMSLIE W. P., FRAPS G. S., PHILLIPS P. H., WILLIAMS D. E., 1945. Nutritive evaluation of defluorinated phosphates and other phosphorus supplements. III. Utilization experiments with rats. *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, **28**, 129-142.
- FRASER H. F., HOPPE T. C., SULLIVAN J. H., SMITH E. R., 1943. Phosphate fertilizers as possible source of phosphorus for animals. *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 1087-1090.
- GASNIER A., 1955. Travaux non publiés du laboratoire de l'Institut professionnel de recherches et de contrôle de l'alimentation animale. Paris.
- GERRY R. W., CARRICK C. W., ROBERTS R. E., HAUGE S. M., 1947. Phosphate supplements of different fluorine content as sources of phosphorus for chickens. *Poultry Sci.*, **26**, 323-334.
- GILLIS M. B., NORRIS L. C., HEUSER G. F., 1951. The influence of particle size on the utilization of phosphates by the chick. *Poultry Sci.*, **30**, 396-398.
- GILLIS M. B., NORRIS L. C., HEUSER G. F., 1954. Studies on the biological value of inorganic phosphates. *J. Nutr.*, **52**, 115-125.
- GOBBLE J. C., MILLER R. C., SHERRITT G. W., DUNNE H. W., 1956. Soft phosphate with colloidal clay as a source of phosphorus for growing and fattening swine. *Pennsylvania Agr. Exp. Sta. Bull.*, **609**.
- GRAU C. R., ZWIGART P. A., 1953. Phosphatic clay as a phosphorus source for chicks. *Poultry Sci.*, **32**, 500-503.
- GULLICKSON T. W., OLSON F. C., 1946. Defluorinated rock phosphate as a phosphorus supplement to the rations of dairy cattle. *J. Dairy Sci.*, **29**, 317-320.
- HANSARD S. L., PLUMLEE M. P., 1954. Effects of dietary calcium and phosphorus levels upon the physiological behavior of calcium and phosphorus in the rat. *J. Nutr.*, **54**, 17-31.
- HARRIS R. S., 1959. Discussion du rapport présenté par VERMEULEN C. W. : Effects of high calcium intake on urine in mammals. *Feder. Proc.*, **18**, 1096-1102.
- HARRISON H. E., 1959. Factors influencing calcium absorption. *Feder. Proc.*, **18**, 1085-1092.
- HAWK P. B., 1955. Digestibility of degelatined bone meal. *Chem. Ztg.*, **79**, 245-246.
- HENDRICKS S. B., 1944. Polymer chemistry of silicates, borates and phosphates. *J. Wash. Acad. Sci.*, **34**, 241.

- HILL W. L., REYNOLDS D. S., HENDRICKS S. B., JACOB K. D., 1945. *J. Ass. Off. Agric. Chem.*, **28**, 105-118.
- HOBBS C. S., MOORMAN R. P., GRIFFITH J. M., WEST J. L., MERRIMAN G. M., HANSARD S. L., CHAMBERLAIN C. C., 1954. Fluorosis in cattle and sheep. *Tenn. Agric. Exp. Sta. Bull.*, **235**.
- JARL F., 1953. Mineral metabolism in dairy cows. *Kungl. Lantbruksh. Ann.*, **20**, 151-203.
- JOHNSON E. L., PHILLIPS R. E., 1953. Utilization of soft phosphate with colloidal clay. *Poultry Sci.*, **32**, 907.
- JONES J. H., 1938. The metabolism of calcium and phosphorus as influenced by the addition of salts of metals which form insoluble phosphates. *Amer. J. Physiol.*, **124**, 230.
- LANG K., SCHACHINGER L., KARGES O., BLUMENBERG F. K., ROSSMÜLLER G., SCHMUTTE I., 1955. Der Stoffwechsel von Polyphosphaten. *Biochem. Ztschr.*, **327**, 118-125.
- LITTLEJOHN A. I., LEWIS G., 1960. Symposium on disorders of calcium metabolism. Experimental studies of the relationship between the calcium-phosphorus ratio of the diet and fertility in heifers : a preliminary report. *Veter. Rec.*, **72**, 1137-1144.
- LOFGREEN G. P., 1960. The availability of the phosphorus in dicalcium phosphate, bone meal, soft phosphate and calcium phytate for mature wethers. *J. Nutr.*, **70**, 58-62.
- LONG T. A., TILLMAN A. D., NELSON A. B., DAVIS B., WILLIS D., GALLUP W. D., 1956. Dicalcium phosphate and soft phosphate with colloidal clay as source of phosphorus for beef heifers. *J. anim. Sci.*, **15**, 1112-1118.
- LONG T. A., TILLMAN A. D., NELSON A. B., GALLUP W. D., DAVIS B., 1957. Availability of phosphorus in mineral supplements for beef cattle. *J. anim. Sci.*, **16**, 444-450.
- LUEKER C. E., LOFGREEN G. P., 1961. Effects of intake and calcium to phosphorus ratio on absorption of these elements by sheep. *J. Nutr.*, **74**, 233-238.
- MATTERSON L. D., SINGSEN E. P., SCOTT H. M., 1945. Rock phosphates as phosphorus supplements for growing chicks. *Poultry Sci.*, **24**, 188-190.
- MC COLLUM E. V., RASK O. S., BECKER J. E., 1928. A study of the possible role of aluminium compounds in animal plant and physiology. *J. Biol. Chem.*, **77**, 753.
- MC CONNELL E. S., INSKO W. M. (jr), BUCKNER G. D., 1944. Fused rock phosphate for chicks. *Nutr. Abstr. Rev.*, **16**, 236.
- MACKENZIE K., 1931. The biochemistry of aluminium. II. Excretion and absorption of aluminium in the rat. *Biochem. J.*, **25**, 287.
- MENZIES C. S., RICHARDSON D., BAKER F. H., COX R. F., 1955. Phosphoric acid as a source of phosphorus for ruminants. *J. anim. Sci.*, **14**, 1217 (abstr.).
- MILLER M. W., JOUKOVSKY V. V., 1953. Availability of phosphorus from various phosphate materials for chicks. *Poultry Sci.*, **32**, 78-81.
- MOTZOK I., ARTHUR D., BRANION H. D., 1956. Utilization of phosphorus from various phosphate supplements for chicks. *Poultry Sci.*, **35**, 627-649.
- PERO R., 1945. Expériences portant sur l'assimilation des phosphates tricalciques naturels finement moulus par l'organisme du porc. *Ann. Agron.*, **15**, 288-300.
- PLUMLEE M. P., JORDAN C. E., KENNINGTON M. H., BEESON W. M., 1958. Availability of the phosphorus from various phosphate materials for swine. *J. anim. Sci.*, **17**, 73-88.
- RANDOIN L., 1955. Travaux non publiés du laboratoire de contrôle biologique des aliments de la Société d'hygiène alimentaire. Paris.
- RAUN A., ANDERSON R., CHENG E., HALE W. H., BURROUGHS W., 1956. The validity of the artificial rumen technique in measuring phosphorus availability to cattle and sheep. *J. anim. Sci.*, **15**, 1244 (Abstr.).
- REINACH N., LOUW J. G., 1950. The availability of the calcium and phosphorus in « Electrotos » for bone formation. I. In the rat. *Onderstepoort. J. Vet. Res.*, **24**, 87-104.
- REINACH N., LOUW J. G., 1952. The utilization of phosphorus from different sources by the rat. *Onderstepoort J. Vet. Res.*, **25**, 99-104.
- REINACH N., LOUW J. G., 1958a. The utilization of the phosphorus from an aluminium - iron rock phosphate. I. By the rat. *Onderstepoort. J. Vet. Res.*, **27**, 611-616.
- REINACH N., LOUW J. G., 1958b. The utilization of the phosphorus from an aluminium-iron rock phosphate II. By the sheep. *Onderstepoort J. Vet. Res.*, **27**, 617-624.
- RICHARDSON D., BAKER F. H., MENZIES C. S., COX R. F., 1955. Sources of phosphorus for wintering beef heifers on dry bluestem pasture. *Kans. Agric. Exp. Sta. Cir.*, **320**.
- SCHREIER K., NÖLLER H. G., 1955. Stoffwechselsuche mit verschiedenen markierten Polyphosphaten. *Nutr. abstr. Rev.*, **26**, 715.
- SINGSEN E. P., SCOTT H. M., 1946. *Poultry Sci.*, **25**, 302.
- STREET H. R., 1942. Influence of aluminium sulphate and aluminium hydroxide upon the absorption of dietary phosphorus by the rat. *J. Nutr.*, **24**, 111-119.
- STRUTHERS P. H., SIELING D. H., 1950. Effect of organic anions on phosphate precipitation by iron and aluminium as influenced by pH. *Soil Sci.*, **69**, 205.
- THOMPSON A., HANSARD S. L., BELL M. C., 1959. The influence of aluminium and zinc upon the absorption and retention of calcium and phosphorus in lambs. *J. anim. Sci.*, **18**, 187-197.
- TILLMAN A. D., BRETHOUR J. R., 1958a. Ruminant utilization of sodium meta-, ortho-, and pyrophosphates. *J. anim. Sci.*, **17**, 792-796.
- TILLMAN A. D., BRETHOUR J. R., 1958b. Dicalcium phosphate and phosphoric acid as phosphorus sources for beef cattle. *J. anim. Sci.*, **17**, 100-103.

- TILLMAN A. D., BRETHOUR J. R., HANSARD S. L., 1959. Comparative procedures for measuring the phosphorus requirement of cattle. *J. anim. Sci.*, **18**, 249-255.
- TYLER C., 1948. The mineral requirements and metabolism of poultry. Calcium and phosphorus. Part. I. *Nutr. abstr. Rev.*, **18**, 261-274.
- WASSERMAN R. H., 1960. Calcium and phosphorus interactions in nutrition and physiology. *Feder. Proc.*, **19**, 636-642.
- WENTWORTH R. A., WISE M. B., SMITH S. E., 1960. Availability of the phosphorus in various sources for dairy calves (Abstr.) *J. anim. Sci.*, **19**, 1299-1300.
- WILCOX R. A., CARLSON C. W., KOHLMAYER W., GASTLER G. F., 1954. The availability of phosphorus from different sources for poults fed purified diets. *Poultry Sci.*, **33**, 1010-1014.
- WILCOX R. A., CARLSON C. W., KOHLMAYER W., GASTLER G. F., 1955. The availability of phosphorus from different sources for poults fed practical-type diets. *Poultry Sci.*, **34**, 1017-1023.
- WILLIAMS D. E., MAC LEOD F. L., MORRELL E., PATRICK H., 1949. Animal feeding tests. *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1391-1396.
- WISE M. B., SMITH S. E., BARNES L. L., 1958. The phosphorus requirement of calves. *J. anim. Sci.*, **17**, 89-99.
- ZELTER S. Z., TISSERAND J. L., 1960. Valeur nutritionnelle pour l'agneau sevré d'un phosphate aluminocalco-ferrique. *Industr. Aliment. Anim.*, **111**, 51-59
-