

Ф.Ш. Назарова, Н.Э. Джуманова,  
Б.Н. Тошмаматов

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ  
МИКРОЭЛЕМЕНТОВ, ВОЛОС И  
ШЕРСТЬ КАК ИНДИКАТОРЫ  
ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТЕХНОГЕННЫМИ  
И ГЕОХИМИЧЕСКИМИ  
ИСТОЧНИКАМИ**



**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ  
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**САМАРКАНДСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ ИНСТИТУТ**



**Назарова Фатима Шариповна  
Джуманова Наргиза Эшмаматовна  
Тошмаматов Бахтиёр Норбекович**

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ, ВОЛОС И  
ШЕРСТЬ КАК ИНДИКАТОРЫ ЗАГРЯЗНЕНИЕ  
ТЕХНОГЕННЫМИ И ГЕОХИМИЧЕСКИМИ ИСТОЧНИКАМИ**

*Монография*



**Ташкент - 2021**

УЎК 57:54  
КБК 28.072  
Н 19

**Назарова Ф.Ш., Джуманова Н.Э., Тошмаматов Б.Н.**

Биологическая роль микроэлементов, волос и шерсть как индикаторы загрязнения техногенными и геохимическими источниками [Текст] : монография / Ф.Ш. Назарова, Н.Э. Джуманова, Б.Н. Тошмаматов.-Ташкент: Издательство “Zilol buloq”. 2021. 140 с.

В монографии отражается биологическая роль микроэлементов, концентрация которых контролируется в организме человека и животных определенными белками, гормонами и депонирующими системами. Минеральный состав волоса и шерсти отражает избыток или недостаток химических элементов состава пищи. На основании анализа содержания микроэлементов в объектах внешней среды волосе и шерсти животных выявлены субрегионы эндемическими нарушениями минерального обмена-эндемический зуб, паракератоз, остеохондродистрофия. Для балансирования минерального обмена питания предложена использования бентонита Аскамарского месторождения. Монография предназначена для студентов медицинских высший учебный заведений.

Материал монографии представляет интерес для медицинских институтов.

#### **АВТОРЫ:**

**Назарова Ф.Ш.** – Преподаватель кафедры Медицинская биология и генетика Самаркандского государственного медицинского института.

**Джуманова Н.Э.** - Преподаватель кафедры Медицинская биология и генетика Самаркандского государственного медицинского института.

**Тошмаматов Б.Н.**- Преподаватель кафедры Анатомия человека и клиническая анатомия Самаркандского государственного медицинского института.

#### **РЕЦЕНЗЕНТЫ:**

**Кузиев М.С.** - Заведующий кафедрой Биохимия, Физиология человека и животных СамГУ к.б.н., доцент.

**Орипов Ф.С.** д.м.н., доцент кафедры гистологии, эмбриологии и цитологии Самаркандского медицинского института.

ISBN 978-9943-7072-9-0

© Назарова Ф.Ш. и др. Монография

© Издательство “Zilol buloq”. 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
Шерсть и волос как индикаторы загрязнения окружающей среды техногенными и геохимическими источниками.....	7
Фоновые концентрации тяжелых металлов в организме животных. ...	8
Тяжелые металлы в органах и тканях овец и коров в условиях техногенной провинции. ....	12
Микроэлементы в органах и тканях желтых сусликов .....	17
Содержание микроэлементов в волосе детей .....	21
Микроэлементный состав козьей шерсти в условиях горных пастбищ Узбекистана. ....	24
Сурьма в шерсти сельскохозяйственных животных верхнего Зарафшана. ....	30
Сурьма в почвах и растениях.....	33
Золото в шерсти сельскохозяйственных животных. ....	36
Уран в шерсти сельскохозяйственных животных. ....	37
Использование дифенилкарбазона в сочетании с атомно-абсорбционным анализом для определения микроэлементов в природных объектах .....	39
Экстракционное концентрирование .....	39
Свойства дифенилкарбазона и его металлокомплексов. ....	41
Экстракция дифенилкарбазонатов смесями растворителей. ....	44
Экстракция кадмия, кобальта, меди, марганца, никеля, свинца и цинка раствором дифенилкарбазона с пиридином в толуоле .....	45
Структура дифенилкарбазонатов .....	55
Групповая экстракция, разделение элементов и их экстракционное концентрирование.....	62

Резкстракция дифенилкарбазонатов.....	67
Биологическая роль микроэлементов и их содержание в эпидермальных образованиях. ....	80
Минеральный обмен шерсти и волоса.....	80
Марганец.....	85
Медь.....	89
Цинк.....	96
Свинец.....	106
Ртуть.....	107
Никель.....	109
Мышьяк.....	110
Использование бентонита Азкамарского месторождения для балансирования минерального питания сельскохозяйственных животных. ....	111
Физико-химические свойства Азкамарского бентонита.....	114
Изменение минерального состава бентонита в процессе пищеварения. ....	124
Обсуждение результатов.....	125
Выводы.....	127
Список литературы.....	130

## ВВЕДЕНИЕ

Выяснения биологических и физико–химических основ миграции, концентрирования и функции ионов металлов в живых организмах в фило и онтогенезе является проблемой, привлекающей внимание самых различных отраслей современного естествознания, включая биохимию, биогеохимию, биоорганическую и бионеорганическую химию, биотехнологию и другие области физико–химической биологии. В связи с этим значительный интерес представляет изучение химического взаимодействия специфических лигандных центров биомолекул с ионами металлов, лежащего в основе их метаболизма и реакций на взаимодействие факторов окружающей среды.

Актуальное значение приобретает пересмотр и уточнение норм минерального питания человека и животных, изыскание новых эффективных источников минеральных добавок, совершенствование технологии их скармливания, наряду с изучением биохимических и физиологических закономерностей состояния и направления продуктивности животных.

Это обусловлено переходом к индустриальным формам выращивания и откорма сельскохозяйственных животных, их интенсивным использованием, изменением технологии производства и выращивание кормов. Сдвиги минерального обмена нередко возникают и в результате использования в качестве корма отходов пищевой и легкой промышленности, фекалий животных, а также кормов, выращенных в условиях геохимического и техногенного загрязнения окружающей среды, что может привести к поступлению в организм избытка токсичных элементов, снижению их продуктивности и различного рода токсикозам. В условиях Узбекистана такими элементами могут являться фтор, свинец, ртуть, мышьяк, хром, сурьма и другие. Следует иметь также в виду, что в природно–хозяйственных условиях Узбекистана имеют широкое распространение территории где человек и животные испытывают дефицит в таких жизненно важных элементах, как медь, цинк, марганец, йод, а по некоторым данным и кобальт. В этой связи использование минеральных добавок должно основываться на знании биогеохимической ситуации, изучения потребности организмов в конкретных макро – и микроэлементах. В противном случае включение в рацион отдельных химических элементов может не

только оказаться неэффективным, но и нанести прямой ущерб здоровью человека и продуктивности животных.

Успешное проведение биогеохимических исследований требует разработки не деструктивных приемов получения объективной информации о минеральном обмене животных и человека, отражающей их физиологическое состояние, влияние факторов окружающей среды и уровня питания. В этом аспекте наиболее перспективным и практически значимыми тест – объектами являются волосы и шерсть, легко доступные для анализа и содержащие повышенные концентрации всех химических элементов, присутствующих в организме. Для решения вопроса о пригодности эпидермальных структур как биоиндикаторов, требовалось в первую очередь, выяснить зависимость поведения более 40 химических элементов, находимых в волосе. От его главных органических компонентов пигментов и белков, разработать новые и модифицировать существующие химико–аналитические методы определения уровней элементов в этих материалах и использовать полученные данные для целей биогеохимического районирования и оценки техногенной нагрузки окружающей среды.

## Шерсть и волос как индикаторы загрязнения окружающей среды техногенными и геохимическими источниками.

Концентрация микроэлементов в организме животных регулируется и контролируется очень тонко. Этот контроль осуществляется определенными белками, гормонами и депонирующими системами (костная ткань, волосы, роговой покров и др.). С другой стороны, взаимоотношения между ионами металлов и вызывающими их веществами настолько тесны, что изменения состояния организма животного может быть результатом как повышенного, так и пониженного по сравнению с нормой содержания ионов металлов. Исследование тканей и жидкостей организма на содержание элементов является поэтому очень важным диагностическим тестом.

В организме человека при весе 70 кг содержится 1050 г Ca, 245 К, 105 г Na, 35 г Mg, 700 г. P, 175 г S, 100 г Cl, 3 г. Fe , 2,5 г Zn, 1,2 г Rb, 100 мг. Си, 20мг Mn, 5мг Co, 5-6 мг ванадия, олова, хрома, ~ мг Ni, Rb, Se, F, Si, J и др. Некоторые из элементов, например Cs, Rb, Sr, Ni, относительно не токсичны. Другие же высокотоксичны - Sb, As, Ba, Be, Cd, Pb, Hg, Ag, Te, Th.

На токсичность сильно влияет форма, в которой находится ион металла. Образование жирорастворимых комплексов с органическими лигандами увеличивает токсичность. Классическим примером может быть болезнь Минимата, причиной которой является трансформация неорганической ртути из сточных вод в метилртуть под действием витамина B12, содержащегося в микроорганизмах, которая затем вместе с кормом или водой попадает в организм.



## **Фоновые концентрации тяжелых металлов в организме животных.**

При оценке техногенных воздействий на животный организм можно использовать различные тесты, к числу которых относится анализ химического состава органов, тканей и выделений, активность некоторых ферментов, состояния здоровья и продуктивности животных. Наиболее широкое применение получили первые две группы тестов, используемые при биологическом мониторинге воздействия загрязнения природной среды. Для большинства природных продуктов, органов и тканей человека установлены предельно допустимые концентрации значительного числа химических элементов, разработаны методы отбора и анализа проб. Что же касается животных, то для них единые нормативы в настоящее время отсутствует и прежде чем судить о сдвигах химическом составе их организма под влиянием внешних воздействий, необходимо тщательное изучение фоновых содержаний химических элементов в условиях конкретных природно-хозяйственных условий данного региона. Важное значение для биологического мониторинга имеет выбор анализируемого индикаторного или так называемого “критического” органа. Он должен отвечать некоторым общим требованиям, то есть, быть легко доступным, объективно отражать уровень воздействия и обеспеченности организма микроэлементами. Этим требованиям по данным ряда авторов/25, 37/ отвечает шерсть. Однако, ряд авторов /14,17/ оспаривает пригодность шерсти в качестве индикатора содержания в организме некоторых тяжелых металлов.

В связи с вышесказанным мы изучили возможность применения указанного теста в природно-хозяйственных условиях данного региона. При этом перед нами, прежде всего, стояли две задачи: выяснить фоновые концентрации микроэлементов в отсутствие загрязнения и установить, насколько объективно шерсть отражает в изучаемых условиях микроэлементный статус животных /15/.

Для этих целей нами были исследованы овцы и крупный рогатый скот, удаленных от источников от техногенного загрязнения. Органы и ткани, наиболее полно отражающие микроэлементный статус организмов, были отобраны у двадцати 6-7- летних каракульских овец и двадцати коров красной степной породы, выбракованных по возрасту. У этих животных при заборе были

получены органы и ткани, наиболее полно отражающие микроэлементный статус организма. Фоновые содержания меди в головном мозге, составляет у каракульских овец. В среднем 4,7 мг/кг свежей ткани. По имеющимся литературным данным содержание меди в мозге овец в условиях физиологической нормы составляет 54,1 мг/кг/29/. Анке и сотр. Приводят цифру  $18,0 \pm 7,1$  мг/кг на сухое вещество. В переводе на свежую ткань это составляет  $4,5 \pm 1,8$  мг/кг/2/.

Содержание меди в печени здоровых взрослых овец составляет по данным ряда авторов 78,0 мг/кг свежей ткани /29/, 74-430 /27/, 220 мг/кг /2/ сухого вещества, что в пересчете на свежую ткань отвечает 22-130 и 67 мг/ кг соответственно.

У каракульских овец содержание меди в шерсти колеблется в пределах 8-9 мг/кг /2, 29/. Наши данные, как видно из таблицы 1.1 соответствует цифрами, приведенным выше.

Уровень цинка в организме животных наиболее полно отражают кость, мышцы и в меньшей степени печень. Подробные исследования содержания цинка и меди в органах и тканях каракульских овец проведены М.А.Ришем и сотр. /29/, которые нашли у здоровых взрослых животных в трубчатых костях  $81,5 \pm 1,4$ ; в печени -  $28,0 \pm 0,4$ ; в мышцах -  $38,0 \pm 2,9$  и в шерсти -  $80,7 \pm 6,5$  мг/кг этого металла. Полученные нами цифры соответствуют приведенным результатам и могут рассматриваться в качестве физиологической нормы (фона).

Данные о содержании марганца в органах и тканях каракульских овец в доступной нам литературе отсутствуют. В этой связи наши результаты приходится сравнить с цифрами, полученными для овец других пород. В частности, /18 /, нашли у здоровых взрослых овец в среднем в печени  $11,0 \pm 2,2$ , в шерсти -  $9,4 \pm 5,6$ , почках -  $4,9 \pm 1,6$ , головном мозге -  $2,7 \pm 1,1$ , ребер -  $5,5 \pm 0,7$  мг марганца на кг сухого вещества. В пересчете на свежее вещество это составляет  $3,4 \pm 0,7$ ,  $1,3 \pm 0,4$ ,  $0,68 \pm 0,3$  и  $3,1 \pm 0,4$  мг/кг марганца, что незначительно отличается от фоновых значений, полученных для каракульских овец в наших исследованиях.

Содержание свинца в организме каракульских овец также не изучено. У овец других пород оно согласно / 18 / равно в крови  $0,09 \pm 0,05$ , в печени- $0,72 \pm 0,52$  и в почках-  $0,72 \pm 0,58$  мг/кг сухого вещества соответственно, что в пересчете на свежую ткань составляет для печени  $0,23 \pm 0,18$  и для почек  $0,18 \pm 0,85$  мг/кг. Подробные сведения уровня свинца в организме овец в норме и при

дополнительной даче этого элемента выполнены в ГДР/17/. Согласно, их данным содержание этого элемента у животных, не получавших с кормом его соединений, составило в шерсти  $1,1 \pm 0,69$ , печени -  $1,4 \pm 0,45$ , ребер -  $2,5 \pm 0,89$ , бедренной кости -  $3,2 \pm 2,2$ , почках -  $1,1 \pm 0,43$  и мозге -  $0,57 \pm 0,40$  мг/кг. Эти данные примерно вдвое выше наших результатов, что по видимому, объясняется более высоким уровнем свинца в среде, где содержались животные (гор. Йена).

В органах и тканях человека из местностей, не загрязненных свинцом /17/, содержание этого элемента составляет: волосы - 6,6-39,6 мг/кг, печень - 0,28-1,84, почки - 0,24-1,23, легкие - 0,20-0,45, головной мозг - 0,16-0,46, мышцы - 0,05-0,33 мг/кг в свежем веществе.

Содержание элементов в гомологичных органах и тканях различных видов жвачных отличаются незначительно. Различия наблюдаются лишь в отдельных случаях. Так, содержание меди в печени коров в два раза ниже, чем у овец и составляет по Ришу и сотр. /29/ 27 мг/кг, по Анке /2/ 33 мг/кг свежей ткани. Содержание цинка в почках и легких овец выше, чем у коров в 1,4 раза. Аналогичные различия у этих двух видов животных находят также /29/ ( $15,8 \pm 1,4$  и  $15,0 \pm 0,9$  мг/ кг свежий ткани соответственно). Содержание марганца в условиях физиологической нормы в шерсти коров колеблется между 4,5 и 13 мг/кг /180/, причем меньше концентрации находят в белой шерсти, а более высокие (в 2-3 раза) в пигментированной. На содержание этого элемента оказывает существенное влияние и происхождение животного. Так, у потомков двух различных быков-производителей концентрации этого элемента составила в среднем 6,1 и 9,4 мг/кг /2/.

Таблица 1.1

Содержание микроэлементов в органах и тканях каракульских овец и коров в условиях физиологической нормы. мг/кг свежей ткани

№	Органы элементов	Печень	Почки	Лёгкие	Мышцы	Шерсть	Цельная кровь	Головной мозг	Кость
<b>Овцы</b>									
1	Медь	73,3±2,5	3,3±0,2	2,9±0,2	0,7±0,07	7,2±1,2	1,1±0,04	4,7±0,4	1,6±0,6
2	Марганец	3,8±0,1	1,9±0,1	0,76±0,2	0,24±0,06	7,0±0,6	0,44±0,01	1,2±0,1	2,4±0,3
3	Свинец	0,31±0,15	0,2±0,14	0,12±0,09	0,18±0,03	2,0±0,9	0,12±0,03	0,19±0,02	1,6±0,4
4	Цинк	30,4±1,2	22,2±3,5	22,1±3,5	44,3±2,9	104,3±2,9	3,3±0,1	14,8±0,3	79,2±1,2
<b>Коровы</b>									
1	Медь	30,0±2,1	5,1±0,3	1,8±0,3	1,1±0,04	12,4±1,1	1,2±0,08	3,1±0,2	1,3±0,1
2	Марганец	3,1±0,3	1,4±0,3	0,66±0,11	0,19±0,03	8,7±1,4	1,09±0,01	0,5±0,1	3,0±1,0
3	Свинец	0,21±0,09	0,16±0,1	0,18±0,02	0,08±0,03	1,1±0,2	0,14±0,03	0,12±0,01	1,4±1,1
4	Цинк	34,2±1,3	13,9±1,1	13,2±1,6	30,1±0,7	114±4,0	3,5±0,1	8,9±0,1	97,7±1,3

Концентрация марганца в печени крупного рогатого скота колеблется в нормальных условиях в пределах 5,5-6,8 мг/кг сухой массы /190/, что в пересчете на свежую ткань составляет 1,8-2,2 мг/кг. Приведенные данные близко соответствует величинами, полученным в наших исследованиях.

Из таблицы 1.2 следует, что содержание меди в печени, головном мозге, то есть, органах и тканях, отражающих наиболее объективно медный статус организма, обнаруживает тесную корреляция с уровнем этого элемента в шерсти. Отмечено также связь между содержанием меди в шерсти цельной крови.

Для цинка наиболее высокая положительная корреляция наблюдается между содержанием элемента в шерсти и кости, и в меньшей степени с уровнем этого элемента в головном мозге и печени. По уровню свинца шерсть хорошо коррелирует с костью, по марганца-с почками, печенью и головным мозгом.

У коров в отличие от овец, наиболее высокая корреляция по содержанию меди наблюдается между шерстью и печенью, а по содержанию цинка-между шерстью и головным мозгом. По свинцу в обоих случаях наиболее тесная связь отмечена между шерстью с одной стороны и почками, печенью и головным мозгом с другой.

### **Тяжелые металлы в органах и тканях овец и коров в условиях техногенной провинции.**

Для исследования воздействия выбросов Самаркандского завода на микроэлементный статус сельскохозяйственных животных в убойном пункте были отобраны двадцать коров красной степной породы и двадцать каракульских овец, расположенных в зоне воздействия комбината.

Животные получали грубые корма, заготовленные на территории техногенной провинции. При забое животных получены те же органы и ткани, что при изучении фоновых концентраций микроэлементов. Как видно из результатов анализа, приведенных в таблице 1.3, уровень меди в печени овец, выпасавшийся на территории техногенной провинции, ниже фондовых в 2,5 раза, в шерсти - 2,3 раза, в головном мозге - 2,2 раза, и в цельной крови - в 2 раза. Содержание меди в почках, легких, мышцах. И кости сохраняется на уровне физиологической нормы. По данным Анке и сотр., /2/ у овец, выпасавшийся в промышленном районе с интенсивными выбросами сернистых соединений, содержание меди в

печени было ниже фоновых величин в 17 раз, в головном мозге – 5 раз. В почках, как и в наших исследованиях, различия были незначительны.

Таблица 1.2

Корреляция между содержанием микроэлементов в органах и тканях и в шерсти каракульских овец и коров в условиях физиологической нормы

№	Органы элементов	Печень	Почки	Лёгкие	Мышцы	Цельная кровь	Головной мозг	Кость
<b>Овцы</b>								
1	Медь	0,74	0,54	0,37	0,57	0,73	0,98	0,32
2	Марганец	0,68	0,41	0,33	0,69	0,75	0,71	0,88
3	Свинец	0,3	0,33	0,49	0,21	0,32	0,44	0,66
4	Цинк	0,61	0,68	0,47	0,51	0,23	0,61	0,42
<b>Коровы</b>								
1	Медь	0,93	0,57	0,29	0,44	0,77	0,84	0,51
2	Марганец	0,61	0,32	0,37	0,57	0,69	0,77	0,78
3	Свинец	0,37	0,27	0,53	0,33	0,39	0,22	0,56
4	Цинк	0,74	0,77	0,33	0,41	0,17	0,67	0,36

В условиях Голодностепской биогеохимической провинции медной недостаточности у овец содержание меди в печени падает в

41 раз, в головном мозге в 3 раза, и в крови в 2 раза ниже фоновых значений /29/. В других органах и тканях различия В содержании меди по сравнению с нормой не отмечены.

На основании полученных нами данных, можно, таким образом, заключить, что, во-первых, животные в зоне воздействия выбросов химического завода испытывают, умеренный дефицит меди, связанный, по-видимому с поступлением в их организм избыточного количества соединений серы. Эти соединения, восстанавливаясь до сульфидов в содержимом рубца и печени, связывают медь в недоступный для организма сульфид этого металла и вызывают возникновение у животных вторичного медного дефицита. /19/.

В 4,4, 6, 6,6 и 8,8 раза соответственно. Показано /15/, что при ежедневной даче овцам в течение 584 дней 50 мг свинца на кг корма содержание этого элемента повысилось в почках в 25, в ребре – в 46, в бедренной кости – в 28, в печени – в 9, в шерсти – в 8 и в головном мозге – в 7 раз по отношению к контролю. Из этой работы, как и из наших данных следует, что накопление свинца, в основном, происходит в почках, шерсти и костях.

Содержание марганца в органах и тканях овец, выпасаемых на территории техногенной провинции, не отличаются от контроля.

Содержание меди в организме коров из техногенной провинции существенно понижено. Особенно заметные различия (в 2 раза) установлены для печени, мозга и шерсти. В остальных изученных тканях эти различия колеблются в пределах 5-7%.

Таким образом, снижение уровня меди в организме, отмеченное выше у овец, наблюдается также у крупного рогатого скота и объясняется той же причиной – действием на животных сернистых соединений. В качестве другого фактора, ведущего к снижению уровня меди в организме животных, указываются кадмий и серебро, выбрасываемые в атмосферу промышленными предприятиями / 2, 15/. Однако в наших условиях загрязнение среды этими элементами невелико и основной причиной нарушения обмена меди следует признать сернистый ангидрид.

Таблица 1.3

Содержание микроэлементов в органах и тканях каракульских овец и коров в условиях техногенной провинции Самаркандского химического завода.

№	Органы элементов	Печень	Почки	Лёгкие	Мышцы	Шерсть	Цельная кровь	Головной мозг	Кость
<b>Овцы</b>									
1	Медь	29,6±0,7	3,5±0,3	2,3±0,1	1,2±0,02	2,9±1,1	0,54±0,01	1,62±0,3	1,6±0,6
2	Марганец	3,6±0,11	0,8±0,04	0,81±0,04	0,2±0,01	11,7±0,28	0,03±0,01	1,4±0,1	2,4±0,3
3	Свинец	0,5±0,05	0,9±0,2	0,2±0,02	0,2±0,03	12,0±1,9	0,14±0,03	1,3±0,06	1,6±0,4
4	Цинк	21,4±0,9	16,2±0,6	18,1±0,5	19,4±0,07	86,7±1,3	2,3±0,3	11,9±0,3	79,2±1,2
<b>Коровы</b>									
1	Медь	18,3±0,8	4,3±0,6	1,4±0,2	0,7±0,09	5,4±0,2	0,7±0,03	1,8±0,3	1,1±0,3
2	Марганец	3,5±1,2	1,2±0,4	0,8±0,1	0,2±0,03	9,8±1,0	0,09±0,01	0,44±0,02	9,1±0,4
3	Свинец	0,27±0,02	0,22±0,4	0,23±0,02	0,08±0,02	3,3±1,1	0,17±0,01	0,16±0,07	2,3±0,2
4	Цинк	26,6±2,2	11,6±1,6	9,7±1,0	18,7±0,9	77,6±3,3	2,4±0,1	7,6±1,2	58,3±2,8



Наши наблюдения хорошо соответствуют данным других авторов. Так у крупного рогатого скота, находящегося под воздействием сернистых соединений, концентрация меди в печени составляла 15, в головном мозге – 5,2, в сыворотке крови – 0,73 и в шерсти 6,0 мг/кг сухого вещества. В пересчете на свежее вещество это соответствует в печени 4,8 и в головном мозге – 1,3 мг/кг. [2] также указывают, что нижними границами физиологической нормы для крупного рогатого скота является 6,0 мг/кг меди в головном мозге, 15 – для печени, 0,60 – для сыворотки крови и 5,0 – для черной шерсти (в расчете на свежее вещество). Таким образом, содержание меди в шерсти и головном мозге коров, выпасаемых в окрестностях химического комбината, опускается ниже физиологической нормы и не может не сказаться на их состоянии здоровья и продуктивности.

Наиболее значительные различия в концентрациях цинка в органах и тканях коров их техногенной провинции по сравнению с контролем наблюдаются в кости, мышцах, шерсти и крови. В них разница составляет 30-40% по сравнению с фоном.

По уровню марганца существенных отклонений от нормальных содержаний в органах и тканях коров не наблюдалось. Самые значительные отклонения не превышают 12-17% и обнаруживаются в легких, почках и головном мозге. В отличие от меди и цинка содержание свинца в шерсти животных из техногенной провинции возрастает более чем 7,5 раза по сравнению с контролем. Значительные концентрации этого элемента наблюдаются также в кости, почках, головном мозге, печени и легких. В них содержание свинца выше, чем у контрольных животных на 39, 27, 25, 23 и 22% соответственно. Описана экспериментальная подкормка крупного рогатого скота свинцом, в результате которой концентрация этого элемента повышается в среднем в печени до 26,4, в почках до 50,3 и в крови до 0,8 мг/кг свежего вещества.

Корреляционная зависимость между содержанием микроэлементов в шерсти и прочих тканях приведена в таблице 1.4. Из нее следует, что наиболее тесная связь по содержанию меди у коров, выпасаемых в зоне действия химического комбината, наблюдается между шерстью и головным мозгом, как у контрольных животных наиболее тесная корреляция найдена между печенью и шерстью. Это наблюдение связано, по-видимому, с тем обстоятельством, что в техногенной провинции часть меди в печени присутствует в виде труднорастворимого сульфида и не отражает

обеспеченность организма этим элементом. Аналогичное явление имеет место и при нарушении медного обмена избытком молибдена и сульфатов. Понижены и коэффициенты корреляционной связи между шерстью и кровью, по сравнению с контролем. Достоверная связь ( $L < 0,05$ ) наблюдается по содержанию меди в шерсти и почках, мышцах и кости.

По уровню цинка и свинца наиболее тесная связь обнаруживается между шерстью и костью как у животных из техногенной провинции, так и в контроле. По содержанию марганца у коров корреляционная связь в обоих случаях наиболее высока между шерстью с одной стороны и печенью, и почками с другой.

### **Микроэлементы в органах и тканях желтых сусликов**

Для выявления воздействия выбросов химического комбината на микроэлементный статус желтых сусликов было отловлено 14 животных на территории техногенной провинции и 11 – в контрольной зоне. Результаты определения микроэлементов в органах и тканях сусликов представлены в таблице 1.5.

В доступной нам литературе мы не нашли данных о содержании микроэлементов в органах и тканях грызунов, обитающих в естественных условиях. Все имеющиеся данные касаются лабораторных (выварных) животных. Как следует из таблицы, содержание меди в органах и тканях животных техногенной провинции существенно ниже фоновых значений. Наибольшие различия (в 2 раза и более) отмечены для головного мозга, шерсти и печени. В прочих органах и тканях эти различия колеблются в пределах 10-38% и не всегда статистически достоверны.

Таким образом, обеднение организма медью под влиянием выбросов фосфатного производства, отмеченные выше для жвачных животных, наблюдается в полной мере на грызунах и не связано с особенностями строения пищеварительного тракта.

Таблица 1.4

Корреляция между содержанием микроэлементов в органах и тканях каракульских овец и коров в условиях техногенной провинции.

№	Органы элементов	Печень	Почки	Лёгкие	Мышцы	Цельная кровь	Головной мозг	Кость
<b>Овцы</b>								
1	Медь	0,7	0,50	0,25	0,52	0,70	0,96	0,22
2	Цинк	0,65	0,33	0,20	0,66	0,68	0,68	0,84
3	Свинец	0,28	0,29	0,43	0,20	0,31	0,36	0,69
4	Марганец	0,56	0,6	0,41	0,47	0,29	0,57	0,40
<b>Коровы</b>								
1	Медь	0,74	0,50	0,32	0,46	0,71	0,79	0,53
2	Цинк	0,51	0,35	0,31	0,53	0,57	0,62	0,83
3	Свинец	0,23	0,26	0,58	0,28	0,30	0,20	0,62
4	Марганец	0,63	0,59	0,27	0,23	0,26	0,45	0,49

Таблица 1.5

## Содержание микроэлементов в органах и тканях жёлтых сусликов

№	Органы элементов	Печень	Почки	Лёгкие	Мышцы	Шерсть	Головной мозг	Кость
<b>Фон(хозяйство) (n=11)</b>								
1	Медь	6,7±0,68	14,8±4,16	1,8±0,4	1,3±0,2	5,3±1,1	9,4±2,72	0,9±0,3
2	Цинк	16,3±1,23	13,6±0,7	11,7±2,3	12,2±3,2	39,6±2,7	19,3±2,4	24,7±4,1
3	Марганец	3,5±0,3	1,7±0,6	0,3±0,03	0,1±0,03	4,8±0,7	0,3±0,07	1,3±0,2
4	Свинец	0,2±0,06	0,2±0,08	0,1±0,6	0,1±0,11	1,3±0,4	0,1±0,09	1,5±0,4
<b>Техногенная провинция (n=14)</b>								
1	Медь	3,9±0,3	10,4±1,2	1,5±0,3	0,8±0,2	2,4±0,4	3,7±1,4	1,0±0,2
2	Цинк	11,7±1,1	9,8±0,7	9,6±1,1	7,9±1,4	26,4±1,2	15,6±2,2	13,1±2,3
3	Марганец	3,3±0,1	1,6±0,7	0,2±0,04	0,1±0,02	5,2±0,6	0,3±0,02	1,6±0,3
4	Свинец	0,4±0,09	0,4±0,08	0,1±0,04	0,2±0,06	6,2±1,1	0,2±0,22	3,3±0,7

Интересно, что у сусликов в отличие от жвачных и человека почти по содержанию меди значительно богаче печени. Такая картина наблюдается как в условиях физиологической нормы, так и техногенной провинции. Аналогичная ситуация наблюдается и у крыс, у которых содержание меди в почках достигает 22 мг/кг, при 7,6 мг/кг свежей ткани печени. Это явление связывается с повышенной способностью организма крыс к синтезу металлотионеинов. Металлотионеины – это низкомолекулярные белки, не обладающие ферментативной активностью, содержащие значительное количество сульфгидрильных групп и очень высоким сродством к некоторым металлоионам (цинка, кадмия, меди, свинца, ртути, золота и висмута).

Как и у жвачных, у сусликов из техногенной биогеохимической провинции существенно понижено содержание в органах и тканях цинка.

Наибольшие различия наблюдаются по содержанию этого элемента для кости и шерсти, и менее значительные, но статистически достоверные различия – для печени и почек. Уровень цинка в прочих исследованиях органах и тканях также обнаруживает тенденцию к понижению, которая, однако не достигает первого статистического порога значимости.

Шерсть сусликов как и других животных объективно отражает уровень в их организме меди и цинка, о чем свидетельствует элементов в шерсти и индикаторных органах (таблица 1.6).

По содержанию марганца заметных различий между животными из техногенной провинции и контролем не установлено, тогда как по уровню свинца эти различия весьма существенны. Особенно заметны они для шерсти, в которой уровень этого элемента превышает контроль почти в 5 раз и для кости, печени и почек (в 2 раза). В прочих исследованных органах и тканях отмечается аналогичная тенденция, но наблюдаемые различия статистически не достоверны.

Аналогичное повышение содержания свинца было отмечено в организме крыс, получавших в течение 14 дней по 20 мг свинца на килограмм живого веса. Концентрация этого элемента в печени увеличилась в 3,3 раза, в почках - в 2,5 раза, в головном мозге – 2 раза, при одновременном снижении уровня меди и цинка в этих органах. Таким на уровень меди и цинка в организме животных из техногенной провинции оказывают влияние, по-видимому, не только соединения серы, но и свинец. Интересно отметить что на важную

роль свинца на возникновение явления медной недостаточности было указано Ковальским В.В., который отмечает, что, очевидно, нарушение обмена меди у животных может быть вызвано не только недостатком меди, но и высоким содержанием свинца в почвах, “больных” пастбищ. Данные по антагонизму свинца и меди приводят также Н.В Баданин, Нехотяев и др. и Г.Н Гиреев, отмечающие, что действие свинца кумулятивно и он со временем накапливается в организме.

### **Содержание микроэлементов в волосе детей**

Для определения фоновых концентраций микроэлементов нами были отобраны образцы волоса черной окраски у 16 девочек и 16 мальчиков в возрасте 7-12 лет, обучающихся в школе селения Сазаган. Волос детей лучше, чем взрослого человека отражает микроэлементный статус организма, поскольку в меньшей степени подвергается воздействию различных косметических средств.

Результаты анализа волос детей из контрольной зоны близко соответствует данным, приведенным в литературе. Так, Анке и сотр. указывают, что содержание меди в волосе девочек, из зоны, не подвергавшейся воздействию промышленных выбросов, в возрасте 6-10 лет составляет 21, а мальчиков – 24 мг/кг. Интересно отметить, что в женском волосе содержание меди в 11-12 летнем возрасте составляет 15, а в мужском – в два с лишним раза больше – 37 мг/кг. В наших исследованиях фоновый уровень меди в волосе мальчиков был также выше, чем у девочек, но различия были не столь значительны. По данным Анке и сотр. содержание цинка в волосе девочек выше, чем у мальчиков на 9%, что подтверждается нашими данными. Мы также наблюдали более высокое содержание свинца и марганца в волосе девочек, чем у мальчиков. Различий по уровню мышьяка в волосе детей разного пола мы не обнаружили. По уровню марганца наши данные соответствуют цифрам, приводимым Анке и сотр. (1,0 мг/кг – для девочек, 1,1 мг/кг – для мальчиков). Данные о концентрации свинца в волосе детей, проживающих в непромышленной зоне, охватывают широкий диапазон колебаний – от 10,7 до 112,3 мг/кг.

Таблица 1.6

Корреляция между содержанием микроэлементов в органах и тканях жёлтых сусликов

№	Органы элементов	Печень	Почки	Лёгкие	Мышцы	Головной мозг	Кость
<b>Фон(хозяйство)</b>							
1	Медь	0,74	0,37	0,34	0,30	0,73	0,48
2	Цинк	0,54	0,35	0,29	0,41	0,63	0,70
3	Свинец	0,29	0,31	0,48	0,36	0,26	0,61
4	Марганец	0,71	0,65	0,30	0,26	0,47	0,35
<b>Техногенная провинция</b>							
1	Медь	0,71	0,42	0,27	0,21	0,68	0,30
2	Цинк	0,44	0,39	0,22	0,32	0,65	0,72
3	Свинец	0,17	0,33	0,37	0,21	0,19	0,59
4	Марганец	0,67	0,61	0,20	0,19	0,31	0,33

Наши результаты соответствуют средним величинам, приводимым для человеческого волоса по вышеперечисленным элементам, составляющим для меди – 19, цинка – 220, марганца – 0,25 – 5,7, свинца – 3-70, мышьяка - 0,60-3,7 мг/кг. К сожалению,

автором не приведены половые и возрастные различия микроэлементного состава волоса человека, что затрудняет их использование в целях биологического мониторинга.

Как видно из таблицы 1.7, уровень меди и цинка в волосе детей 7-12 летнего возраста – школьников, в зоне воздействия выбросов химического комбината – ниже, чем у детей из контрольной зоны. По содержанию этих элементов в волосе наблюдается та же картина, что и в шерсти сельскохозяйственных животных и желтых сусликов, а также сглаживание половых различий по концентрации этих элементов. По содержанию марганца в волосе существенных различий не отмечено. Волос детей из техногенной провинции обогащен свинцом по сравнению с контролем более чем в 3 раза и мышьяком – в 4 раза.

Таким образом, волосяной покров различных животных и человека можно считать индикатором содержания в организме ряда важнейших элементов. Уровни содержания элементов зависят как от состояния и возраста животного, так и от химического воздействия различных факторов окружающей среды.

**Таблица  
1.7**

**Содержание микроэлементов в волосе детей из техногенной провинции**

<b>Элементы место отбора, пол</b>	<b>Медь</b>	<b>Цинк</b>	<b>Свинец</b>	<b>Марганец</b>	<b>Мышьяк</b>
<b>Техногенная провинция (n=32)</b>	23	190	8,8	1,3	1,2
Девочки(n=16)	22,5±1,2	182±11	9,2±0,4	1,3±0,1	1,3±0,2
Мальчики(n=16)	23,5±1,5	198±8	8,4±0,2	1,3±0,1	1,1±0,1
<b>Фон (n=32)</b>					
Девочки(n=16)	25,0±0,7	232±6	2,3±0,1	1,3±0,1	0,3±0,1
Мальчики(n=16)	29,0±1,0	208±10	2,1±0,1	1,1±0,2	0,3±0,1



## Микроэлементный состав козьей шерсти в условиях горных пастбищ Узбекистана.

В Республиках Средней Азии разведение коз является традиционной отраслью животноводства, позволяющей включать в хозяйственный оборот скудные каменистые пастбища гор и предгорий, аналогично тому, как каракулеводство делает доступным для хозяйственного использования пастбищные угодья пустынь и полупустынь. Аридный климат, высокое рН почвы, широкое распространение в западных отрогах Тянь-Шаня металла рудных проявлений определяют своеобразие минерального состава пастбищного корма, не всегда удовлетворяющего потребность животных в жизненно важных макро- и микроэлементах, а нередко содержащего избыточное их количество. В этой приобретает определенное значение изучение условий минерального питания коз как важного резерва повышения их продуктивности и жизнеспособности.

Для изучения химического состава козьей шерсти было избрано поголовье хозяйства, расположенного в южных отрогах Нуратинских гор. В данном хозяйстве на основе скрещивания местных коз с козлами-производителями шерстной породы, а также чистопородного разведения, создано стадо высокопродуктивных животных шерстного и пухового направлений численностью 12,5 тыс. голов. В стаде присутствует также значительное число помесей разных поколений.

Шерсть коз шерстной породы относится к ангорскому типу (мохер) с преобладанием (до 95%) переходного волоса. Черные пуховые козы отличаются тем, что их шерсть делится на грубо блестящую ость (35%) и тонкий более длинный матовый пух (65%). Окраска шерстного покрова меняется в зависимости от времени года. Зимой, когда пух выступает над остью, шерсть имеет темно-серую или светло-серую окраску, а летом, когда пух вычесан, козы покрыты остевым волосом темного или темно-каштанового цвета. Черные пуховые козы выведены в результате скрещивания черных местных коз с белыми ангорскими (при скрещивании помесей 1 и 2 поколений).

В доступной нам литературе имеются лишь ограниченные данные о содержании микроэлементов в козьей шерсти. В исследованиях приводятся результаты определения в шерсти белых коз марганца, меди и цинка, составляющих соответственно 2,4+1,74;

2+1,4; 126+23. Авторы отмечают, что марганец и медь в шерсти коз не обнаруживают половых различий, но содержание цинка в шерсти козлов ниже, чем у коз и составляет  $113 \pm 18$  мг/кг. Этот же автор отмечает возрастные различия по содержанию меди у коз. Так в шерсти взрослых животных содержание этого элемента составляет  $3,0 \pm 1,4$  а у козлят -  $5,5 \pm 2,4$  мг/кг, в козьей шерсти при их недостаточном содержании в рационе содержится: марганца –  $1,1 \pm 0,6$ ; меди -  $2,3 \pm 1,0$ ; цинка -  $108 \pm 10$  мг/кг.

Результаты определения перечисленных элементов в белой шерсти коз Алтынсая приведены в таблице 1.8.

**Таблица 1.8**

**Содержание марганца, меди и цинка в белой козьей шерсти «Алтынсая»**

Показатель	Зольность, в %	Марганец	Медь	Цинк
$X \pm S_x$	$0,8 \pm 0,04$	$2,1 \pm 0,22$	$4,37 \pm 0,19$	$71,6 \pm 1,95$

Сравнение полученных нами результатов и данных показывает почти полное совпадение цифр по марганцу и меди, причем не только арифметической средней величины, но и значений квадратичного отклонения. Несколько меньшие величины последних, найденные нами, объясняются тем, что число проб шерсти, подвергнутых анализу, было выше, чем у упомянутого выше автора.

Что же касается цинка, то величины, полученные нами, ниже цифр, приводимых, даже для коз, испытывающих выраженный дефицит этого элемента. Является ли это свидетельством недостаточной обеспеченности коз, выпасаемых в Алтынсае, цинка, трудно сказать, поскольку экспериментальная проверка этого предположения не проводилась. Но имеются данные, а существовании в условиях лёссовых предгорий эндемического паракератоза у крупного рогатого скота, вызванного дефицитом цинка и витамина А и данные о положительном действии цинка на воспроизводительную функцию баранов, выпасаемых на аналогичных пастбищах. Наши результаты свидетельствуют о необходимости экспериментальной проверки роли добавок цинка в рацион коз Алтынсая.

Если по белой шерсти мы располагаем литературными данными для ограниченного круга микроэлементов, то для пигментированной шерсти в доступной нам литературе подобные сведения отсутствуют.

Результаты изучения микроэлементного состава пигментированной шерсти приведены в таблице 1.9.

**Таблица  
1.9**

**Содержание микроэлементов в пигментированной шерсти коз  
"Алтынская"**

Окраска и показатель	Зольность	Марганец	Медь	Цинк
<b>Черная (n=16)</b>				
X±Sx	1,9±0,04	8,9±0,5	6,23±0,3	90,5±4,0
<b>Темно-серая (n=22)</b>				
X±Sx	1,6 ±0,03	9,2±0,36	5,6± 0,2	88,5±42,5

Из таблицы следует, что по зольности и марганцу между пигментированной и белой шерстью наблюдаются существенные различия в 2 и 4 раза соответственно. Это хорошо согласуется с нашими более ранними наблюдениями о связи зольности и содержания марганца в шерсти с одной стороны и её пигментацией /20/ данными Брошара.

Содержание меди и цинка в пигментированной шерсти тоже выше ( $\alpha > 0,05$ ), чем в белой, но эти различия достигают всего 22-30% и вызваны скорее породными особенностями, поскольку пигментированная шерсть принадлежит пуховым козам, а белая – коз шерстной породы. Сравнивая полученные цифры с данными по содержанию указанных элементов в шерсти других жвачных животных, можно заметить, что уровень меди и марганца у пуховых Алтынсайских коз отвечает нормам, принятым для черной шерсти овец и крупного рогатого скота, и составляющей 120 мг/кг. Шерсть пуховых коз, подвергнутая нами химическому анализу, состоит, как уже отмечалось, в основном из двух функций - ости и пуха, в связи с чем представило определенный интерес выяснить различие микроэлементного состава этих фракций, чтобы оценить вклад каждой из них в результаты анализа. Исследовалась зимняя темно-серая шерсть (табл. 5. 10) в которой фракция пуха составляла 63±10 %.

Из таблицы видно, что пуховый волос богаче ости цинком и марганцем и беднее медью ( $\alpha > 0,05$ ), и таким образом, большая доля пуха в составе козьей шерсти- приводит к более высоким цифрам по первым двум элементам и к снижению результатов по третьему.

Кобальт, хром и возможно, никель относятся к числу микроэлементов, жизненная необходимость которых объясняется их

присутствием в составе молекул витаминов, гормонов и ферментов. В волосе человека их концентрация составляет 0,2-1,0; 0,13-3,6 и 0,2-6,5 мг/кг соответственно.

Таблица  
1.10

**Содержание микроэлементов в отдельных фракциях  
темно-серой козьей шерсти**

Показатель, фракция	Зольность	Марганец	Медь	Цинк
<b>Остево́й волос</b>				
X±Sx	1,6±0,05	7,2±0,78	5,6±0,51	74,0±6,9
<b>Пух</b>				
X±Sx	1,4±0,09	8,9±0,73	4,3±0,3	94,0±4,0

На содержание этих элементов существенное влияние оказывают пол и возраст животных, их физиологическое состояние, так, содержание никеля в волосе мужчин в четыре раза ниже, чем у женщин (0,87±0,15 мг/кг), а содержание хрома в волосе рожавших и нерожавших женщин составило соответственно 0,75 и 0,22 мг/кг. У новорожденных содержание хрома в волосе выше, чем у 2-3-х летних детей (0,9 и 0,44 мг/кг соответственно).

Результаты изучения содержания этих элементов в шерсти 2-5-летних коз, полученные методом эмиссионного спектрального анализа приведены в таблице 1.П, Из приведенных цифр следует, что содержание перечисленных в таблице микроэлементов в шерсти коз ближе к нижней границе значений, установленных для волоса человека. Концентрация кобальта и хрома в черной шерсти пуховых коз примерно одинакова, а никеля - в два раза выше.

Белая и черная шерсть не различались между собой по содержанию кобальта и никеля, как было отмечено нами и ранее при изучении шерсти каракульских ягнят, это объясняется большей способностью никеля и кобальта к образованию комплексов с лигандами, содержащими серу и азот (т.е. с кератином шерсти), чем с лигандами, содержащими заряженный кислород и азот (т.е. с меланином шерсти). Определение кобальта методом эмиссионного спектрального анализа дало меньшие величины, чем по данным нейтронно-активационного анализа (0,2 мг/кг), однако этим методом также не обнаружено различий между содержанием кобальта в белой и пигментированной шерсти, Что же касается хрома, то концентрация

этого элемента, по-видимому, связана с содержанием в шерсти меланина ( $\alpha < 0,05$ ), При параллельном определении хрома методом нейтронной активации нами получены несколько более высокие результаты, составившие для черной шерсти  $0,65 \pm 0,02$  и для белой -  $0,42 \pm 0,04$  мг/кг, причем и в этом случае сохранилась связь между пигментацией волоса и содержанием элемента.

**Таблица 1.11**

**Содержание кобальта, хрома и никеля в шерсти коз Алтынсая**

Окраска	Кобальт	Хром	Никель
Черная, n	5	9	13
X±Sx	$0,41 \pm 0,09$	$0,39 \pm 0,03$	$0,8 \pm 0,09$
Белая, n			
X±Sx	$0,47 \pm 0,09$	$0,27 \pm 0,03$	$0,7 \pm 0,16$

На основании полученных нами данных нельзя окончательно решить, удовлетворяют ли козы свою потребность в этих элементах, но так как у поголовья совхоза не отмечены признаки акаобальтоза и потребность в хrome и никеле у коз не превышает 50 мкг на голову в сутки, то можно допустить, что полученные нами цифры близки к физиологической норме. Помимо жизненно-необходимых для животного организма элементов, нами было исследовано содержание в шерсти и некоторых "токсичных" элементов - мышьяка, сурьмы, ртути (таблица 1,12).

Содержание ртути в козьей шерсти близко к цифрам, приводимым для волос человека, составляющим  $0,83 - 4,4$  мг/кг. Содержание мышьяка в волосе людей, не имеющих контакта с соединениями этого элемента, обычно ниже 1 мг/кг и составляет как правило  $0,3-0,5$  мг/кг. Наши цифры близки к нижней границе этого интервала, Интересно, что в волосе мужчин содержание мышьяка почти вдвое выше, чем у женщин и составляет соответственно  $0,62$  и  $0,37$  мг/кг.

**Таблица 1.12**

**Содержание мышьяка, сурьмы и ртути в шерсти коз Алтынсая**

Окраска параметры:	Мышьяк	Сурьма	Ртуть
Черная, n	10	8	8
X±Sx	$0.37 \pm 0.03$	$0.29 \pm 0.04$	$4.9 \pm 1.0$
Белая, n	7	33	27
X±Sx	$0.24 \pm 0.05$	$0.27 \pm 0.04$	$3.4 \pm 0.75$

Из наших данных следует, что белая шерсть коз беднее этим элементом, чем черная, Содержание сурьмы в шерсти коз "Алтынсая" приближается к таковому мышьяку. Сравнение наших результатов с данными для нормального человеческого волоса, составляющими 0,34 мг/кг позволяет считать, что полученные нами величины также не выходят за пределы нормы, Методом нейтронно-активационного анализа, использованы в наших исследованиях, удается наряду с описанными выше элементами определить с достаточной точностью золото, бром и самарий, содержание которых в козьей шерсти приведено в таблице 1,13.

Кроме того, нами была определена и концентрация в козьей шерсти лантана, составляющая 0,09 - 0,125 мг/кг, что ниже, чем в волосе человека, для которого получены значения 0,15 -0,65 мг/кг, тогда как содержание самария, напротив, выше. По остальным элементам полученные нами результаты близки к данным для человеческого волоса. Концентрация брома и сама этих условиях специальных ветеринарно-гигиенических исследований,

**Таблица 1.13**

**Содержание золота, брома и самария в шерсти коз Алтынсая**

<b>Окраска параметры:</b>	<b>Золото</b>	<b>Бром</b>	<b>самари</b>
Черная, n	12	6	4
X±Sx	0,0152±0,001	0,55±0,03	1,0±0,12
Белая, n	9	6	6
X±Sx	0,0102±0,004	0,37±0,08	0,45±0,09
Волос человека	0,0017-1,8	0,65-53	0,23

## Сурьма в шерсти сельскохозяйственных животных верхнего Зарафшана.

Концентрация сурьмы в земной коре очень мала и составляет  $4 \cdot 10^{-5}\%$  но это один из доступных элементов, вследствие наличия руд и минералов с большим её содержанием. Кроме того, сурьма содержится в виде примесей в рудах многих металлов, при переработке которых её выделяют в качестве побочного продукта.

Наиболее крупные разведанные запасы сурьмяного сырья находятся в республиках Средней Азии, Красноярском крае, Казахстане и на Кавказе, В Средней Азии запасы сурьмы сосредоточены в Верховьях Зарафшана и Южной Фергане. В связи с тем, что сурьма является высокотоксичным элементом, большой интерес представляет изучение содержания этого элемента в различных объектах биосферы - почвах, растениях, природных водах и живом организме, особенно в районах, где можно предполагать повышение уровня сурьмы в природных средах, как это имеет место в Верхнем Зарафшане, Аналогичные исследования биогеохимии сурьмы были выполнены в Южной Фергане /20, 15, 28, 29, 25, 29/ и показали актуальность этих исследований с точки зрения краевой медицины и ветеринарии.

Для химических исследований были отобраны образцы почв и произрастающих на них растений (по 20 проб), 18 проб воды и 234 образца шерсти (крупный рогатый скот - 112, овцы и козы по 55, верблюды - 12). Анализ сурьмы проводился методами атомно-абсорбционного и нейтронно-активационного анализов.

В доступной нам литературе достоверные данные о содержании сурьмы в шерсти животных отсутствуют. В этой связи была поставлена задача определить содержание сурьмы в персти сельскохозяйственных животных и выяснить факторы, оказывающие влияние на уровень этого элемента в шерсти - её окраски, расположение на теле, вида и возраста животных, природно-хозяйственных условий.

Содержание сурьмы в шерсти сельскохозяйственных животных различных видов отражено в таблице 1.14.

Таблица  
1.14

Содержание сурьмы в шерсти сельскохозяйственных животных

Параметр	Крупный рогатый скот	Верблюды	Овцы	Козы
(n)	112	12	23	16
$X \pm S_x$	$0,27 \pm 0,046$	$0,25 \pm 0,024$	$0,56 \pm 0,074$	$0,25 \pm 0,033$

Судя по данным, приведенным в таблице животные по его содержанию сурьмы в шерсти мало различаются между собой, а существенные различия, имеющиеся между овцами и животными других видов, связаны скорее с геохимическим фоном. У прочих видов животных как нижний, так и верхний пределы колебаний практически совпадают, и статистически достоверная разница между ними по этому показателю отсутствует. Это дает основание считать, что видовые различия по уровню сурьмы в шерсти, если и имеются, то сравнительно невелики, а основное влияние на этот показатель оказывают другие факторы.

Расположение на теле. Концентрация сурьмы в шерсти коров, состриженной с различных участков тела (хвост, бок) отражена в таблице 1.15, из которой видно, что поведение сурьмы отличается от такового марганца и цинка, содержание которых в шерсти с бока и хвоста достоверно различаются.

Таблица 1.15

Содержание сурьмы в шерсти крупного рогатого скота с различных участков тела

Параметр	Бок	Хвост
(n)	31	70
$X \pm S_x$	$0.31 \pm 0.03$	$0.25 \pm 0.02$

Таблица  
1.16

Содержание сурьмы в шерсти крупного рогатого скота и коз различной окраски

Параметр	Крупный рогатый скот			Козы	
	Чёрная	Белая	Красная	Чёрная	белая
(n)	25	5	66	9	8
$X \pm S_x$	$0,24 \pm 0,025$	$0,28 \pm 0,06$	$0,28 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,04$

Окраска. Содержание сурьмы в шерсти различной окраски приведено в таблице 1.16, из которой следует, что окраска: не



оказывает существенного влияния на содержание в шерсти сурьмы, как это отмечено и для других халькофильных элементов, в частности, для меди и цинка. Не найдены также различия и по содержанию сурьмы между пухом и остевым волосом, Возраст животных. Для выяснения влияния возраста животных на содержание изучаемого элемента были отобраны пробы шерсти 2-3-х дневных каракульских ягнят, 1-2-х летних и 3-4 летних овец (таблица 1.17). Из таблицы следует, что несмотря на значительное колебание цифр, меньшие значения встречаются у молодых, большие - у взрослых животных. Это дает основание полагать, что с возрастом концентрация сурьмы в шерсти животных обнаруживает тенденцию к повышению у молодых, большие - у взрослых животных. Это дает основание полагать, что с возрастом концентрация сурьмы в шерсти животных обнаруживает тенденцию к повышению.

Таблица 1.17

Влияние возраста овец на содержание сурьмы в шерсти.

Параметр	2-3-х дневные	1-2-летние	3-4-х летние	
	Ярочки Нурата	Бараны Кончоч	Бараны Кончоч	Овцы Джам
(n)	24	10	13	10
$X \pm S_x$	0,17	0,80	0,79	0,27

Геохимические факторы. Для выяснения влияния геохимических факторов на уровень сурьмы в шерсти нами были взяты пробы в 15 различных точках Верхнего и Среднего Зарафшана. Здесь были отобраны также пробы почв, дикорастущих и культурных растений, В шерсти овец и коз, выпасаемых в этих условиях, отмечено повышенное содержание сурьмы (в 10-15 раз выше фоновых значений), Так, у овец, выпасаемых неподалеку от месторождений сурьмы в Кончочской котловине содержание этого элемента в шерсти составило в 1980 году  $1,23 \pm 0,15$  мг/кг с колебаниями 0,3-2, 1 и в 1981 году -  $0,8 \pm 0,1$  с колебаниями 0,3-1,3. Ещё более высокие концентрации найдены в персти овец и коз, выпасаемых в долинах рек Шинка и Магияна -  $2,1 \pm 0,23$  мг/кг с колебаниями 0,3 - 7,2. Исследованных животных можно разбить на группы с нормальным (0,3 - 0,5 мг/кг) и повышенным (выше 0,5 содержанием сурьмы в шерсти. Это зависит, видимо, от того, находятся ли выпаса в зоне ореолов рассеянных рудных месторождений сурьмы или нет,

Шерсть овец и коз, выпасаемых на пастбищах предгорий (Джам, Алтынсай) беднее сурьмой в 2-3 раза, а крупного рогатого скота среднего Зарафшана содержит 0,067-0,165 мг/кг этого элемента. Различие связано с нахождением большинства изученных коров на стойловом, а овец и коз на пастбищном содержании, при котором в их организм поступает больше минеральных веществ с заглатываемыми почвенными частицами. В связи с тем, что корм стойловых животных более однороден, колебания концентрации сурьмы в их шерсти менее значительны, чем при выпасе.

### Сурьма в почвах и растениях

Сурьма в почвах вблизи месторождений этого элемента содержится в количестве 162-496 мг/кг при фоновом содержании в почвах Среднего Зарафшана, равном 0,4±0,02 мг/кг. Растения, произрастающие на обогащенной сурьмой почве (Кончоч) в 5-10 раз богаче этим элементом, чем растения из умеренно обогащённый сурьмой районов (Сарытаг) (таблица 1,19),

Больше других накапливает сурьму арча, полынь и табак. Аналогичные наблюдения были сделаны в сурьмяных биогеохимических провинциях Южной Ферганы. Следует отметить, что поступление сурьмы в растения затруднено и коэффициент её биологического накопления составляет всего  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  % против 0,4-0,2 у меди и цинка. Видимо, у растений существует барьерный механизм, ограничивающий поступление в них сурьмы. С водой мигрирует значительное количество сурьмы (таблица 1,20). Из таблицы следует, что реки верховий Зарафшана содержат 0,05 - 0,08 мкг/мл сурьмы, а ниже по течению устанавливается стабильная концентрация этого элемента равная 0,02 мг/мл. Резкое увеличение содержания сурьмы в воде р. Зарафшан связано с деятельностью Анзобского горно-обогатительного комбината, сточные воды которого, минуя отстойники, часто сбрасываются в реку и несут 10-100 кратное количество этого элемента. Воды Зарафшана, загрязненные стоками, используются для полива табака, люцерны и других сельхозкультур, обогащая их сурьмой, и некоторыми другими элементами. При среднегодовом стоке, равном 4,3 км<sup>3</sup>, Зарафшан выносит на равнину 80-90-т сурьмы в год. В связи с тем, что бассейн реки Зарафшан является замкнутой геохимической системой, сурьма и другие элементы, выносимые его водами на протяжении

тысячелетий, скапливаются в аллювии реки, в почвах, питаемых ирригационной сетью Зарафшана и его сухой дельте.

Шерсть животных Зарафшанской долины беднее сурьмой, чем в горной части в 1,5-2 раза и содержит 0,07-0,165 мг/кг этого элемента, Животные из хозяйств, расположенных в предгорьях (Джам, Алтынсай) имеют более высокое содержание сурьмы в шерсти чем животные из речной долины, причем повышено здесь содержание в шерсти не только сурьмы, но и ртути и золота, Колебания в содержании этого элемента у стойловых животных не превышает двух раз, тогда как у животных преимущественно пастбищного содержания, например, у коз Алтынсая, отмечены различия, достигающие 63 раза (0,27 и 17,0 мг/кг). Не исключено также, что на уровень сурьмы в персти оказывают влияние и генетические факторы.

Таблица 1.19

Содержание сурьмы в растениях Верхнего Зарафшана

Наименование растения	Место отбора	Содержание сурьмы
	Кончоч	
Барбарис	Штольня 41	2,2
Барбарис	Штольня 41	2,8
Барбарис	Штольня 47	1,6
Арча	Штольня 41	2,2
Арча	Штольня 44	7,7
Арча	Штольня 47	1,1
Табак	пос. Кончоч	4,0
Эстрагон	Склон горы	0,6
Полынь	Штольня 44	7,2
Сено вики	пос. Кончоч	0,4
Эфедра	Штольня 47	2,1
Люцерна	Саратаг	0,4
Барбарис	Саратаг	0,4
Можжевельник 1	Саратаг	1,2
Можжевельник 2	Саратаг	0,2
Полынь 1	Саратаг	0,3
Полынь 2	Саратаг	1,0
Эфедра	Саратаг	0,5
Люцерна	Площадка около АГОК	2,0
Табак	У гор	1,5

Таблица 1.20

## Содержание сурьмы в речной воде Верхнего Зарафшана

№	Место отбора пробы	Содержание
1	Исток Искандер-дарьи	0,069
2	Река Кончоч	0,047
3	Родник в берёзовой роще	0,043
4	Кавнок-сай	0,229
5	Кончоч, рудник скальный	0,229
6	Кончоч штольня 41	0,161
7	Кончоч штольня 44	2,060
8	Кончоч Штольня 47	2,060
9	Кончоч водопроводная вода	2,080
10	Рузи обнок	0,085
11	Река Матчи	0,050
12	Фандарья, горнообогатительный комбинат	0,0150
13	Фандарья, после сброса АГОК	3,0
14	Фандарья 1 км вниз	0,17
15	Зарафшан у моста 30 км вниз	0,070
16	Зарафшан у моста 50 км вниз	0,020
17	Зарафшан у моста 70 км вниз	0,020
18	Зарафшан плотина	0,060

Выполненные нами исследования свидетельствуют, что среднее содержание сурьмы в шерсти сельскохозяйственных животных колеблется в пределах 0,025-0,165 мг/кг и мало зависит от её окраски, расположения на теле и вида животных, но повышается с возрастом. В районах рудных месторождений уровень сурьмы в персти животных может возрастать в 70-100 раз и достигать 27 мг/кг. Учитывая, что, находясь на пастбище, овцы и козы собирают корм со значительной территории, анализ их шерсти может дать ценные сведения о рудопроявлениях сурьмы и металлов, в парагенезе с которыми она встречается.

## **Золото в шерсти сельскохозяйственных животных.**

Данные о содержании золота в шерсти сельскохозяйственных животных в доступной нам литературе отсутствуют. В волосе человека содержание золота колеблется в тысячу раз - от 1,7 мкг до 1,8 мг на кг [17]. По данным других авторов содержание золота в человеческом волосе колеблется в пределах 1,5-5 мкг/кг. В наших исследованиях близкие цифры получены в персти примерно у 15% сельскохозяйственных животных, однако в большинстве проб нами найдены значительно большие величины. В шерсти овец из хозяйств, удаленных от рудопроявлений золота (Касанского, Пайарыкского, Нурабадского районов), содержание этого элемента составляет в среднем около 12-15 мкг/кг с крайними значениями 1-30 мкг/кг. При выпасе животных в золоторудных районах (Фаришского, "Марджанбулак", Галля-Аральского и "Кукча" Гиждуванского районов) среднее содержание золота в шерсти вдвое выше - 30-35 мкг/кг, а у отдельных животных достигает 50-80 мкг/кг (таблица 1,21).

Аналогичные результаты получены и для крупного рогатого скота, у которого содержание золота в большинстве образцов персти (57 или 73) не превышает 30 мкг/кг и только в отдельных случаях достигает 40-70 мкг/кг. Эти случаи отмечены в среднем течении реки Зарафшан, известной своей золотоносностью. Проведенные исследования позволяют считать, что персть животных в известной степени отражает геохимическую ситуацию территории в отношении золота и может служить в качестве дополнительного зооиндикационного критерия при поисках данного элемента.

Волос лошадей и щетина свиней мало отличается по содержанию золота от шерсти овец и крупного рогатого скота. Следует, однако, отметить, что в волосе лошадей концентрация золота в среднем несколько ниже, а у свиней - слегка выше чем у жвачных.

## Уран в шерсти сельскохозяйственных животных.

Данные о содержании урана в эпидермальных образованиях весьма ограничены. В доступной нам литературе приводится цифра для содержания урана в волосе человека равная 0,13 мкг/кг. В шерсти у сельскохозяйственного животного Узбекистана обнаружены значительно большие концентрации урана, колеблющиеся от 0,4 до 60 мкг/кг, т.е. Почти в 160 раз. У 46 % изученных животных (27 из 62) концентрация урана в шерсти находится в интервале 1 – 10 мкг/кг. Еще 37 % результатов на концентрацию 11-30 мкг/кг, содержание свыше 30 мкг/кг встречаются меньше, чем в 1/5 исследованных проб (таблица 1.21). В отдельных случаях высокие концентрации урана в шерсти животных удается связать с пастбищей вблизи месторождений этого элемента, в других – высокая концентрация урана (свыше 60 мкг/кг) найдено в шерсти животных, выпасаемых вдали от известных рудопроявлений этого металла. Среднее содержание урана в шерсти овец составляет  $11,3 \pm 6,8$ ; крупного рогатого скота  $-22,6 \pm 2,7$ ; свиней –  $18,8 \pm 4,4$  и лошадей –  $9,3 \pm 2,5$ . Из этих данных, однако, нельзя заключить, что между изученными видами сельскохозяйственных животных имеются существенные различия по содержанию урана в шерсти, поскольку они статистически не подтверждаются. Но были не установлены различия по содержанию урана в шерсти и в зависимости от ее окраски и расположения на теле. Поскольку данные о содержании урана в шерсти животных из других регионов у нас отсутствовали, трудно оценить, являются ли наши результаты типичными или отклоняются от нормы в ту или иную сторону. Если судить по отношению золота к урану в человеческом волосе равном примерно 1:10, то в шерсти исследованных животных оно выше на целый порядок и составляет 1:1 и шерсть животных, таким образом значительно богаче ураном чем волос человека. Учитывая, что уран и кальций имеют близкие ионные радиусы и что биогеохимический фон Узбекистана и других республик Средней Азии характеризуется повышенным уровнем кальция, можно предположить, что отмеченное нами повышенное содержание урана в шерсти животных является специфической особенностью данного региона. Однако это предположение может быть доказано только путем проведения более широких сопоставительных исследований.

## Содержание золота шерсти сельскохозяйственных животных

Классы	Каракульские овцы						Крупный рогатый скот			Свиньи	Лошад и
	Нурабадский район	Галляралский район	Ксанский район	Фаришский район	Пайарикский район	Гиждуванский район	Булунгурский район	Акдарьинский район	Касанский район	Булунгурский район	Иштиханский район
1-10	4	-	3	-	2	1	4	4	4	2	8
11-20	1	6	5	-	5	3	2	18	2	5	2
21-30	2	9	-	9	2	1	1	10	2	1	-
31-40	1	6	-	8	-	2	3	-	1	1	-
41-50	-	1	-	5	-	2	-	-	-	1	-
51-60	-	-	-	2	-	1	-	2	-	-	-
61-70	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
71-80	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X	16,6	29,6	12,5	34,6	16,3	29,0	19,2	20,9	14,6	20,7	8,0
Sx	3,8	3,5	1,2	2,6	1,7	5,0	4,0	3,5	2,5	4,0	1,6

## Использование дифенилкарбазона в сочетании с атомно-абсорбционным анализом для определения микроэлементов в природных объектах

### Экстракционное концентрирование

Экстракционное концентрирование - метод, наиболее часто совмещаемый с атомной абсорбцией. Для экстракционного концентрирования в атомной абсорбции используют экстракцию внутри комплексных соединений. Опубликовано множество работ, в которых описаны методы определения более 60 элементов. О реагентах, используемых для экстракции в атомной абсорбции, накоплен обширный материал. Селективность атомной абсорбции позволяет широко использовать групповые реагенты, такие как диэтил- и пирролидиндитио- карбаматы, дитизон, оксихинолин и др.

Распространенным реагентом является диэтилдитиокарбамат натрия (ДДК натрия) взаимодействующий более чем с 40 элементами. Его использованию препятствует неустойчивость реагента в кислых средах. Скорость разложения дитиокарбаминовой кислоты пропорциональна концентрации водородных ионов. Кроме того, комплексообразование протекает в достаточно узком интервале рН, что затрудняет разделение элементов, мешающих совместной экстракции.

Более широко для экстракционного концентрирования в атомной абсорбции используют пирролидиндитиокарбамат аммония (ЦДКА). Этот реагент также взаимодействует со многими металлами, причем в растворах он более устойчив, чем ДДК натрия. Однако ЦДКА труднодоступен и довольно дорог. Имеются попытки использования аналогов диэтил- и пирролидиндитиокарбаматов.

К числу часто используемых в атомной абсорбции реагентов относится дифенилдитиокарбазон, иначе дитизон. Свойства дитизона и условия образования дитизонатов металлов достаточно полно изложены в работах. Растворимость реагента в углеводородах очень мала, гораздо большую растворимость дитизон и дитизонаты имеют в хлороформе и четыреххлористом углероде, растворителях, образующих в процессе сгорания и пирролиза токсичные продукты. К недостаткам дитизона может быть также отнесено разложение его растворов под действием сильных окислителей, света и тепла. Недостатком 8-оксихинолина, одного из самых универсальных реагентов, взаимодействующих более чем с 50 элементами, является



высокое рН образования многих оксихинолатов. Кроме того, для экстракции оксихинолинов обычно используют хлороформ. Для экстракционно-атомно-абсорбционного определения используют также ацетилацетон (АА), реагент из группы  $\beta$ -дикетонов, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и ароматический диамин.

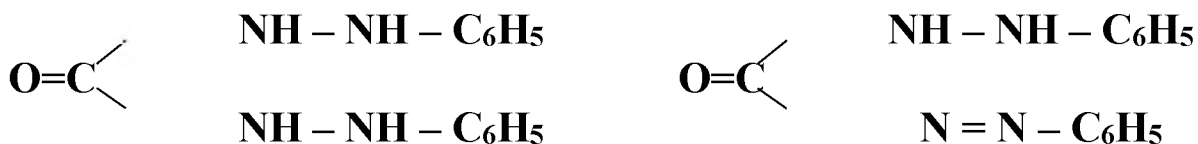
Растворители, используемые для атомной абсорбции с импульсной атомизацией, должны, в основном, отвечать требованиям, предъявляемым химией экстракции, то есть должна иметь место высокая растворимость реагента и комплексов в растворителе, низкая растворимость растворителя в воде и воды в растворителе и т.д.

Этим требованиям не вполне отвечает часто применяемый в атомной абсорбции метилизобутилкетон (МИБК). Он имеет высокую растворимость в воде (1,9 процента), кроме того, МИБК, по-видимому, склонен к образованию эмульсий в водной фазе, что требует центрифугирования фаз для их разделения.

В наших исследованиях обратили внимание на дифенилкарбазон. Используемый в качестве экстракционно-фотометрического реагента при определении следов металлов в органах и тканях животных. Реагент взаимодействует с большим количеством переходных металлов, имеет достаточно высокие значения констант распределения дифенилкарбазоната при экстракции констант распределения дифенилкарбазонатов при экстракции их толуолом и пиримидином. Немаловажным достоинством дифенилкарбазона является его распространенность и доступность.

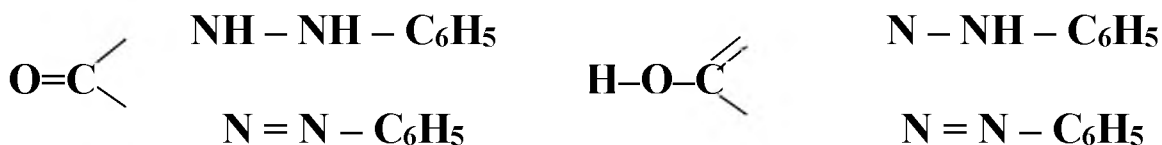
## Свойства дифенилкарбазона и его металлокомплексов.

Дифенилкарбазон –  $C_{13}H_{12}ON_4$  – представляет собой игольчатые кристаллы оранжевого цвета. Обычно используемый дифенилкарбазон (ДФК) является продуктом окисления дифенилкарбазида.



Дифенилкарбазид      Дифенилкарбазон

Являясь слабой одноосновной кислотой, дифенилкарбазон существует в органических растворителях в двух формах – кетонной и енольной:



Кетонная форма ДФК      енольная форма ДФК

Константа диссоциации дифенилкарбазона, определенная при  $\mu = 0,1$  равняется  $(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$ , его растворимость в воде очень незначительна –  $1,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Относительно более высокую растворимость имеет ДФК в некоторых органических растворителях: бензоле, толуоле, спиртах, кетонах и др. (таблица 1.21).

Таблица 1.22

**Константы распределения и растворимость дифенилкарбазона в некоторых органических растворителях**

Растворитель	S моль/л	Lg P <sub>МА</sub>	Литература
Толуол	$1 \cdot 10^{-2}$	1,59	
Четыреххлористый углерод	$2,75 \cdot 10^{-3}$	0,88	
Бензол	-	1,0	
Метилизобутилкетон	-	2,61	

Характер спектров поглощения дифенилкарбазона зависит от природы растворителя (таблица 1.23).

Таблица 1.23

Максимум абсорбции и коэффициенты молярной экстракции  
дифенилкарбазона

Растворитель	$\lambda_{\text{нм}}$	E
Толуол	289	$(10,8 \pm 0,1) \cdot 10^3$
	467	$(1,21 \pm 0,5) \cdot 10^3$
	565	$(0,17 \pm 0,01) \cdot 10^3$
Четыреххлористый углерод	288	$(1,25 \pm 0,5) \cdot 10^3$
	465	$(3,04 \pm 0,05) \cdot 10^3$
	555	$(0,91 \pm 0,06) \cdot 10^3$

Дифенилкарбазон взаимодействует со многими металлами, образуя внутрикмоплексные соединения, экстрагируемые бензолом и другими органическими растворителями. Со многими металлами реакции чувствительны и достаточно специфичны, поэтому реагент довольно широко применяют в фотометрическом анализе. ДФК используют для открытия меди. Оптимальные условия реакции находятся в пределах pH 4-6. Экстрагируют медь бензолом или толуолом. В слабокислой среде pH 5-6 с дифенилкарбазоном взаимодействует индий, образуя комплексы фиолетового цвета. ДФК используют для спектрофотометрического определения ртути(II). Комплексы ртути с ДФК, образующиеся при pH 6,5-8,0, экстрагируют бензолом.

Экстракция некоторых дифенилкарбазонатов толуолом изучалась Балтом и Ван-Даленом. Ими рассчитаны константы экстракции и определены константы распределения дифенилкарбазонатов кадмия (II), кобальта (II), меди (II), меди (II), железа (II), железа (III), ртути (I), марганца (II), свинца (II), олова (II), цинка (II). Методом изомолярных серий определен состав комплексов. Данные, полученные авторами, представлены в таблице 1.24.

Таблица 1.24

## Экстракция некоторых дифенилкарбазонатов толуолом

Комплекс	Логаримы и константы экстракции	Логарифмы и константы распределения
Кадмий	-8,15	0,04
Кобальт	-7,0	1
Медь	4,13	2,52
Медь	1,27	2,94
Железо	-4,7	3
Железо	1,05	2,45
Ртуть	5,26	3
Марганец	-11,54	-0,3
Никель	-6,1	-0,1
Свинец	-5,5	1,18
Олово	-2,06	2,3
Цинк	-6,76	0,11

Дифенилкарбазон, в котором металл может связываться как по кислороду, так и по атомам азота, обладает высокой реакционной способностью, охватывающей часть переходных металлов, ионы которых имеют частично заполненные и заполненные  $d$  —уровни. В заштрихованных клетках таблицы 2.4 представлены элементы, в определенных условиях взаимодействующие с дифенилкарбазоном. Таблица составлена по вышеприведенным литературным сведениям. Вследствие близкого сходства химических структур дифенилкарбазона и дитизона, с ДФК вступают в реакцию многие элементы группы дитизиона. Общее количество элементов, взаимодействующих с дифенилкарбазоном, несколько превышает количество элементов, реагирующих с дитизоном. Это делает дифенилкарбазон очень удобным реагентом группового действия.

## Экстракция дифенилкарбазонатов смесями растворителей.

Координационная ненасыщенность и гидрофильность ряда комплексов дифенилкарбазона являются одной из причин того, что константы экстракции этих комплексов имеют низкие значения при экстракции их неполярными или слабо полярными растворителями.

Таблица 1.25.

**Элементы периодической системы Д.И. Менделеева,  
взаимодействующие с дифенилкарбазоном.**

H																	H e
Id	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Kr
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Cs	Jr	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ku														
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Kr	Tm	Yb	Lm	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Rk	Cf	Rs	Fm	Md	No	Er	

Экстракция таких гидратированных внутрикомплексных соединений может быть обеспечена добавлением активных растворителей. Растворителем наиболее часто используемым с ДФК является толуол - удобный для экстракционно-атомно-абсорбционных методов /129/. Экстрагируемость металлов, образующих с ДФК координационные ненасыщенные комплексы, можно повысить добавлением донорно-активных добавок. Так, изучение синергетической экстракции в системе Me-ДФК - трибутилфосфат - бензол /137/ показало, что происходит значительное увеличение коэффициентов распределения при экстракции некоторых из вышеуказанных элементов. Аналогичный синергизм проявляется и

при использовании системы ДОК - пиридин - толуол при экстракции цинка и меди /131/.

### **Экстракция кадмия, кобальта, меди, марганца, никеля, свинца и цинка раствором дифенилкар- базона с пиридином в толуоле**

В тройной системе толуол-пиридин-вода пиридин является компонентом, полностью смешивающимся как с водой, так и с толуолом. Изменение соотношения между компонентами меняет составы фаз после экстракции. Это, в свою очередь, может воздействовать на экстракцию внутрикомплексных соединений, особенно при изменении соотношения между объемами фаз - водой и органической. Кроме того, в присутствии пиридина, являющегося полярным растворителем, возможно изменение растворимости дифенилкарбазона в толуоле.

Поэтому нами было изучено распределение пиридина в системе вода-пиридин-толуол и определена растворимость дифенилкарбазона в смеси толуол-пиридин. Для этой цели нами построена винодельная диаграмма в треугольных координатах (рмо.2.1). Диаграмма определяет граничные условия гетерогенности системы и показывает, что даже при очень высоких концентрациях пиридина, а системе, например, 5 М и соотношении между объемами фаз  $V/V_0$  - 10, количество вода в экстрагенте незначительно (не превышает 2 %). То есть диапазон использования системы для экстракционного концентрирования очень широк.

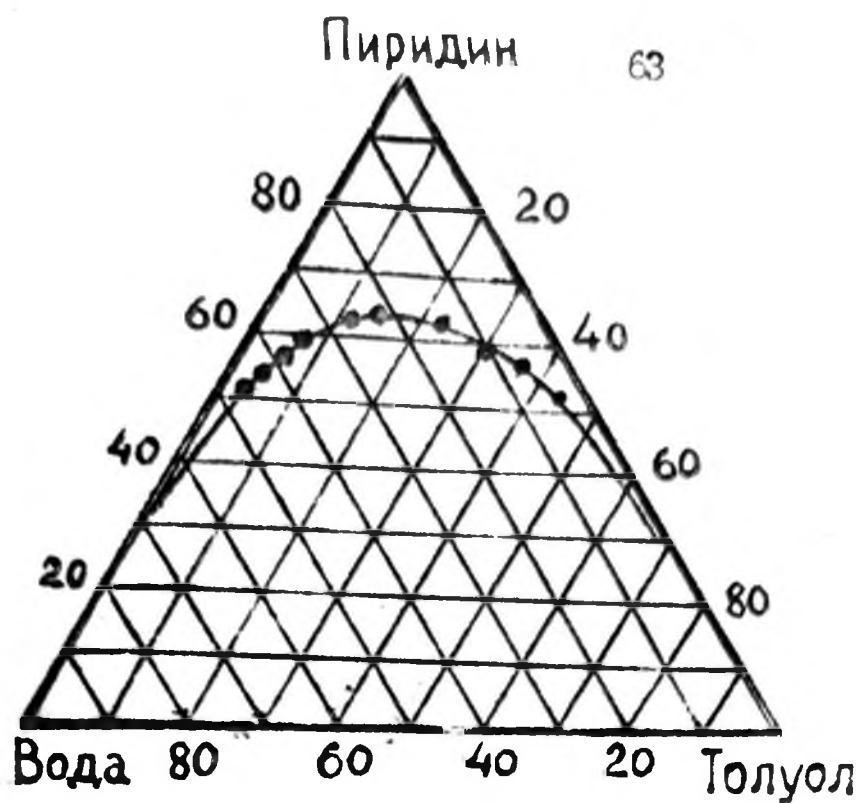


Рис. 2.1 Кривая растворимости для тройной системы толуол - вода - пиридин.

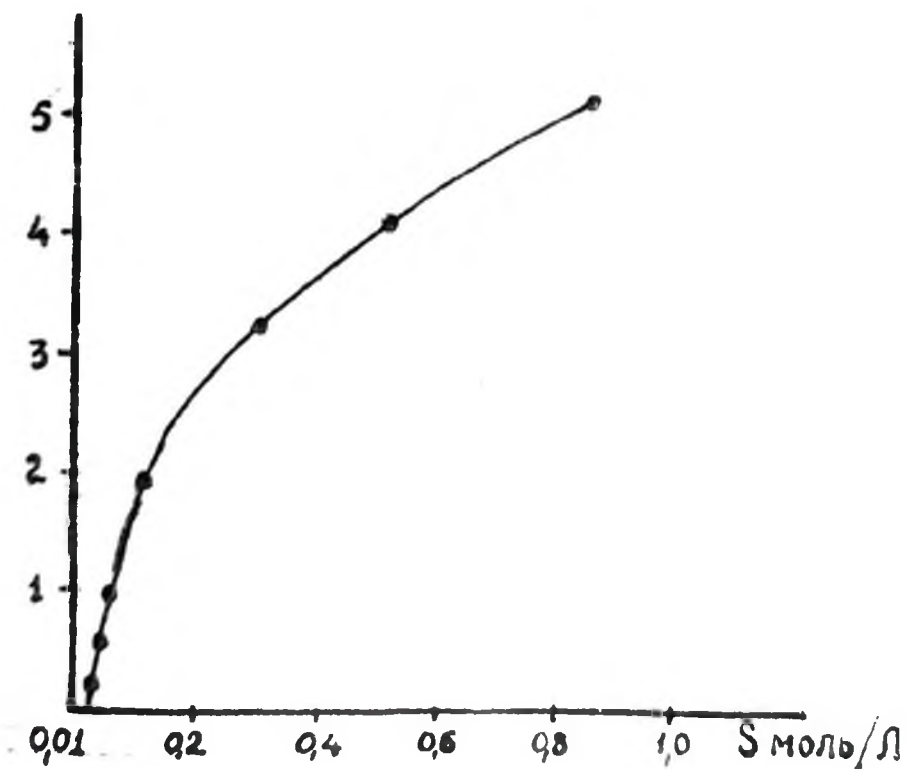


Рис. 2.2 Растворимость дифенилкарбазона в смеси пиридин - толуол в зависимости от концентрации пиридина

Коэффициент распределения пиридина имеет численное значение,  $E_{py} = 0,98 \pm 0,03$ , которое для удобства расчетов можно считать равным 1. Данные о растворимости ДФК в смеси растворителей толуол-пиридин при различных концентрациях пиридина приведены на рис.2.2, из которого следует, что растворимость дифенилкарбазона в этой смеси функционально зависит от концентрации пиридина в толуоле  $S = f(C_{py})$ . А так как при  $E_{py} = 1$

$$C_{pyT} = C_{pyB} = V_{py} / (V_T + V_B + V_{py})$$

$C_{pyT}$  - концентрация пиридина в толуоле;

$C_{pyB}$  - концентрация пиридина в водной фазе;

$V_T, V_B, V_{py}$  - объемы каждого из компонентов, то предельная концентрация дифенилкарбазона в экстрагенте не должна превышать следующего значения на кривой растворимости

$$[ДФК] \leq S = f(V_{py} / (V_T + V_B + V_{py}))$$

В противном случае произойдет осаждение ДФК в экстракте (таблица 1.26).

Использование системы дифенилкарбазон-пиридин-толуол для разработки экстракционно-атомно-абсорбционных методов требует знания влияния рН на экстракцию металлов, состава комплексов, констант распределения и констант экстракции экстрагирующихся соединений.

**Таблица 1.26**

**Изучение растворимости ДОК в смеси толуола с пиридином при различных концентрациях пиридина**

[Py]	Вес ДФК исходный, г	Вес ДФК после выпаривания, г	S моль/л
-	64,0	23,8	$10^{-2}$
0,1	71,0	27,3	$1,125 \cdot 10^{-2}$
0,2	78,0	29,5	$1,125 \cdot 10^{-2}$
0,5	90,0	33,6	$1,400 \cdot 10^{-2}$
1,0	182,0	66,0	$2,75 \cdot 10^{-2}$
2,0	630,0	236,1	$9,837 \cdot 10^{-2}$
3,0	620,0 <sup>X</sup>	293,0	$2,441 \cdot 10^{-1}$
4,0	1260,0 <sup>XX</sup>	565,2	$4,710 \cdot 10^{-1}$
5,0	2500,0 <sup>XX</sup>	1117,4	$9,312 \cdot 10^{-1}$



х - Растворяли в 25 мл при нагревании, отбирали 1С мл при 20°с, выпаривали

хх - Растворяли в 10 мл, отбирали 5 мл.

Влияние рН на экстракцию. Предварительно была найдена зависимость экстракции элементов от времени контакта фаз. Выяснено, что при времени контакта фаз 2 минуты коэффициенты распределения для всех исследуемых нами элементов как без пиридина в экстрагенте, так и с пиридином принимают постоянное значение.

Результаты исследований влияния рН на экстракцию элементов в системе Ме- ДФК - толуол представлены на рисунках 2.3, 2.4. Графически зависимость влияния рН от степени извлечения металлов описывается S - образными кривыми. Экстракция дифенилкарбазонатов протекает в более кислой среде, если рН устанавливали ацетатным буфером, в случае цитратно-фосфатного буфера рН экстракции выше для экстрагентов одинакового состава. При рН > 9 степень извлечения исследуемых металлов уменьшается, по всей вероятности, в результате гидролиза.

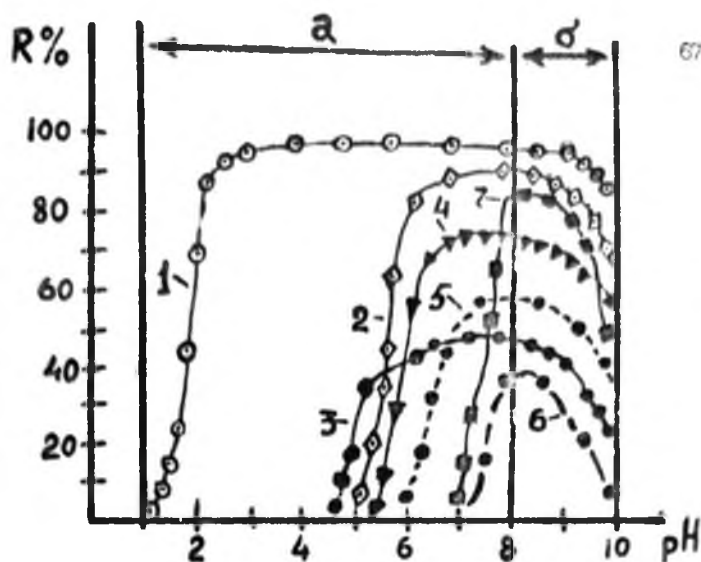


Рис. 2.3 влияние рН на экстракцию некоторых металлов дифенилкарбазоном в толуоле.

а - 0,1 М ацетатный буфер, б - 0,1 М борно-щелочной буфер. [ДФК] -  $5 \cdot 10^{-3}$  М.

1 - Cu, 2 - Co, 3 - Ni, 4 - Zn, 5 - Cd, 6 - Mn, 7 - Pb.

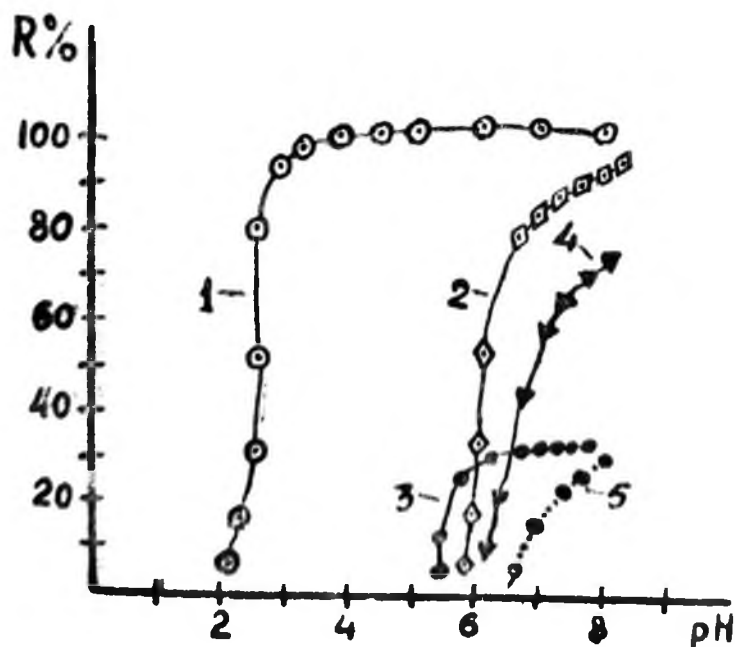


Рис. 2.4 Влияние pH на экстракцию некоторых металлов дифенилкарбазоном в толуоле 0,1 М цитратно-фосфатный буфер, [ДФК] -  $5 \cdot 10^{-3}$  М. 1 - Cu, 2 - Co, 3 - Ni, 4 - Mn, 5 - Cd.

Максимальное значение степени извлечения, как следует из рис. 2.3, 2.4, невелико и составляет для кадмия - 52 процента, кобальта - 96,6 процента, меди - 99 процентов, марганца - 41,3 процента, никеля - 47,1 процента, свинца - 94 процента. Одной из причин этого может являться координационная ненасыщенность комплексов.

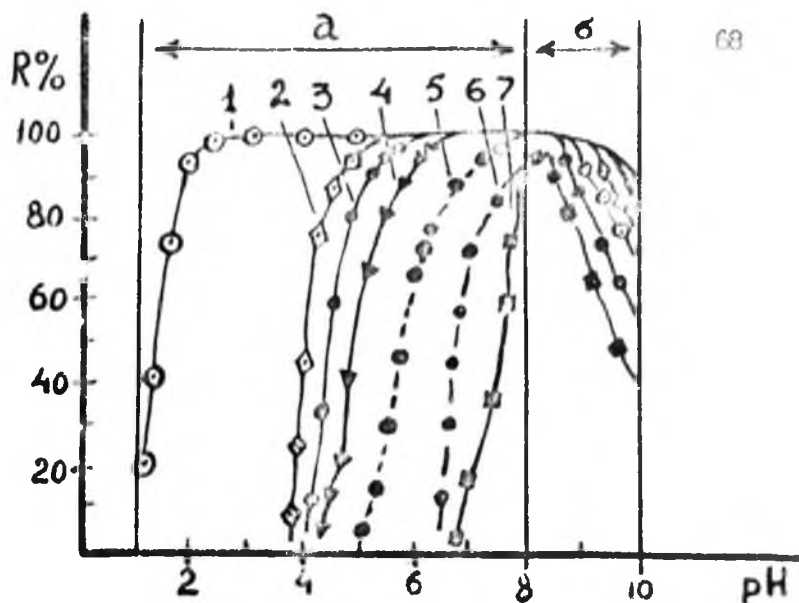


Рис. 2.5 Влияние pH на экстракцию некоторых металлов дифенилкарбазоном с пиридином в толуоле.

а - 0,1 М ацетатный буфер; б - 0,1 М борно-щелочной буфер. [ДФК] -  $5 \cdot 10^{-3}$  М, [Py] - 0,1 М, при экстракции меди [Cu] - 0,01 М. 1 - Cu, 2 - Co, 3 - Ni, 4 - Mn, 5 - Cd, 6 - Pb, 7 - Pb.

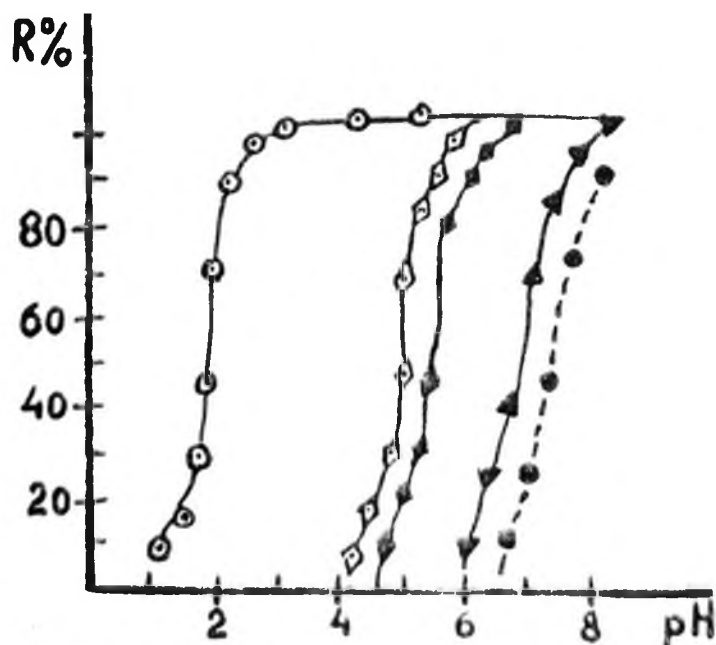
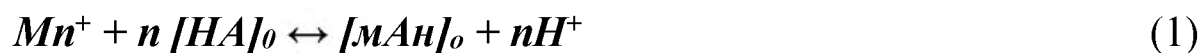


Рис. 2.6 Влияние pH на экстракцию некоторых металлов дифенилкарбазоном с пиридином в толуоле.  
 0,1 М цитратно-фосфатный буфер. [ДФК] -  $5 \cdot 10^{-3}$  М.  
 [Pу] - 0,1 М, при экстракции меди [Pу] - 0,01 М.  
 1 - Cu, 2 - Co, 3 - Ni, 4 - Zn, 5 - Cd.

При добавлении пиридина к экстрагенту зависимость степени извлечения металлов от pH также описывается S - образными кривыми (рис.2.5, 2.6). При  $\text{pH} > 9$  степень извлечения элементов уменьшается. Более благоприятным для экстракции является ацетатный буфер (в случае свинца - борно-щелочной), чем цитратно-фосфатный, который, ко всему прочему, маскирует марганец и свинец.

Степень извлечения для всех элементов кроме свинца в кислой области увеличивается. Максимальное значение ее превышает 99 процентов. Это свидетельствует о том, что в присутствии пиридина имеет место синергетическая экстракция и, по всей вероятности, образуются сметанные комплексы.

Определение стехиометрического соотношения Me : ДФК  
 Экстракция дифенилкарбазонатов толуолом может быть представлена уравнением:



с константой экстракции

$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_o [H^{+}]^n}{[M^{n+}] [HA_o]^n} \quad (2)$$

или

$$K_{ex} = E \frac{[HA]_o^n}{[H^{+}]^n} \quad (3)$$

В логарифмической форме уравнение 3 будет иметь вид:

$$\lg E = \lg K_{ex} + n \lg [HA]_0 + n \text{pH} \quad (4)$$

Если влияние рН на экстракцию дифенилкарбазонатов представить в координатах  $\lg E$  - рН, то, как следует из рисунка 2.7, прямолинейный участок зависимости имеет наклон, равный 2. Это является подтверждением того, что экстрагируемые комплексы имеют состав  $Me$  ДФК<sub>2</sub>.

Для образования смешанных комплексов в присутствии пиридина уравнение реакции экстракции можно записать следующим образом:



с константой экстракции

$$K_{exs} = [MeAnSm]_0 [H^+]^n [Me^{n+}]^{-1} [HA]_0^{-n} [S]^m \quad (6)$$

или

$$K_{exs} = E [H^+] [HA]^{-n}_0 [S]^m \quad (7)$$

или в логарифмической форме

$$\lg E = \lg K_{exs} + n \text{pH} + n \lg [HA]_0 + m \lg [S] \quad (8)$$

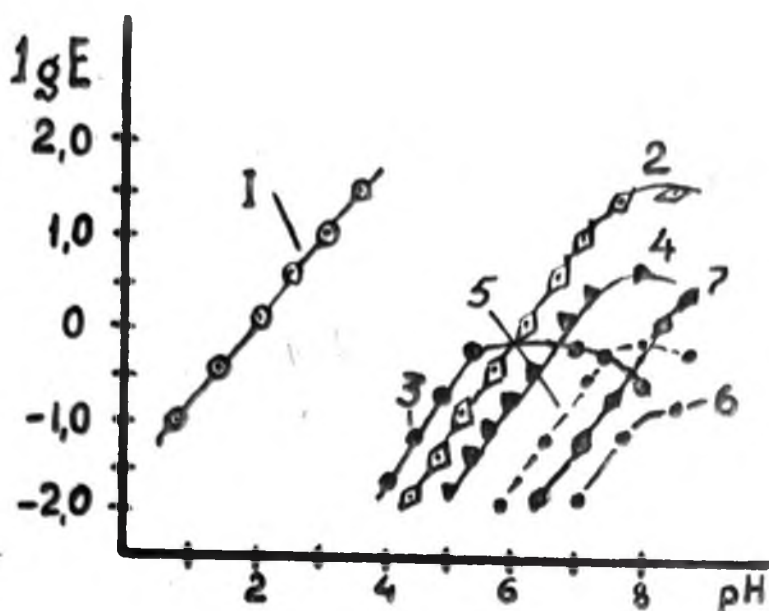


Рис. 2.7 Влияние рН на экстракцию некоторых металлов дифенилкарбазоном в толуоле

ДФК -  $5 \cdot 10^{-3}$  М. 1 - Cu, 2 - Co, 3 - Ni, 4 - Zn, 5 - Cd, 6 - Mn, 7 - Pb.

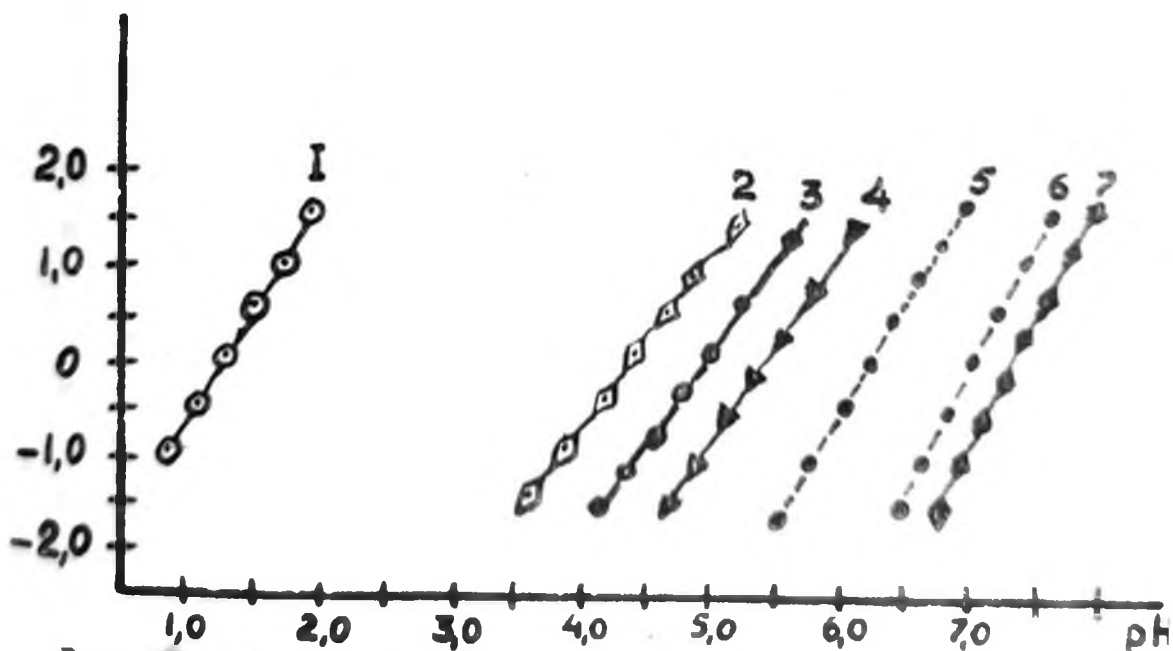


Рис. 2.8 Влияние pH на экстракцию некоторых металлов дифенилкарбазоном с пиридином в толуоле.

0,1 М ацетатный буфер; ДФК -  $5 \cdot 10^{-3}$  М; Р<sub>у</sub> - 0,1 М, при экстракции меди Р<sub>у</sub> - 0,01 М.  
1 - Cu, 2 - Co, 3 - Ni, 4 - Zn, 5 - Cd, 6 - Mn, 7 - Pb.

Коэффициент  $n$  в уравнении (8) равен 2, так как наклон прямолинейного участка зависимости  $\lg E$  от  $pH$  равен 2 (рис. 2.8).

Для определения состава экстрагирующихся смешанных внутрикомплексных соединений использовали уравнение (8), из которого следует, что если при постоянном pH и постоянной концентрации одного из реагентов изменять концентрацию другого, то график зависимости  $\lg E$  от  $\lg [HA]_0$  или  $Lg E$  от  $\lg [S]$  представляет собой прямую с наклоном  $n$  или  $m$ , соответственно.

На основании изучения зависимости между коэффициентами распределения комплексов каждого из металлов и концентрацией реагента  $[HA]_0$  (концентрация пиридина постоянна, оптимальное pH выбиралось для определения состава комплексов каждого из металлов) строились прямые в координатах  $\lg E - \lg [HA]_0$ . Тангенс наклона прямых близок к 2 (рис.2.9, 2.10). Постоянство коэффициентов экстракции (ДФК =  $10^{-2}$  М) показывает, что не образуется анионной формы комплексов.

Изучение зависимости коэффициентов распределения экстрагирующихся соединений от концентрации пиридина при постоянных pH и концентрации ДФК для каждого случая показало, что прямые, построенные в координатах  $\lg E - \lg [S]$ , имеют тангенс наклона, равный 1 (рис.2.11, 2.12). Таким образом, комплексы

металлов, экстрагирующихся в системе ДФК - Р<sub>у</sub> - толуол, имеют состав Me (ДФК)<sub>2</sub>Р<sub>у</sub>

На экстракцию свинца изменение концентрации пиридина до 10<sup>-1</sup> М не оказало никакого влияния, поэтому можно считать, что в системе Р<sub>В</sub> - ДФК - Р<sub>у</sub> - толуол образующиеся комплексы имеют состав Р<sub>В</sub> (ДФК)<sub>2</sub>.

Определение констант экстракции. На основании уравнения (4) определяли константы экстракции комплексов металлов в системе Me - ДФК - толуол. Для определения констант экстракции смешанных комплексов использовали формулу (8). Данные о константах экстракции K<sub>exs</sub> и K<sub>ex</sub> позволили рассчитать константы образования аддуктов в органической фазе.

$$MeA_{20} + P_{y0} + \square MA_2 P_{y0} \quad (9)$$

$$\beta_s = [MeA_2P_y]_0 [MeA_2]^{-1} [p_y]_0^{-1} = K_{exs} K_{ex}^{-1} \quad (10)$$

Следует отметить, что константы экстракции дифенилкарбазонатов Р<sub>В</sub> в присутствии в экстрагенте пиридина, так и без него существенной разницы не имеют.

Определение констант распределения комплексов. Известно, что константа распределения равна наибольшему значению коэффициентов распределения. Предварительные исследования показали, что анионная форма комплексов не экстрагируется, в связи с чем была взята концентрация дифенилкарбазона в экстрагенте максимальная для заданной концентрации пиридина в системе. Концентрация пиридина варьировалась для каждого отдельного случая. Значение рН не превышало тех пределов, при которых определяли константы экстракции.

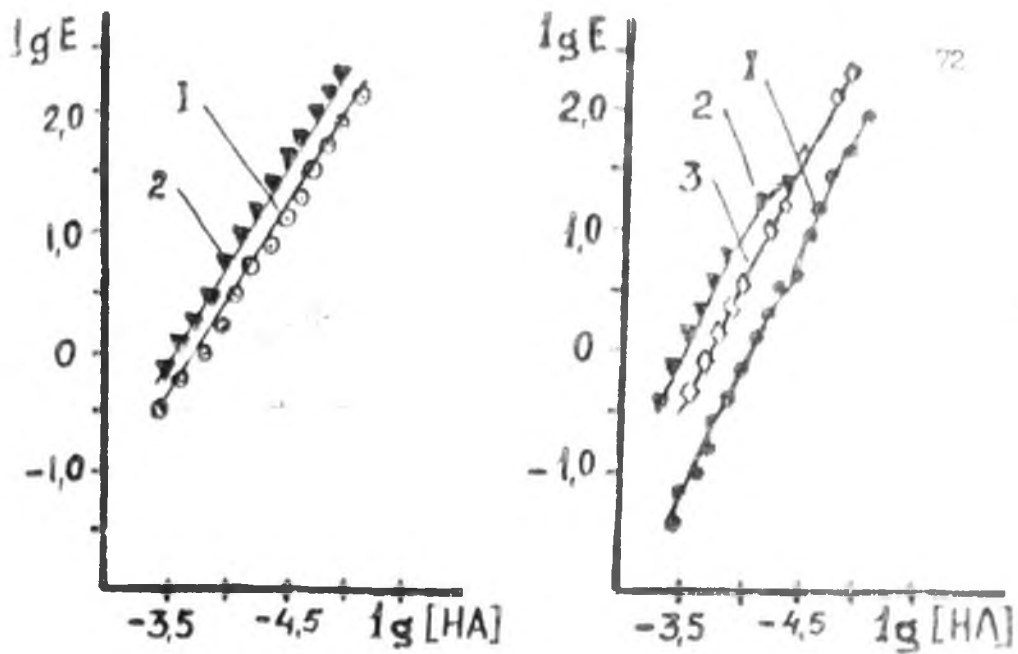


Рис. 2.9 Зависимость экстракции  $Zn, Cu, Co, Mn, Pb$  от концентрации дифенилкарбазона  
 $[Py] = 10^{-2} M$ , 1 -  $Zn$  (рН 6,75), 2 -  $Cu$  (рН 2,15),  
 3 -  $Co$  (рН 6,10), 4 -  $Mn$  (рН 7,9), 5 -  $Pb$  (рН 6,8).

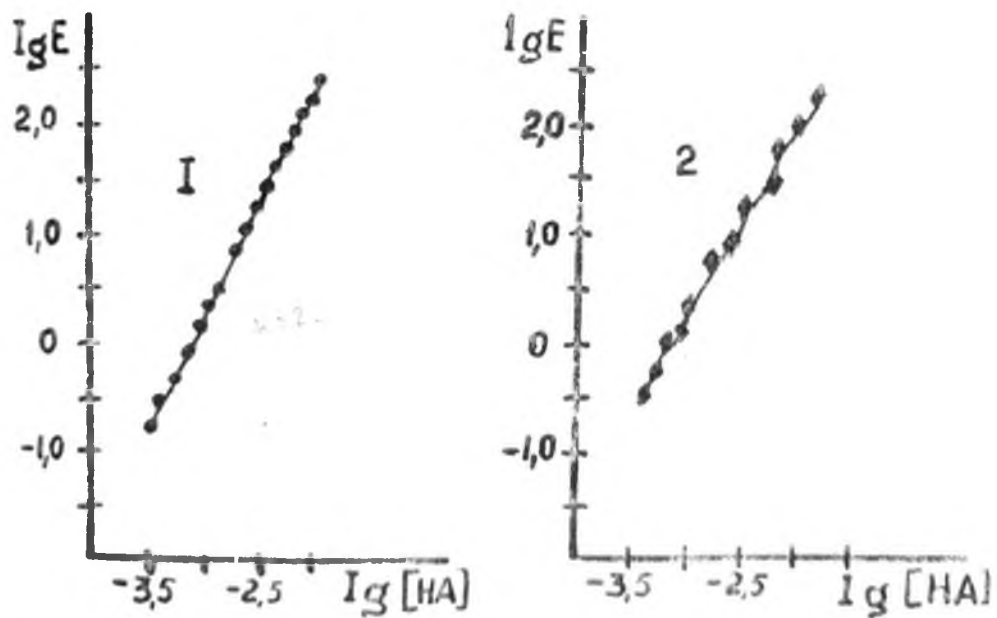


Рис. 2.10 Зависимость экстракции кадмия и никеля от концентрации дифенилкарбазона.  
 1 -  $Cd$  рН 7,3;  $[Py] = 2,5 \cdot 10^{-2} M$ ;  
 2 -  $Ni$  рН 6,15;  $[Py] = 10^{-2} M$ .

## Структура дифенилкарбазонатов

ИК-спектры дифенилкарбазона имеют полосы поглощения, характерные для всех его связей и групп (табл. 1.27).

Таблица 1.27

**Характеристические частоты поглощения различных групп атомов в ИК-области дифенилкарбазона и его комплексов с металлами**

Соединение	Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Группа атомов
$  \begin{array}{c}  \text{C}_6\text{H}_5 \\    \\  \text{NH} - \text{NH} \\  \quad \quad \quad \diagdown \quad / \\  \quad \quad \quad \quad \quad \text{C}=\text{O} \\  \quad \quad \quad / \quad \backslash \\  \text{N} = \text{N} \\    \\  \text{C}_6\text{H}_5  \end{array}  $	1713	C	C=O
	1662	CP	N=N
	1650	CP	NH
	1550	CP	N=N
	1500	C	C=A
Дифенилкарбазонат кадмия	3200-3400	C широкая	OH AN ROH H <sub>2</sub> O

Сильная полоса поглощения, характерная для валентных колебаний C = O группы наблюдается в области 1713 см<sup>-1</sup>. Полоса при 1662 см<sup>-1</sup> обусловлена валентными колебаниями N = N связи, а полоса в области 1650 см<sup>-1</sup>

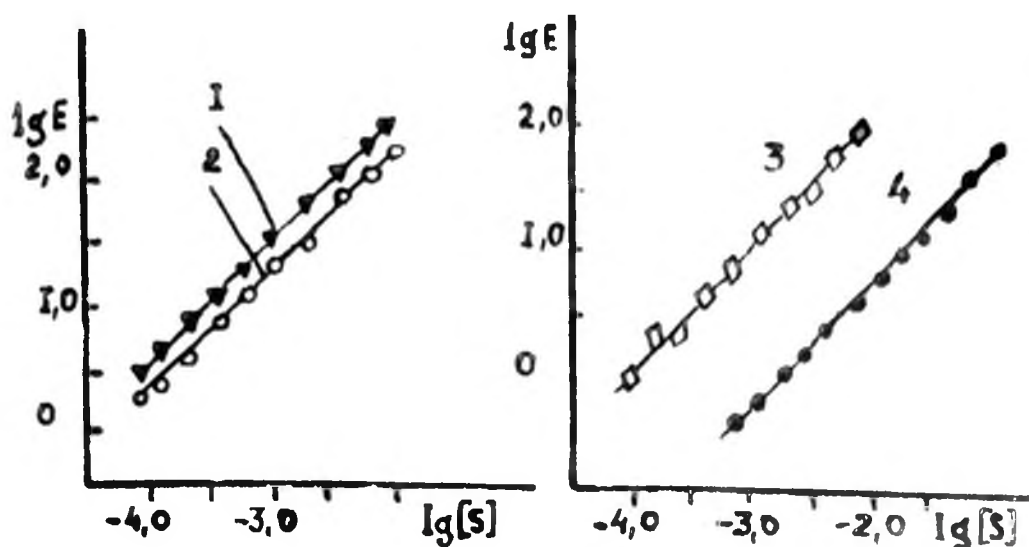


Рис. 2.II Зависимость экстракции *Co*, *Cu*, *Mn*, *Zn* от концентрации пиридина.

ДЭК - 10<sup>-2</sup>М; 1 - *Zn* (рН 6,75); 2 - *Cu* (рН 2,65);  
3 - *Co* (рН 6,10); 4 - *Mn* (рН 7,9).



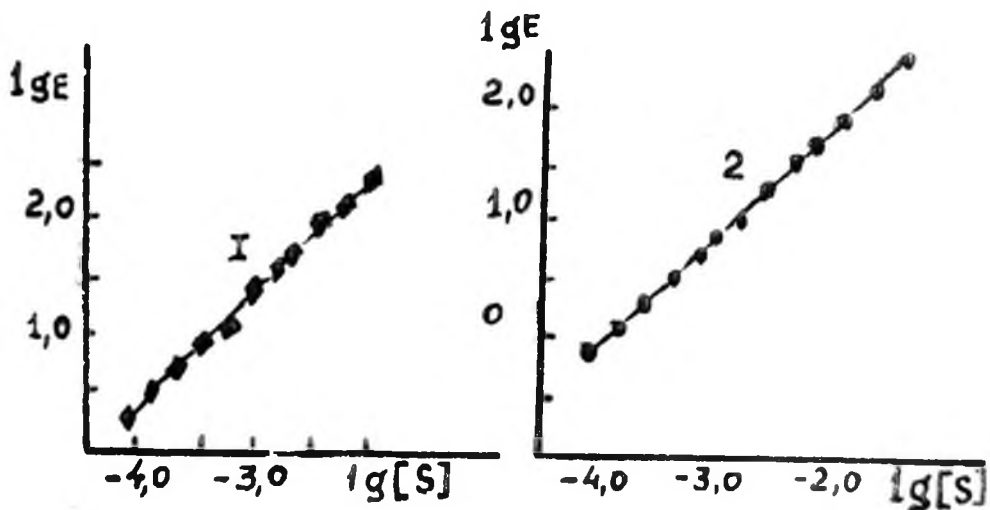
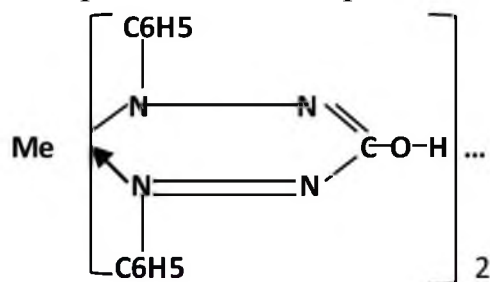


Рис. 2.12 Зависимость экстракции  $Ni$  и  $Cd$  от концентрации пиридина.  
 $ДФК = 10^{-2}M$ ; 1 -  $Ni$  (рН 6,15), 2 -  $Cd$  (рН 7,3).

Спектры дифенилкарбазонатов не имеют полосы поглощения, характерной для  $C=O$  группы. Полоса поглощения, обусловленная колебаниями  $N=N$  связи, смещена в низкочастотную область на  $112\text{ см}^{-1}$  проявляется при  $1550\text{ см}^{-1}$ . При этом в дифенилкарбазонатах возникает новая связь  $C=N$  в области  $1500\text{ см}^{-1}$ . Во всех ИК-спектрах комплексов появляется сильный широкий сигнал в области  $3200-3400\text{ см}^{-1}$ , указывающий на наличие гидроксильной группы в ассоциированном состоянии. Все это свидетельствует о том, что атом металла при образовании дифенилкарбазонатов занимает место одного протона. В то же время, второй протон смещается к карбонильной группе, образуя енольную форму дифенилкарбазона. Известно, что в растворе находятся в равновесии две формы дифенилкарбазона (см. стр. 57). Это равновесие может сдвигаться в сторону енольной формы при взаимодействии дифенилкарбазона с металлами. Причем наибольшая реакционная способность протона, связанного с атомом азота будет проявляться в случае ассоциации гидроксильных групп посредством водородной связи:



Подтверждение вывода о замещении протона, связанного с атомом азота на металл при комплексообразовании, получено сравнением протонных ЯМР-спектров исходного дифенилкарбазона и его комплекса с медью (рис.2.13, 2.14). Их изучение показало, что в спектре дифенилкарбазона наблюдаются сигналы от 2-х протонов при 5,8- -6,2 м.д. протонов ароматических колец в области 6,8-8,2 м.д.

Однопротонные мультиплеты при 8,2 и 7,8 м.д. смещены в более слабое поле относительно остальных сигналов фенильных радикалов, очевидно из-за влияния  $C = O$  группы в дифенилкарбазоне.

Отсутствие последних сигналов в ЯМР-спектре кадмиевого комплекса дифенилкарбазона наряду с наличием лишь одного сигнала активного водорода при 5,7 м.д. подтверждает наше предположение о смещении таутомерного равновесия в сторону енольной формы. Кроме того, при комплексообразовании оба фенильных радикала становятся почти равноценными (4-х протонный сигнал при 6,7- 6,95 м.д. и 6-ти мультиплет при 7-7,2 м.д.), что объяснимо частичной ароматизацией хелатных циклов.

ЭПР-спектр состоит из характерных сигналов атомов меди (р.2.15)  $g_{\text{фв}} = 2,117$  и расщепления сверхтонкого взаимодействия атомов меди с атомами азота  $STBN = 12,5$  гс. Из этого следует, что комплекс образован посредством связей азот-металл, причем атомы азота расположены неравноценно относительно атома меди, два из четырех атомов азота расположены ближе.

Таким образом, с металлом взаимодействует енольная форма реагента с образованием связей металл - атом азота и частичной ароматизацией хелатного цикла.

Спектры поглощения ИК, ЭПР и ЯМР для твердых дифенилкарбазонатов и дифенилкарбазонатов с пиридином полностью идентичны. В то же время изучение стехиометрии комплексов в экстрактах позволило выявить в составе МДФК и Ру. По-видимому, пиридин входит в состав комплексов только в растворах. Дифенилкарбазонаты в растворах гидратированы и координационно ненасыщены. Донорно-активная добавка вытесняет гидраты, способствуя улучшению экстракционных характеристик. О том, что пиридин в растворах входит в состав комплексов, свидетельствуют электронные спектры поглощения. Для дифенилкарбазонатов кадмия и никеля в присутствии пиридина наблюдается батохрохромный сдвиг максимума поглощения и увеличение экстинкции /139/.

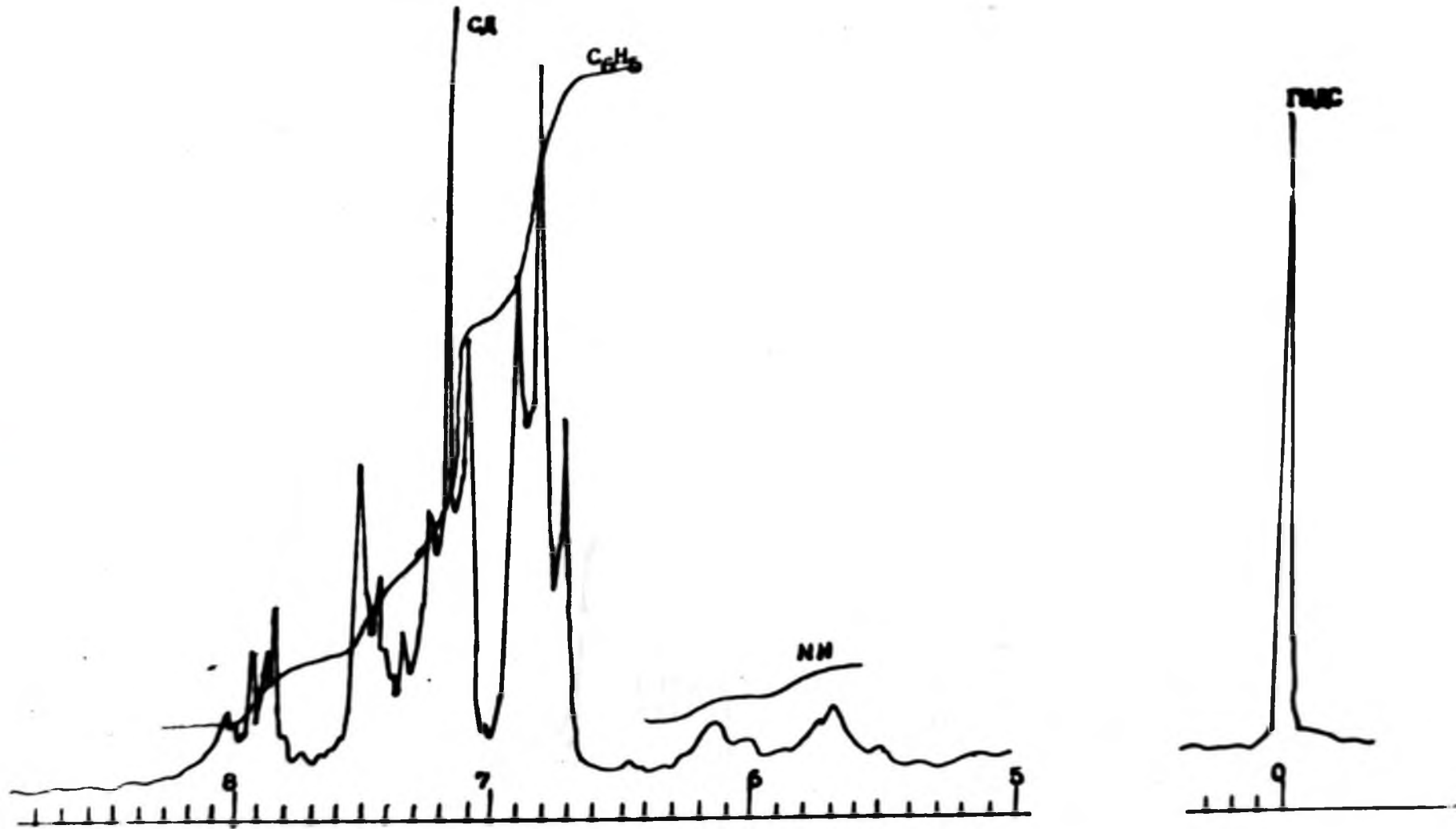


Рис. 2.13 Протонный ЯМР - спектр дифенилкарбазоната меди

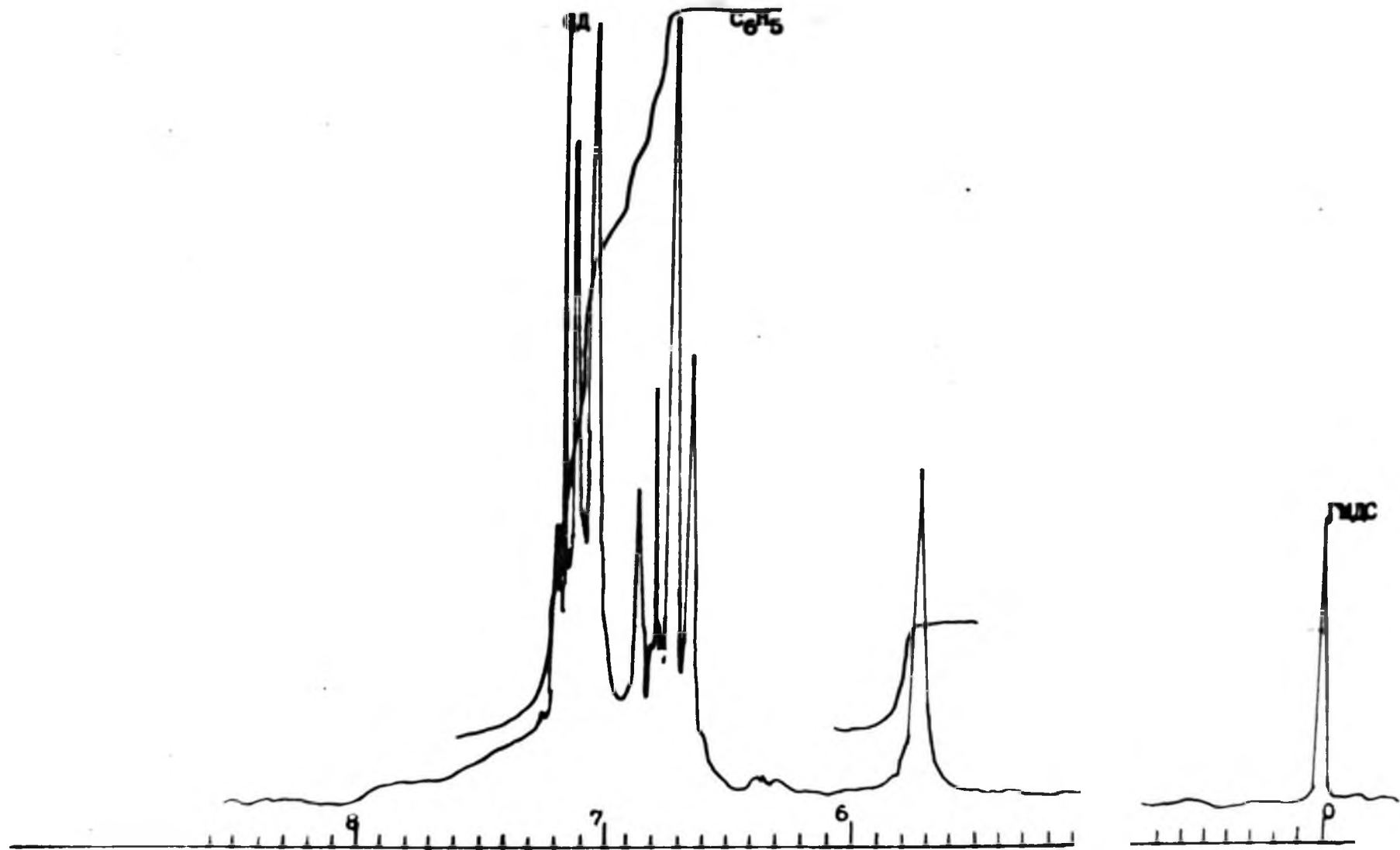


Рис. 2.14. Протонный ЯМР - спектр дифенилкарбазоната кадмия

Маскирующее влияние пиридина. Медь, кобальт, цинк, кадмий и другие элементы способны к образованию растворимых в воде внутрикомплексных соединений с пиридином /138/, поэтому не исключено, что при определенных концентрациях пиридина в системе Me - ДФК - пиридин - толуол произойдет уменьшение коэффициентов распределения некоторых из металлов в результате конкурирующих реакций их с пиридином в водной фазе. В связи с этим нами изучена экстракция элементов при различных концентрациях пиридина. Результаты исследований представлены в таблице 2.7. Если элементы расположить в ряды по убыванию соответствующих им коэффициентов распределения, то при данной концентрации пиридина в системе порядок расположения элементов определяется условиями экстракции и свойствами экстрагируемых комплексов. Так, в отсутствие пиридина в системе ([ДФК] -  $1,5 \cdot 10^{-3}$  М) на втором месте после меди стоит цинк, а затем кобальт, а при  $[ДФК] \leq 2,5 \cdot 10^{-3}$  М цинк находится после кобальта. Это вызывается тем, что константа экстракции дифенилкарбазонатов цинка выше  $K_{ex}$  дифенилкарбазонатов кобальта, а константа распределения ниже. Таблица 2.7 показывает, что в отсутствие пиридина в системе возможно отделение меди, кобальта и цинка от кадмия и марганца. Действительно, константа экстракции комплексов цинка более чем на два порядка, превышает константы экстракции комплексов кадмия и марганца.

При добавлении 0,05 М пиридина к системе элементы меняются местами. Это изменение определяется синергетической экстракцией. Образуются смешанные комплексы с другими более высокими значениями констант экстракции и распределения.

Дальнейшее увеличение концентрации пиридина в системе неоднозначно воздействует на экстракцию элементов. Коэффициенты распределения комплексов кобальта и никеля повышаются, комплексов кадмия, цинка и марганца сначала увеличиваются до  $[Py]$  в системе 1,25 М, затем уменьшаются. То же происходит с комплексами *Pb* (до  $[Py]$  в системе 0,5 М). Коэффициенты распределения комплексов меди имеют тенденцию к уменьшению и при концентрации пиридина в системе 2,5 М медь почти полностью маскируется и стоит на последнем месте в ряду элементов.

Наиболее близкие значения коэффициенты распределения внутрикомплексных соединений кадмия, кобальта, меди, никеля и цинка

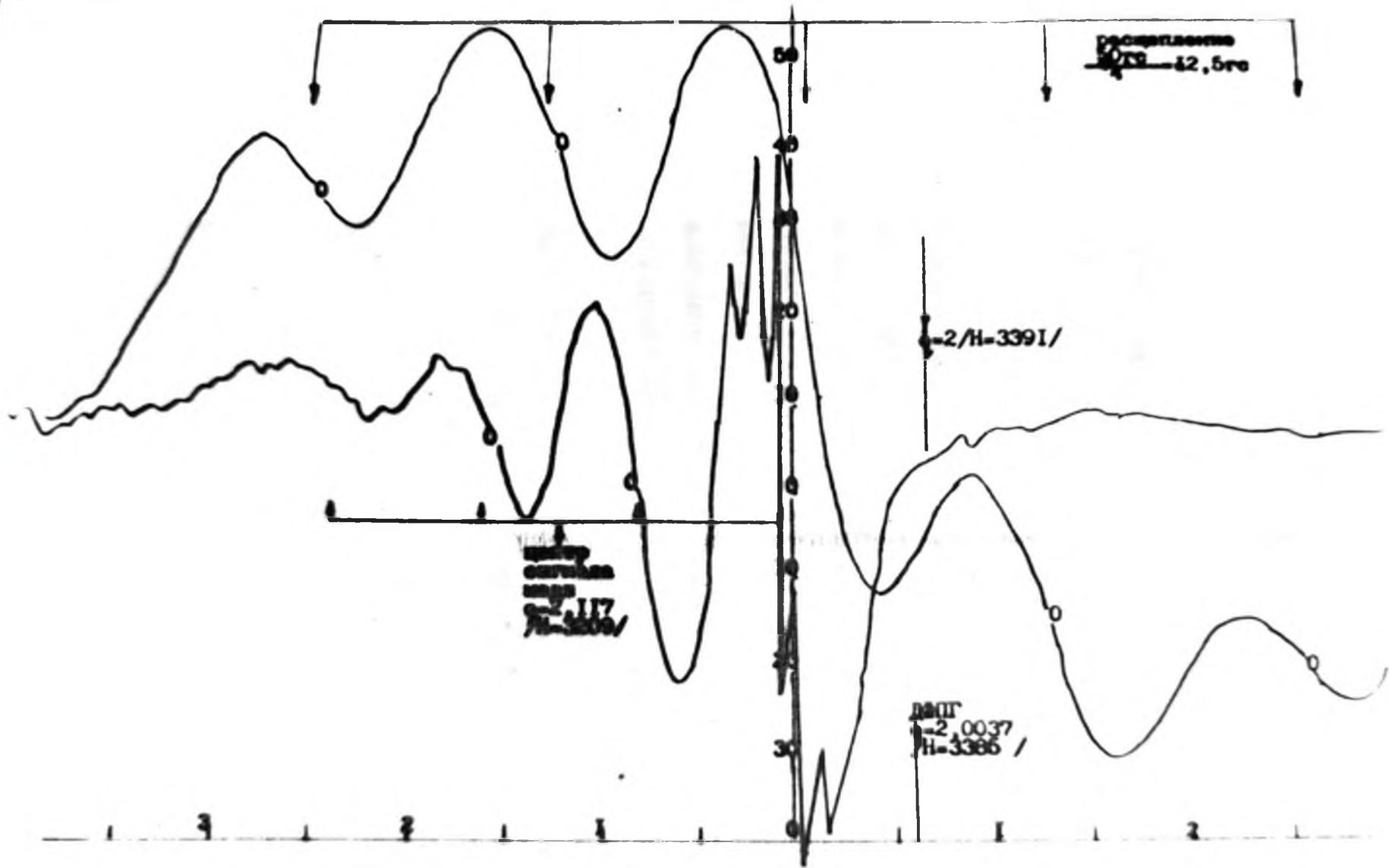


Рис. 2.15. ЭПР - спектр дифенилкарбазоната меди

принимают при концентрации пиридина в системе 1,25 М. Именно в этих условиях возможна групповая экстракция вышеперечисленных элементов.

При концентрации пиридина в системе 2,5 М разница между коэффициентами распределения комплексов никеля и цинка максимальна. При этих условиях возможно отделение кобальта и никеля от меди.

### **Групповая экстракция, разделение элементов и их экстракционное концентрирование**

Во многих биологических объектах концентрация меди и цинка на 2-3 порядка превышает концентрацию кобальта, кадмия, марганца и никеля. То есть медь и цинк по отношению к остальным элементам могут являться экстрагирующимся макрокомпонентом. Кроме того, при анализе биологических материалов экстракция микроэлементов проводится на фоне высоких концентраций элементов основы - натрия, калия, кальция, магния и железа. Концентрация кобальта, никеля, кадмия и марганца во многих биологических материалах значительно ниже предела обнаружения атомно-абсорбционного метода, и их определение зачастую невозможно без достаточно эффективного экстракционного концентрирования. Следует отметить, что при серийных анализах очень большое значение имеет продолжительность сохранности экстрактов.

В связи с этим изучена экстракция микроэлементов в присутствии элементов основы, выявлены условия групповой экстракции некоторых элементов, а также изучены некоторые вопросы, связанные с продолжительностью хранения экстрактов.

#### Экстракция микроэлементов в присутствии элементов основы.

Нами изучалось влияние 10 000 мкг/мл калия и натрия, 500 мкг/мл кальция, магния и железа на экстракцию (0,2-0,5) · 10<sup>-5</sup>г-ион/л кадмия, кобальта, меди, марганца, никеля, свинца и цинка.

Исследования показали, что в присутствии элементов основы коэффициенты распределения комплексов металлов не изменяются. Экстракция остается неизменной и при различной ионной силе буферных растворов - 0,2 М; 0,5 М; 1 М ацетатного буфера - и независимо от концентрации пиридина в системе.

Следует обратить особое внимание на отсутствие мешающего влияния со стороны железа. Fe(II), Fe(III), как известно, экстрагируются дифенилкарбазоном в толуоле. Показано [135,136], что на экстракцию железа большое влияние оказывает рН. При рН 1,2-1,6 с

дифенилкарбазоном образуют комплексы как Fe(II), так и Fe(III) Время экстракции, при котором коэффициенты распределения принимают постоянное значение, составляет одну минуту. При увеличении pH Fe(III) перестает реагировать с дифенилкарбазоном, время экстракции дифенилкарбазонатов, образованных Fe(II) увеличивается. При pH 3,9-4,2 оно составляет уже 3,5 минуты. Причиной всему этому является гидролиз железа. Таким образом, условия, оптимальные для экстракции исследуемых нами металлов (pH 6,0-7,8; время контакта фаз - 2 мин), неблагоприятны для экстракции железа. При добавлении пиридина к системе, кроме гидролиза, происходит комплексообразование железа с участием пиридина /138/, что, по -видимому, также отрицательно влияет на экстракцию комплексов железа.

**Таблице 1.28.**

**Зависимость коэффициентов распределения дифенилкарбазонов от концентрации пиридина в системе\* (0,1 М ацетатный буфер)**

C <sub>py</sub> в системе	pH	[ДФК] <sub>3</sub> · 10 <sup>-3</sup> М	Элементы и соответствующие им логарифмы коэффициентов распределения**							
			медь	кобальт	цинк	никель	свинец	кадмий	марган.	
-	6,50	1,5	2,0	-0,21	-0,26	-0,15	-1,83	-	-	
		2,5	2,0	0,46	0,42	0,11	1,12	-2,23	-	
		5,0	2,0	1,15	0,60	-0,11	-0,36	-1,86	-	
0,05	6,56	1,5	2,0	1,75	1,63	0,96	-0,43	-1,53	-	
		2,5	2,0	2,0	2,0	1,72	0,24	-0,60	-2,01	
		5,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,12	0,11	-1,22	
0,1	6,55	1,5	2,0	2,0	1,91	1,35	-0,21	-1,44	-	
		2,5	2,0	2,0	2,0	1,96	0,55	-0,55	-1,90	
		5,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,34	0,29	-1,25	
0,5	6,56	1,5	2,0	1,97	1,91	1,69	0,21	-1,12	-1,95	
		2,5	2,0	2,0	2,0	1,97	0,93	-0,42	-1,30	
		5,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,55	0,38	-0,55	
1,25	6,50	1,5	2,0	1,97	1,85	0,55	0,31	-1,56	-1,65	
		2,5	2,0	2,0	2,0	1,15	1,05	-0,56	-1,09	
		5,0	2,0	2,0	2,0	1,78	1,66	0,17	-0,25	
2,35	6,60	1,5	2,0	2,0	0,83	0,09	-1,78	-1,85	-1,71	
		2,5	2,0	2,0	1,46	0,82	-1,15	-1,01	-0,98	
		5,0	2,0	2,0	1,95	1,36	-0,30	-0,32	-0,43	

\*-исходная концентрация металлов в водной фазе – 2·10<sup>-5</sup>

\*\*-элементы распределены в порядке убывания их коэффициентов распределения



Влияние экстрагирующегося макрокомпонента. Одним из условий разделения элементов и полной экстракции металлов (Me) в присутствии экстрагирующегося макрокомпонента (Me<sub>2</sub>) является различие в константах экстракции не менее, чем на два порядка. То есть элементы разделяются, если  $K_{ex} \ll K_{ex2}$ .

Элементы можно расположить в следующие ряды по убыванию констант экстракции в образуемых ими соединениях - к Me(ДФК)<sub>2</sub> Р<sub>у</sub> (2):

1 медь > цинк > никель > кобальт > кадмий > марганец

2 медь > кобальт > никель > цинк > кадмий > марганец

Таким образом, если концентрация меди и цинка в анализируемом растворе такова, что ими связывается значительная часть реагента, то возможно уменьшение экстракции кобальта, никеля и особенно кадмия и марганца.

Нами проведено изучение влияния меди и цинка, концентрация которых в 50-300 раз превышает концентрацию остальных элементов, на экстракцию кадмия, кобальта, марганца и никеля (концентрация пиридина в системе 1,25 М). Полученные результаты приведены в таблице 1.29.

Исследования показывают, что групповая экстракция элементов с  $R \geq 97$  процентов возможна в том случае, если их суммарная концентрация в органической фазе  $\approx$  в 7 раз ниже концентрации реагента (при прочих благоприятных условиях). В противном случае коэффициенты распределения металлов уменьшаются в порядке, обусловленном их константами экстракции. Для экстракции марганца совместно с остальными элементами избыток реагента должен быть ещё большим. Поэтому более удобно проводить групповую экстракцию кадмия, кобальта, никеля и цинка. Следует отметить, что I степень извлечения комплексов меди существенно не отличается от I степени извлечения кобальта, никеля и цинка. Метод групповой экстракции вышеперечисленных элементов I может быть использован для отделения анализируемых элементов от элементов основы при соотношении фаз  $V / V_0 = 1$  и лишь в некоторых случаях возможно экстракционное концентрирование  $V / V_0 = 2$ . Таким образом, ограничением метода групповой экстракции элементов при определении микроэлементов в биологических объектах является невозможность проведения достаточно эффективного концентрирования. Для концентрирования таких элементов как

кобальт, никель, кадмий и марганец необходимо исключить мешающее влияние меди и цинка.

В таблице 1.29 показано, что при концентрации пиридина в системе в 2,5 М медь и частично цинк маскируется пиридином. При этом также уменьшаются коэффициенты распределения кадмия и марганца. Экстракция кобальта и никеля остается неизменной. Исследования показали, что при концентрации пиридина в системе 2,5 М ( $[ДФК]_0 - 3 \cdot 10^{-5}$  М; рН = 6,5; 7,0; 7,5); медь и цинк, содержащиеся в анализируемом растворе ( $4 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л,  $1,5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л соответственно), не мешают экстракции кобальта и никеля  $0,5 \dots 10^{-5}$  г-ион/л. В органическую фазу переходит больше 99 процентов кобальта и никеля, при соотношении между объемами фаз 1)  $V / V_0 = 5$ ; 2)  $V / V_0 = 10$ . Медь и цинк экстрагируются при этом неполностью. В первом случае степень извлечения меди - 31%, цинка - 66%, во втором - меди - 12%, цинка - 31%. Сопоставление констант экстракции комплексов меди, цинка, кадмия и марганца показывает на возможность отделения меди и цинка от кадмия и марганца, если проводить экстракцию раствором дифенилкарбазона в толуоле.

Из анализируемого раствора рН 6,3 (0,1 М ацетатный буфер), содержащего цинк  $1,5 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, медь -  $4 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л, кадмий -  $0,2 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л, марганец -  $0,4 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л, экстрагировали медь и цинк дифенилкарбазоном в толуоле ( $[ДФК] - 2,5 \cdot 10^{-3}$  м,  $V=V_0$ ). При этом медь экстрагируется полностью, цинк - на 19%. При повторной экстракции экстрагентом такого же состава в органическую фазу переходит 31% оставшегося цинка, после третьей - 45% и после четвертой - 76%. В водной фазе остается цинка -  $1,11 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л, а кадмий и марганец, содержащиеся по  $10^{-5}$  г-ион/л, практически полностью остаются в водной фазе. Потери кадмия не превышают 2%. Оставшиеся элементы экстрагировали дифенилкарбазоном ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  М) с пиридином (1,25 М в системе) в толуоле при соотношении между фазами -  $V / V_0 = 5$  и 10. Равновесное рН увеличивается за счет перераспределения пиридина до 7,8. Кадмий и марганец полностью переходят в органическую фазу: кадмий - 96%, марганец - 97%.

Количество предварительных экстракций, связанных с удалением меди и цинка из анализируемого раствора, зависит от концентрации в нем всех элементов. Чем больше в пробе меди и цинка и меньше кадмия и марганца, тем полнее анализируемый раствор должен быть очищен от меди и цинка.

Изучение групповой экстракции кадмия, кобальта, меди, марганца, никеля, цинка при различных концентрациях меди и цинка в водной фазе

$V/V_0$	: Концентрации							: Степень извлечения , в процентах			
	г-ион/л	г-ион/л	медь	цинк	кобальт	никель	кадмий	марганец			
1	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	99	99	99	99	99	99			
	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	99	99	99	99	99	99			
	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	99	99	99	99	99	97			
	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	99	99	99	99	97	95			
2	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	99	99	99	99	99	99			
	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	99	99	99	99	99	98			
	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	99	99	99	99	98	96			
	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	98	97	99	98	97	91			
5	$10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	99	99	99	99	99	99			
	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	99	98	99	99	97	93			
	$3 \cdot 10^{-4}$	$10^{-3}$	87	88	93	93	71	63			
	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	79	80	83	84	36	21			

[Pu] - в системе 1,25 М; [ДФК] -  $3 \cdot 10^{-2}$  М; pH = 7,7; [Co]  $0,5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л; никель -  $0,5 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л; кадмий -  $0,2 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л; марганец -  $0,4 \cdot 10^{-5}$  г-ион/л.

Устойчивость экстрактов при хранении. С течением времени экстракты обесцвечиваются. Причем, атомноабсорбционный анализ обесцвеченных экстрактов показал отсутствие в них металлов.

Нами исследовалась зависимость между концентрацией дифенил карбазона в экстрагенте и временем сохранности экстрактов.

Результаты исследований показывают, что чем больше концентрация дифенилкарбазона в экстрактах (рассматривался случай групповой экстракции) тем дольше сохраняются в них внутрикомплексные соединения металлов. Внутрикомплексные соединения начинают разучиться одновременно.

### **Реэкстракция дифенилкарбазонатов**

Предварительные исследования показали, что атомно-абсорбционный анализ экстрактов металлов с атомизатором "печь-пламя" невозможен. При предшествующем атомизации термическом разрушении дифенилкарбазона и дифенилкарбазонатов, присутствующих в экстракте, образуются газообразные соединения, способствующие возгонке металла, в результате которой теряется значительная часть анализируемого элемента. Если совместить процесс минерализации и атомизации, то есть, вводить лодочку непосредственно в пламя с неозоленным экстрактом и пропускать через нее ток, то наблюдается столь высокое неселективное поглощение, что выделение из него сигнала, отвечающего за атомную абсорбцию, не представляется возможным. Таким образом, при экстракционно-атомно-абсорбционном определении элементов с атомизатором "печь-пламя" экстракцию должна завершать операция, приводящая к разрушению комплексов, переводящая металлы в водный раствор. Для этого проводят минерализацию экстракта с добавлением кислот, либо экстракцию металла в водную фазу.

И в том и в другом случаях возможно дополнительное концентрирование элементов.

Влияние рН на экстракцию и реэкстракцию металлов. Для удобства подсчетов использовали равенство объемов между фазами. Коэффициент распределения дифенилкарбазона достаточно велик, что позволяло считать исходную концентрацию реагента равной равновесной и пренебречь потерямиДФК при экстракции. Постоянство концентрации пиридина достигали его дополнительным введением в фазу реэкстракта. Изучение влияния рН на экстракцию и реэкстракцию кадмия, кобальта, меди, марганца, никеля и цинка показало, что в обоих случаях для каждого из металлов зависимость степени извлечения от рН описывается S-образными кривыми, накладывающимися друг на друга. Это "единообразие" соблюдается для различных концентраций дифенилкарбазона и пиридина

(рис.2.16). Время контакта фаз не превышает 2 минут. Это свидетельствует о равновесности экстракции и реэкстракции.

Процесс экстракции и реэкстракции в нашем случае можно описать одним уравнением



с константой экстракции

$$K_{\text{exs}} = [\text{Me An Sm}] [\text{H}]^n [\text{Me}^{n+}]^{-1} [\text{HA}]^{-n} [\text{S}]^{-m} \quad (2)$$

Таким образом, для количественной оценки реэкстракции могут быть использованы константы, характеризующие экстракцию. Это позволяет рассчитать рН реэкстракции, при котором в органической фазе остается не более 0,01 процента металла. Расчетные данные представлены в таблице 1.30.

Влияние дифенилкарбазона и пиридина. Константа распространности дифенилкарбазона между водной фазой и толуолом  $P_{\text{HA}} = 40$ . Это предполагает малые потери реагента при экстракции и реэкстракции в результате перехода его в водную фазу. Перепишем уравнение

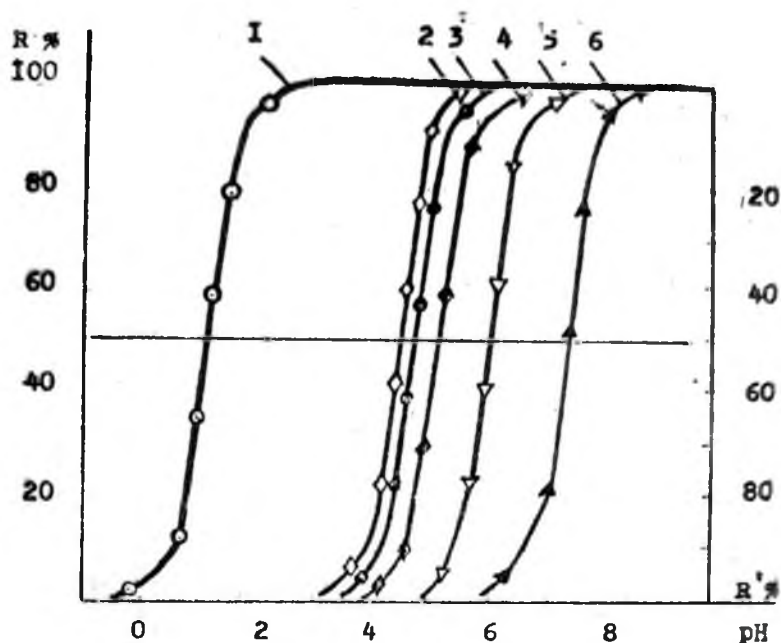


Рис. 2.16. Влияние рН на экстракцию и реэкстракцию металлов (в качестве экстракционного реагента использовали раствор дифенилкарбазона с пиридином в толуоле).

[ДФК] -  $5 \cdot 10^{-3}$  М; при экстракции меди - 0,01 М;  
1-Си; 2-Со; 3-Ni; 4-Зn; 5-Сd; 6-Мп.

R - процент экстракции; R' - процент реэкстракции

**Таблица 1.30.**

**pH реэкстракции, обеспечивающее переход 99% ( $V_b/V_0 = 1$ )  
металла из органической фазы в водную\***

Комплексы	$\lg K_{exs}$	$\lg Pm S$	pH
ДФК <sub>2</sub> Рy	-6,75	2,63	3,37
ДФК <sub>2</sub> Рy	-3,65	2,80	1,82
ДФК <sub>2</sub> Рy	3,02	3,44	-1,0
ДФК <sub>2</sub> Рy	-8,99	2,40	4,49
ДФК <sub>2</sub> Рy	-3,93	2,78	1,96
ДФК <sub>2</sub> Рy	-4,93	2,59	2,46

\*С<sub>ДФК</sub> для Cu = 10<sup>-3</sup> М, для остальных металлов СДФК = 10<sup>-2</sup> М.  
K<sub>exs</sub> - константа экстракции, Pms - константа распределения смешанных комплексов.

(2) в логарифмической форме

$$\lg K_{exs} = \lg E - n \lg [HA]_0 - m \lg [S] \quad (3)$$

представим его в следующем виде:

$$pH = 1/n (\lg E * \lg Kex - m \lg [S] - \lg [HA]_0) \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что при увеличении концентрации реагента (прочие условия постоянны) каждая точка кривой зависимости  $\lg E$  от pH будет сдвигаться в более кислую область, а так как процессы экстракции и реэкстракции равновесны, то повышение концентрации ДФК будет соответственно сдвигать pH реэкстракции. При увеличении концентрации дифенилкарбазона на порядок pH реэкстракции данной точки кривой сместится в кислую область на единицу. Таким образом, дифенилкарбазон должен иметь концентрацию, обеспечивающую экстракции анализируемого и соэкстрагирующихся с ним элементов. При этом избыток дифенилкарбазона, обеспечивая более полную экстракцию анализируемого элемента, особенно при наличии соэкстрагирующихся металлов, сдвигает оптимум pH в более кислую область, что затрудняет достижение граничных условий. Результаты исследований (табл.1.31) позволяют выбрать такую концентрацию реагента при анализе каждого из элементов, которая обеспечивает предельно полный переход металла из одной фазы в другую при двойном концентрировании. Они же позволяют выбрать наиболее

благоприятное соотношение между объемами водной фазы и фазы экстракта и реэкстракта.

Иначе обстоит дело с пиридином. Изучение влияния пиридина на экстракцию при постоянных рН и концентрации ДФК показало (табл. 1,32), что пиридин приводит к синергетической экстракции и увеличению коэффициентов распределения. С ростом концентрации пиридина коэффициенты распределения принимают постоянные значения, затем уменьшаются. Уменьшение коэффициентов распределения можно объяснить конкурирующими реакциями металлов в водной фазе с участием пиридина. Интервалы концентраций пиридина, для которых наблюдаются максимальные значения коэффициентов распределения, неоднозначны для отдельных элементов. Для кобальта и никеля они неизменны в пределах 0,1-2,5 М пиридина в системе, для марганца 0,8-1,3 М, меди - 0,01-0,1 М, кадмия - 0,8-1,3 М, цинка - 0,2-1,3 М. Кроме того, пиридин, присутствующий в экстрагенте или экстракте, при перемешивании распределяется между фазами, в результате чего происходит увеличение равновесного рН как в процессе экстракции, так и реэкстракции. Если в случае экстракции увеличение рН явление положительное, то при реэкстракции достижение граничных условий встречает определенные трудности.

Влияние дифенилкарбазона на экстракцию и реэкстракцию  
 меди, кобальта, никеля, цинка, кадмия и марганца

Анализируемый элемент, условия экстракции и реэкстракции	(НА).10 <sup>-4</sup>	R %	lg E	R % при		
				V <sub>0</sub> /V <sub>p</sub>		
				I	5	10
I	2	3	4	5	6	7
(Cu) - 5.10 <sup>-6</sup> г.ион/л	2,5	99,0	-	99,0	99,0	99,0
(Pb) - 0,05 М	4,0	99,0	-	99,0	99,0	99,0
pH - 5,0	6,5	99,0	-	99,0	99,0	99,0
V <sub>0</sub> /V - 10	10	99,0	-	99,0	99,0	99,0
реэкстракция 5 МНс	25	99,0	-	99,0	98,5	97,5
	65		-	98,5	94,0	88,3
(Co) - 10 <sup>-5</sup> г.ион/л	4,0	97,5	2,59	99,0	99,0	99,0
(Pb) - 0,1 М	6,5	98,0	2,69	99,0	99,0	98,5
pH - 7,5	10	98,5	2,81	99,0	99,0	96,6
V <sub>0</sub> /V - 10	25	98,5	2,81	99,0	99,0	87,6
реэкстракция 1 МНс	40	98,0	2,69	99,0	99,0	64,0
	65	99,0	2,99	99,0	99,0	41,5
	100	98,0	2,69	99,0	99,0	24,0



I	2	3	4	5	6	7
(Ni) - $10^{-5}$ г.ион/л	4,0	97,6	2,60	99,0	99,0	99,0
(Py) - 0,1 М	6,5	98,0	2,69	99,0	99,0	98,7
pH - 7,5	10	98,0	2,69	99,0	99,0	98,5
$V_0/V$ - 10	25	97,6	2,60	99,0	99,0	94,3
	40	97,0	2,51	99,0	99,0	80,0
реэкстракция I МНС	65	98,0	2,69	99,0	99,0	60,0
	100	98,0	2,69	99,0	99,0	47,1
(Zn) - $2 \cdot 10^{-6}$ г.ион/л	4,0	96,5	2,44	99,0	100	97,5
(Py) - 0,5 М	6,5	97,0	2,51	99,0	100	78,8
pH - 8,0	10	97,4	2,59	99,0	99,5	55,1
$V_0/V$ - 10	25	97,4	2,59	99,0	98,1	39,0
реэкстракция I МНС	40	97,0	2,51	99,0	91,0	12,1
	100	97,4	2,59	99,0	80,0	5,5

I	2	3	4	5	6	7
(Cd) - $2 \cdot 10^{-6}$ г.ион/л	4,0	96,0	2,38	99,0	99,0	99,0
(Pу) - 1,0 М	6,5	94,5	2,00	99,0	99,0	99,0
pH - 8,5	10	94,5	2,23	99,0	99,0	99,0
$V_0/V$ - 10	25	96,5	2,38	99,0	99,0	99,0
реэкстракция 2 МНСЕ	40	95,0	2,27	99,0	99,0	98,8
	65	95,5	2,27	99,0	99,0	97,1
	100	96,0	2,38	99,0	99,0	94,0
(Mn) - $5 \cdot 10^{-6}$ г.ион/л	4,0	94,3	1,92	99,0	99,0	99,0
(Pу) - 1,28	6,5	97,0	2,20	99,0	99,0	99,0
pH - 9	10	95,0	1,98	99,0	99,0	99,0
$V_0/V$ - 5	25	97,0	2,20	99,0	99,0	99,0
реэкстракция 2 МНСЕ	65	97,0	2,20	99,0	99,0	99,0
	65	95,0	1,98	99,0	99,0	99,0
	100	97,0	2,20	99,0	99,0	99,0

Таблица 1.32.

**Зависимость коэффициентов распределения  
дифенилкарбазонатов от концентрации пиридина в системе\***

$C_{py}$ в системе (М)	E					
	<i>Cu.</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Mn.</i>
0,05	2,0	1,75	1,63	0,96	-0,43	-
0,10	2,0	2,0	1,97	1,35	-0,21	-
0,50	1,69	2,0	1,96	1,91	0,21	-1,95
1,25	0,55	2,0	1,97	1,85	0,31	-1,65
2,5	-1,71	2,0	2,0	0,85	0,09	-1,85

\*- СДФК  $1,5 \cdot 10^{-3}$  М, Ph = 6,6, в заштрихованных клетках показана минимальная концентрация (Py) в системе, при которой коэффициенты распределения остаются постоянными.

Для оптимизации процесса реэкстракции нами исследована зависимость между концентрацией пиридина в экстракте и pH водной фазы, в качестве которой использовали растворы HCl различной молярности. Отношения объемов органической и водной фаз составляли 1:1, 5:1, 10:1 (табл.1.33). Сдвиг pH в сторону увеличения тем заметнее, чем больше объем органической фазы относительно водной и выше исходная концентрация пиридина в экстракте. С помощью данных, приведенных в таблице, возможен выбор концентрации пиридина, обеспечивающий наиболее благоприятный ход экстракции и реэкстракции элементов.

При экстракции меди дифенилкарбазоном (ДФК  $=10^{-3}$ М) оптимум pH приходится на концентрацию пиридина в системе, составляющую 0,05 М (табл. 1.34). В этих условиях медь экстрагируется достаточно избирательно. Значительный избыток цинка, кадмия, марганца, кобальта и никеля не оказывает мешающего влияния на процесс экстракции. Для перевода 99,9 % меди в фазу ре-экстракта при концентрации пиридина в экстракте 0,05 М pH водной фазы должно быть равно - 1, что практически недостижимо. В результате перераспределения пиридина pH реэкстракта, которым является 5 M HCl, колеблется в пределах от 0,8 до 0,7, в зависимости от отношения объемов фаз. Однако общие потери металла при концентрировании 1:100 не превышают 3%.

Влияние пиридина на pH водной фазы

Концентрация кислоты (М)		HCl								
		0,1			0,2			0,3		
:Отн. меж- :ду объе- :мами фаз $V_6/V_0$		1 : 1	1 : 5	1 : 10	1 : 1	1 : 5	1 : 10	1 5: 1	1 : 5	1 : 10
Концентрация $P_u$ в ор- ганической фазе (М)	0,05	1,85	4,80	4,9	1,25	4,35	4,6	0,75	1,05	3,85
	0,1	3,07	5,1	5,12	1,4	4,55	4,75	0,65	2,6	4,15
	0,2	1,2	5,4	5,4	3,3	5,2	5,2	0,9	4,4	4,6
	0,5	4,4	5,7	5,6	5,1	5,35	5,45	4,45	5,25	5,1
	1,0	5,35	5,45	6,3	5,5	5,9	5,8	4,85	5,4	5,35
	1,25	5,05	6,1	6,4	5,6	5,85	5,95	4,95	5,55	5,65

I			2			5		
I : I	I : 5	I : 10	I : I	I : 5	I : 10	I : I	I : 5	I : 10
0,65	0,5	0,8	0,1	0,15	0,25	-0,8	-0,75	-0,7
0,35	0,8	3,6	-0,09	0,1	0,35	-0,5	-0,6	-0,65
0,65	3,5	4,4	0,05	0,2	3,1	-0,45	-0,55	-0,65
0,75	4,7	4,9	0,3	3,8	4,6	1,1		3,1
2,2	5,1	5,15	0,4	4,8	5,0	0,5	2,8	4,25
4,8	5,6	5,55	0,7	5,15	5,2	0,55	3,0	4,35

Влияние дифенилкарбазона на групповую экстракцию и реэкстракцию

Сокстрагирующиеся элементы г. ион/л	:Анализируемый : : элемент : : г. ион/л :	: (ДФК).10 <sup>4</sup> М :	: R % :	: R % :
			: анализируе: : мого элемен : та	
(Zn)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Mn)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Co)-5.10 <sup>-6</sup> ;	(Cu)-5.10 <sup>-6</sup>	2,5	98,0	99,0
(Ni)-10 <sup>-5</sup> ; (Cd)-10 <sup>-5</sup>		6,5	99,0	99,0
(Zn)-4.10 <sup>-5</sup> ; (Mn)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Cu)-5.10 <sup>-5</sup>		10	99,0	99,0
(Ni)-10 <sup>-5</sup> ; (Cd)-10 <sup>-5</sup>	(Co)-10 <sup>-5</sup>	25	92,1	99,0
(Zn)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Mn)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Cu)-5.10 <sup>-5</sup> ;		65	97,0	99,0
(Co)-10 <sup>-5</sup> ; (Cd)-10 <sup>-5</sup>	(Ni)-5.10 <sup>-5</sup>	10	98,0	99,0
(Cu)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Mn)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Co)-10 <sup>-5</sup> ;		25	91	99,0
(Ni)-10 <sup>-5</sup> ; (Cd)-10 <sup>-5</sup>	(Zn)-2.10 <sup>-6</sup>	65	95	99,0
(Zn)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Mn)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Cu)-10 <sup>-5</sup> ;		10	97	99,0
(Co)-10 <sup>-5</sup> ; (Ni)-10 <sup>-5</sup>	(Cd)-2.10 <sup>-6</sup>	25	85	99,0
(Zn)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Cu)-5.10 <sup>-5</sup> ; (Cd)-10 <sup>-5</sup> ;		65	95	99,0
(Co)-10 <sup>-5</sup> ; (Ni)-10 <sup>-5</sup>	(Mn)-5.10 <sup>-5</sup>	100	95,7	99,0
		25	85,5	99,0
		65	95,8	99,0
		40	95,0	99,0
		65	83,0	99,0
		100	88,3	99,0
		100	93,3	99,0

Экстракцию проводили при следующих условиях Cu = pH-5,0; (Py) - 0,05 М; v<sub>0</sub>/v = 1:10;  
 Co и Ni = pH-7,8; (Py)-0,1 М; v<sub>0</sub>/v = 1:10; Zn = pH-8,0; (Py)-0,5 М; v<sub>0</sub>/v = 1:10;  
 Cd = pH-8,5; (Py) - 1,0 М; v<sub>0</sub>/v = 5; Mn = pH-9,5; (Py)-1,25 М; v<sub>0</sub>/v = 1:5.

Условия экстракции и реэкстракции кобальта и никеля совпадают. Концентрация ДФК, обеспечивающая переход 97-98% кобальта и никеля в органическую фазу, составляет  $6,5 \cdot 10^{-3}$  М,  $P_{\text{у}}$  - 0,1 М и рН 7,5 и отношение между объемами фаз  $V_0 / V = 10$ . Цинк, медь, марганец, концентрации которых более, чем на порядок превышают концентрацию кобальта и никеля, не снижают степени извлечения этих элементов, что объясняется значительным избытком ДФК относительно суммарной концентрации всех соэкстрагируемых элементов. Кроме того, для экстракции цинка и марганца необходимо большее количество пиридина, и в то же время медь частично маскируется пиридином при его концентрации в системе, равной 0,1 М. При реэкстракции кобальта и никеля 5 МНСI и соотношении между объемами фаз экстракта и реэкстракта, равном Ю, кобальт и никель практически полностью переходят в водную фазу. Общие потери кобальта и никеля при двойном концентрировании в 100 раз не превышают 7%.

При равном рН в,0 , (ДФК) -  $10^{-2}$  М,  $P_{\text{у}}$  - 0,5 М и отношении между объемами фаз  $V_0 / V = 10$  степень извлечения цинка составляет 95%. Значительный избыток цинка, кадмия, марганца, кобальта и никеля не оказывает мешающего влияния на процесс экстракции. Для перевода 99,9 % меди в фазу ре-экстракта при концентрации пиридина в экстракте 0,05 М рН водной фазы должно быть равно - 1, что практически недостижимо. В результате перераспределения пиридина рН реэкстракта, которым является 5 МНСI. , колеблется в пределах от 0,8 до 0,7, в зависимости от отношения объемов фаз.

Однако общие потери металла при концентрировании 1:100 не превышают 3%

Условия экстракции и реэкстракции кобальта и никеля совпадают. Концентрация ДФК, обеспечивающая переход - 97-98% кобальта и никеля в органическую фазу, составляет  $6,5 \cdot 10^{-3}$  М,  $P_{\text{у}}$  - 0,1 М и рН 7,5 и отношение между объемами фаз  $V_0 / V = 10$ . Цинк, медь, марганец, концентрации которых более, чем на порядок превышают концентрацию кобальта и никеля, не снижают степени извлечения этих элементов, что объясняется значительным избытком ДФК относительно суммарной концентрации всех соэкстрагируемых элементов. Кроме того, для экстракции цинка и марганца необходимо большее количество пиридина, и в то же время медь частично маскируется пиридином при его концентрации в системе, равной 0,1 М. При реэкстракции кобальта и никеля 5 МНСI и соотношении

между объемами фаз экстракта и реэкстракта, равном 10, кобальт и никель практически полностью переходят в водную фазу. Общие потери кобальта и никеля при двойном концентрировании в 100 раз не превышают 7%.

При равном рН в,0 , (ДФК) -  $10^{-2}$  М,  $P_y$  - 0,5 М и отношении между объемами фаз  $V_0/V = 10$  степень извлечения цинка составляет 95%. Ввиду того, что концентрация цинка в природных объектах, как правило, выше концентрации остальных соэкстрагирующихся с ним элементов, их влияние на степень извлечения цинка несущественно. Суммарная концентрация элементов на порядок ниже концентрации ДФК. При реэкстракции цинка 5 МНСI. в соотношении между объемами фаз  $V_0/V = 10$  в фазу реэкстракта переходит около 95% цинка. рН реэкстракции, в результате перераспределения пиридина составляет 3,1, что превышает минимальное рН, обеспечивающее полный переход цинка в реэкстракт (рН - 2,46). При соотношении между объемами фаз  $V_0/V = 5$  рН водной фазы в результате реэкстракции становится равным 1,1. В этом случае в реэкстракт переходит практически весь цинк. Потери элемента при концентрировании его в 50 раз не превышают 5%.

Степень извлечения кадмия при рН 8,5, (ДФК) -  $10^{-2}$  М,  $P_y$  - 1,0 М и  $V_0/V = 5$  составляет  $\approx 95\%$ . Одновременно с кадмием экстрагируются медь, цинк, кобальт, никель и частично марганец. При этом если суммарная концентрация элементов в 50 раз меньше, чем концентрация реагента, мешающее влияние соэкстрагирующихся элементов на экстракцию кадмия отсутствует. Реэкстракцию кадмия можно проводить в 5 МНСI при отношении между объемами фаз  $V_0/V_P = 10$  водную фазу переходит  $\approx 94\%$  кадмия. Общие потери кадмия при экстракции ( $V_0/V_P = 1:5$ ) и реэкстракции ( $V_0/V_P = 10$ ) не превышают 10% , достигается концентрирование элементов в 50 раз.

Оптимальными условиями экстракции марганца является рН-9; да -  $10^{-2}$  М;  $P_y$  - 1,25 М. При  $V_0/V = 5$  степень извлечения марганца составляет 95%. Соэкстрагируются с марганцем в этих условиях цинк, кадмий, никель, кобальт и частично медь. Если суммарная концентрация всех элементов в 50 раз меньше концентрации реагента, то матричные эффекты отсутствуют. Реэкстракция повышает возможности концентрирования марганца. В фазу реэкстракта, которым является 5 МНСI, переходит практически весь элемент. Общие потери марганца при двойном концентрировании не превышают 7%.



Проведенные исследования явились основой для разработки экстракционно-атомно-абсорбционных методов определения кадмия, кобальта, меди, марганца, никеля и цинка в некоторых природных объектах.

## **Биологическая роль микроэлементов и их содержание в эпидермальных образованиях.**

### **Минеральный обмен шерсти и волоса**

Эпидермальные образования, как и любые другие ткани животных по своему минеральному составу, распределение уровней микроэлементов отражают состояние окружающей среды и функциональные особенности данного типа тканей в онтогенезе.

Систематическое исследование влияния питания на концентрацию химических элементов в шерсти домашних животных было начато сравнительно давно (2,3). Исследовалась также концентрация в волосе и других веществ, например, витаминов, мочевины, белков, гликозидов и др. (4,5).

С самого начала отмечалось, что волос и шерсть имеют следующие преимущества как объект химического анализа в качестве индикатора минерального статуса животных: а) в период своего роста волос как бы накапливает изменения, происходящие во внутренней среде организма, по которым может быть получена информация о предшествующем питании. По этой причине анализ волоса является методом, традиционно используемым в судебной медицине; б) волос хорошо поддается обработке, легко доступен, химически стабилен.

Возможности химического анализа волоса периодически "переоткрывались", особенно в США, где изучался уровень загрязнения окружающей среды при помощи анализа человеческого волоса. За последние 20 лет было опубликовано около 250 научных статей по химическому составу волоса и шерсти, однако американские исследователи, по-видимому, не подозревали о существовании такого большого количества работ в этой области.

Мнения о способности волоса отражать характер предшествовавшего питания человека и животных или токсикологические данные колеблются от крайнего оптимизма до полного отрицания. По нашему мнению, существуют три причины таких разногласий: а) ограниченность знаний о происхождении и способах включения в волос его компонентов; б) слишком упрощенное представление о возможных связях между избытком или

недостатком химических компонентов рациона и их содержанием в волосе; в) непонимание физиологического функционального единства, существующего между волосным фолликулом и двумя связанными с ним железами – сальной и потовой.

В настоящее время хорошо известно, что кератин связывает многие органические вещества (например, красители), но менее хорошо известно, что он также способен фиксировать минеральные соединения. Показано, например, что черный волос богаче кальцием и фосфором, чем белый (3). На одном и том же черном фенотипе животных (43 гол. фризского крупного скота) (6) установлено, что содержание меланина варьирует от одного животного к другому и существует тесная корреляция между концентрацией в волосе меланина и кальция ( $r=+0,79$ ), магния ( $r=+0,79$ ) и фосфора ( $r=+0,64$ ). Содержание натрия и калия не связано с концентрацией меланина.

Концентрация марганца, кобальта, селена, молибдена также коррелирует с содержанием меланина, в то время как медь и цинк не обнаруживают подобной корреляции (2). Фиксирование меланином двухвалентных катионов объясняется его способностью к катионному обмену. В 1957 году Брошаром было установлено, что зольность черной шерсти крупного рогатого скота выше зольности белой.

Из приведенных данных следует, что сведения о содержании в шерсти химических элементов, зависящих от присутствия меланина, должны быть отнесены к концентрации этого пигмента, прежде чем судить о влиянии на их содержание факторов окружающей среды.

Концентрация меланина определяется колориметрический после его выделения 4 н. соляной кислотой и растворения в щелочи. Содержание микроэлементов в шерсти, которые коррелируют с меланином, можно соотнести с содержанием кальция, который, как отмечено выше, тесно связан с содержанием меланина. При этом не следует, однако, упускать из виду, что поступление кальция с кормом влияет на концентрацию в шерсти этого элемента.

Длительное время предполагалось, что поступление в волос минеральных веществ происходит из кровяных капилляров, которыми снабжены луковицы волосных фолликулов и эпителиальные слои кожи. Предпринимались попытки установления положительной корреляции между содержанием минеральных и органических веществ в крови и в шерсти.

При сравнении реакции плазмы крови и шерсти крыс на изменение состава пищи было установлено (5), что плазма быстро реагирует на изменение содержания в рационе магния и калия, медленно – на содержание фосфора и совсем не реагирует на изменения уровня натрия и кальция ( это объясняется четкой гомеостатической регуляцией содержания этих элементов в крови). В то же время быстро реагирует на изменение содержания натрия, медленно – на кальций, магний, фосфор и очень медленно – на изменение концентрации калия.

Реакция волоса на изменение состава пищи отличается таким образом, специфичностью и связана, в первую очередь , с изменениями в составе секрета сальных и потовых желез, который отражается на химическом составе волоса (рис. 1.1).

Некоторые из компонентов секрета указанных желез легко отмываются из шерсти. Полностью отмывается мочевины 5, в значительной степени при мытье удаляется натрий и калий. В меньшей степени вымываются кальций, фосфор и магний, тогда как содержание меди не изменяется. Вымывание компонентов, связанных с меланином, обратно пропорционально его содержанию в волосе.

Присутствие натрия, калия, молочной кислоты и других веществ в поте было известно давно. Интересно, что пот содержит также все минеральные элементы, включая микроэлементы, и что секреция их увеличивается при повышенном поступлении с кормом.

Фиксирование волосом минеральных веществ, выделяемых потовыми и сальными железами , было проверено таким способом (5) : у крупного рогатого скота выбривался небольшой участок кожи, затем через месяц, когда волос отрос, повторно выбривалась половина участка и в конце второго месяца выстригалась верхняя часть волоса небритого участка. Эта верхняя часть соответствовала волосу, сбритому в первый месяц. Было показано, что между первым и вторым месяцами в волосе повышается содержание калия на 9, натрия – на 132, кальция – на 42 и магния – на 128%.

Это наблюдение объясняет повышение концентрации кальция и фосфора от основания к вершущке волоса и причину, почему при отсутствии недостатка или избытка отдельных элементов корма, концентрация химических элементов волоса не остается постоянной

Накопление минеральных компонентов в волосе повышается, если в течение определенного периода времени волосяной фолликул находится в состоянии покоя. Этим можно объяснить ряд изменений

минерального состава волоса, а именно: повышенное содержание кальция, фосфора, которое характеризует шерсть яловых коров с низким надоем молока (3). Оно связано с задержкой отрастания волоса в связи со стрессом, хронической инфекцией, недостаточным содержанием в рационе азота и фосфора. Этим же объясняется годичный цикл изменений концентрации кальция в волосе (7), с максимумом зимой и минимумом весной. Весной, когда отрастает новая шерсть, она не успевает накопить достаточное количество минеральных веществ. Изменение концентрации кальция и фосфора, которое связано со стельностью (максимум концентрации наблюдается в конце стельности) является результатом замедленной активности волосяных фолликулов в период стельности.

Мало известно о роли потовых и сальных желез в поглощении минеральных компонентов волосом. Сальные железы покрывают волос липидным слоем, препятствующим поступлению в него минеральных веществ, растворенных в поте. Это предположение подтверждается отрицательной корреляцией между содержанием в волосе липидов и минеральных веществ у крупного рогатого скота (7), ( $r=-0,66$ ).

Количество липидов зависит от уровня питания и пола (8). Низкий уровень питания ведет к снижению количества липидов в шерсти быков, но повышает его в шерсти коров. Эти различия вызваны гормональными факторами. Плохое кормление угнетает секрецию как мужских, так и женских половых гормонов. Однако, тестостерон усиливает секрецию сальных желез, тогда как эстроген оказывает на них обратное действие.

Как показывает большинство исследований, минеральный состав волоса и шерсти отражает избыток или недостаток химических элементов в рационе животных. При этом необходимо, однако, учитывать длину отрастания волоса. У крупного рогатого скота шерсть отрастает в среднем на один см на месяц. Чем быстрее растет шерсть, тем меньше содержится в ней минеральных веществ и наоборот. В этой связи шерсть больных животных, растущая медленнее, чем у здоровых, может содержать повышенное количество микроэлементов. Аналогичное явление возможно и при ухудшении белкового питания животных.

В то же время стало очевидным, что связь между минеральным составом эпидермальных образований и обеспеченностью организма микроэлементами не всегда носит прямой характер, а подвержена

влиянию целого ряда внешних и внутренних воздействий, затрудняющих использование минерального состава шерсти как индикатора макро- и микроэлементного статуса организма.

Показано также, что обеспеченность организма железом и кобальтом характеризуется уровнем гемоглобина в крови и витамина В<sub>12</sub> в молоке и плазме крови значительно лучше, чем содержанием этих элементов в наружных покровах. Наибольшее количество данных о способности отдельных минеральных компонентов служить индикатором микроэлементного статуса организма получено в отношении меди, марганца, цинка, селена, молибдена, йода и калия. Несколько меньше известно об индикационной способности содержания в шерсти таких элементов как ртуть и свинец, хотя она и не оспаривается. Что же касается хрома, фтора, олова, ванадия, кремния, никеля, сурьмы и мышьяка, то данные по этим элементам очень скудны, главным образом по причине аналитических трудностей. В то же время перечисленные элементы имеют особое значение в условиях Средне Азии, на территории которой расположены крупнейшие биогеохимические провинции, обогащенные сурьмой, ртутью, мышьяком, свинцом, цинком, и другими редкими и рассеянными элементами, и где широкое распространение имеют биогеохимические провинции йодной, медной, цинковой недостаточности, быстрая диагностика которой может иметь значительный хозяйственный эффект.

К микроэлементам, жизненная необходимость которых для животного организма была доказана до наступления 70-х годов (так называемые "классические" микроэлементы), относятся железо, йод, медь, цинк, кобальт, молибден, селен и хром. С тех пор к ним добавились ещё 5 элементов – ванадий, олово, кремний, никель, мышьяк и свинец, а по данным (9) и (10) ещё и кадмий («новые» микроэлементы). Состояние изученности биологической роли этих элементов и индикационного значения их содержания в шерсти удобно рассмотреть для каждого в отдельности.

## Марганец

Жизненная необходимость марганца в организме животных была установлена ещё 80 лет тому назад учеными Висконсинского университета (11,12). Недостаток этого элемента у жвачных ведет к слабому проявлению признаков охоты при сохранении нормального процесса овуляции и повышенному числу абортос и рассасывания плодов. Потомство матерей, испытывающих недостаток в марганце, имеет при рождении меньший живой вес и пониженную жизнеспособность.

Марганец необходим для биосинтеза мукополисахаридов и липидов, в связи с чем его недостаток вызывает нарушение образования слизи и хрящевой ткани, особенно во внутриутробный период. Матери, испытывающие недостаток марганца, приносят больше потомства мужского пола, что объясняется, видимо, преимущественным оплодотворением яйцеклетки более подвижными спермиями, несущими у-хромосому.

Внешним проявлением марганцевой недостаточности является утолщение и деформация трубчатых костей и нарушение остеогенеза в целом. Особенно заметны эти поражения у млекопитающих на скакальных суставах, испытывающих наибольшую нагрузку, в молочный период. С переходом на более богатый марганцем корм рост хряща нормализуется. У потомства матерей, испытывающих недостаток в марганце, нередко поражена нервная система, что находит свое выражение в параличах в течение первых 10 дней жизни, которые поддаются лечению марганцем. У домашней птицы недостаток марганца ведет к заболеванию перозом (соскальзывающее сухожилие), поддающееся излечению подкормкой этим элементом.

На потребность животных в марганце оказывает значительное влияние присутствие в корме его физиологических антагонистов, важнейшим из которых является железо. Потребность крупного рогатого скота, лошадей, овец, коз и домашней птицы в марганце составляет, как правило, 60 мг/кг корма. Свиньям достаточно 30 мг/кг. Однако при высокой концентрации железа даже 100 мг марганца на кг корма может оказаться недостаточным.

Определение марганца в шерсти требует её тщательной очистки, так как пыль, экскременты и почва, как правило, содержат больше марганца, чем сама шерсть. Эти загрязнения удерживаются липидной пленкой, окружающей волос, в связи с чем необходимо

предварительное удаление жиропота, лучше всего, путем экстракции серным эфиром или ацетоном с последующей промывкой бидистиллированной водой.

Сравнение индикационной способности различных органов и тканей у коз (2), показано, что дефицит марганца заметнее всего отражается на содержании этого элемента в печени. За ней следует белая шерсть, почки, сердечная мышца и яичник, тогда как прочие органы и ткани, как, например, кость, плазма, кровь, легкие благодаря лучшему гомеостатическому контролю, значительно слабее реагируют на дефицит марганца. Таким образом, анализ шерсти вполне пригоден для выяснения обеспеченности организма этим элементом.

Об этом свидетельствует также опыты с радиоактивным марганцем ( $Mn^{52}$ ). Его включение в состав шерсти происходит в течение нескольких часов после дачи через рот, а спустя два дня радиоактивность шерсти снова исчезает. Это свидетельствует, что шерсть, как и любая другая ткань организма активно участвует в обмене марганца.

Оперение птицы также активно участвует в обмене марганца и может служить в течение непродолжительного времени депо этого элемента. Через 9 часов после дачи  $Mn^{52}$  через рот 18% усвоенного марганца присутствует в оперении, из которого он в течение последующих нескольких часов перемещается в другие органы (скелет, яичники, печень).

Содержание марганца в шерсти отражает не только его дефицит в организме, но также его нормальный уровень и избыток.

Шерсть с различных участков тела по-разному отражает уровень марганца в организме. Так, волос на челке обычно в 1,5 раза беднее марганцем волоса, растущего на боку, в связи с чем последний более пригоден для характеристики марганцевого статуса организма. Наряду с топографическими различиями содержание марганца в шерсти зависит от ряда физиологических особенностей, к числу которых относится возраст и окраска шерсти, состояние здоровья животного, беременность, лактация, а также высота среза пробы.

Так, шерсть на холке обычно богаче марганцем, чем шерсть на боку, а светлая шерсть обычно беднее этим элементом, чем темная, причем шерсть и волос бурой и красной окрасок обычно наиболее богаты марганцем. Так, было показано, что у человека в светлых

волосах содержится 1,6 мг/кг и в волосах рыжей окраски – 3,2 мг/кг (13).

В результате периодической линьки шерстный покров животных неоднороден. Перед линькой приток питательных веществ к волосяному фолликулу снижается. Волос постепенно отделяется от фолликула и отмирает, сохраняясь, однако в зависимости от обстоятельств еще длительное время в волосяном влагалище. Рядом с отмершим проявляется молодой волос. В течение лета покровный волос стареет, а с наступлением осени у животных появляется кроме покровного еще и молодой пуховый волос. Соответственно содержание микроэлементов в волосе претерпевает периодические изменения. При этом наибольшее содержание марганца отмечено в покровном волосе весной в период линьки и наименьшее – осенью (14). Мертвый волос всегда богаче марганцем, чем живой покровный волос, так как поглощаемый им марганец исключается из обмена веществ. В этой связи не рекомендуется брать пробы шерсти для оценки обеспеченности организма марганцем в период линьки. У больных или истощенных животных, у которых не происходит смена отмершего волоса, как правило, количество марганца в шерсти также превышает физиологическую норму.

Статистически достоверных различий уровня марганца в шерсти, связанных с возрастом, у животных не отмечено (15,16). Влияние возраста носит скорее косвенный характер в связи с тем, что молодые животные, находящиеся на молочном рационе, бедным этим элементом, содержат в шерсти меньше марганца, чем взрослые. При депигментации волоса содержание в нем марганца также снижается.

Другим фактором, оказывающим влияние на уровень марганца в шерсти, является происхождение животных, как это было продемонстрировано на крупном рогатом скоте (2) и на свиньях. Показано также, что периферическая часть волоса отличается от базальной части большим содержанием этого элемента. У свиней эти различия имеют статистически существенный характер. Отсюда следует, что шерсть для анализа необходимо состригать, по возможности, ближе к коже.

Пороговой концентрацией марганца, характеризующей обеспеченность организма животных этим элементом, следует считать его содержание в печени, 8 мг/кг и в черной шерсти, равное 6 мг/кг. Между этими двумя величинами существует статистически достоверная взаимосвязь ( $L < 0,05$ ), характеризующаяся



коэффициентом корреляции –  $r=0,83$  и уравнением регрессии –  $y=2,45+0,64x$ . положительная взаимосвязь отмечена также между содержанием марганца в печени, почках и головном мозге.

Достоверная корреляция установлена и между содержанием марганца в шерсти коров и красном клевере, произрастающем на почвах различного геологического происхождения. Наивысшие концентрации элемента найдены в шерсти и клевере на почвах, образованных продуктами выветривания сиенитов, гранитов и порфира и наименьшее – на лёссовых и известняковых почвах. Содержание марганца в красном клевере благополучных территорий колебалось в пределах 57-71 мг/кг сухой массы, а неблагополучных – 22-34 мг/кг. Этим величинам соответствовал уровень марганца в шерсти, составляющий соответственно 15-19 и 4-5 мг/кг. Среди животных с низким уровнем марганца в шерсти было обнаружено большое число случаев заболеваний марганцевой недостаточностью. Крупный рогатый скот, находившийся на пастбищном содержании, превосходил обычно животных, содержащихся в стойле по содержанию марганца в шерсти, что хорошо соответствовало более высокой концентрации этого элемента в зеленых кормах (17, 18, 19, 20, 21 ). Что же касается овец, то для этого вида животных таких данных значительно меньше, поскольку их шерсть с трудом поддается очистке, особенно у тонкорунных овец, а у грубошерстных овец и коз на результаты анализа существенно влияет соотношение в руне пуховых и остевых волос, сильно меняющееся с возрастом и сезоном года, а также в зависимости от способа взятия пробы. В этих условиях особенно важно придерживаться стандартных условий отбора проб шерсти. Таким требованиям отвечает, например, шерсть одно-двухмесячных каракульских ягнят (22).

Явления марганцевой недостаточности, выраженные нарушениями воспроизводительной функции и развития скелета, наблюдалась, как правило, у животных с содержанием в печени менее 8 мг/кг и в шерсти – менее 5 мг/кг марганца (2). Способность шерсти овец отражать уровень марганца в рационе отмечают также новозеландские (23,24) и венгерские авторы.

Аналогичная зависимость найдена у диких жвачных, норок, а также у человека (2). У мужчин и женщин содержание в печени 5,5-7,5 мг/кг и в волосе 1-2 мг/кг марганца соответствует физиологической норме. Возраст и пол не оказывают существенного

влияния на содержание металла в волосе в отличие от его уровня в прочих органах и тканях.

При недостаточном белковом питании уровень марганца в волосе также повышается в связи с замедленным его ростом. Включение в рацион белка приводит к быстрой нормализации уровня марганца в волосе – 4,4- 1,4 мг/кг соответственно (25).

## Медь

Жизненная необходимость меди была показана в 1928 г.. той же группой ученик Висконсинского университета (26). Широкое распространение медной недостаточности среди сельскохозяйственных животных вызвало большой интерес к биологической роли этого элемента в животном организме (27).

Первоначально было показано, что медь необходима для нормального процесса кроветворения. Далее было установлено, что недостаток меди вызывает эндемическую атаксию новорожденных, наносящую большой урон овцеводству и козоводству на обширных территориях во всем мире. Это заболевание вызвано аплазией миелина в центральной нервной системе. Влияние недостатка меди на воспроизводительную функцию выражается повышенной эмбриональной смертностью у жвачных с нарушением функции содержащей медь цитохромоксидазы – терминального переносчика электронов в дыхательной цепи.

У овец и коров отмечено удлинение полового цикла, возвращающегося к норме после дачи меди. Другим характерным признаком медного дефицита является поражения соединительной ткани стенок сосудов и коллагена костей. Эти явления вызваны снижением активности специфических лизилоксидаз, содержащих в своем составе медь и необходимых для образования десмозина и изодесмозина - аминокислот, участвующих в созревании эластина и коллагена и определяющих их прочность. Поражения стенок сосудов и сердца приводят к случаям внезапной смерти крупного рогатого скота, свиней и домашней птицы (27).

Чувствительным индикатором медной недостаточности у кроликов и овец, наступающей раньше, чем анемия, является депигментация темной шерсти. Уже спустя 2 дня после возникновения медного дефицита у тонкорунных овец темной окраски нарушается превращение тирозина в меланин и образуется

лишенный пигмента кератин (27). Сходные явления отмечены и у каракульских овец (28).

Шерсть крупного рогатого скота реагирует на дефицит меди в меньшей степени, чем шерсть овец. Важно отметить, что коричневый оттенок шерсти у черно-пестрого скота может быть не результатом дефицита меди, а следствием скрещивания его с джерсеями.

Медь необходима также для синтеза кератина. У овец, испытывающих дефицит этого элемента, шерсть растет медленнее, обнаруживают слабую извитость и утонченные участки. В ней повышается также содержание ряда аминокислот таких как глицин, аланин, серин, глютаминовая кислота.

В последнее время показано, что существует генетическое заболевание человека и мышей, связанного с нарушением транспорта меди металлотионеином через стену кишечника, названное болезнью Менкеса.

Для установления потребности организма в меди анализ корма имеет подчиненное значение, поскольку обмен этого элемента подвержен влиянию большого числа физиологических антагонистов сера, кальций, кадмий, серебро, молибден, цинк, железо).

Головной мозг лучше других органов и тканей отражает обеспеченность организма медью и превосходит в этом отношении даже печень. Дело в том, что при медной недостаточности, вызванной избытком кадмия, в печени усиливается синтез металлотионеина, накапливающего наряду с кадмием также медь, цинк и ртуть, которые, таким образом, исключаются из обмена веществ.

Другими органами и тканями, отражающими медный статус организма, являются после печени плазма (сыворотка) крови, остевой волос и сердечная мышца (в приведенной последовательности).

Содержание меди в шерсти коз отражает дефицит этого элемента в корме (<2 мг/кг) лишь спустя 2 месяца после перевода животных на бедный медью рацион. У женских особей уровень меди в шерсти снижается быстрее, чем у мужских, что объясняется, по-видимому, влиянием беременности, вызывающей дополнительное снижение запасов меди.

Дополнительная дача взрослым животным меди отражается на содержании этого элемента в шерсти. Однако до тех пор, пока печень справляется с функцией депонирования этого элемента, шерсть отражает повышение содержания меди в рационе только в ограниченных пределах.

На случай обратной зависимости между содержанием меди во внутренних органах, а также в пастбищных растениях и её уровнем в шерсти указывает работа (23). Эти наблюдения подтверждаются также в работе Назарова (1968), где установлено, что в волосяном покрове 15-20 дневных каракульских ягнят, испытывающих во внутриутробный период выраженную медную недостаточность, содержится повышенное количество меди по сравнению с ягнятами из эталонной провинции. Автор объясняет это явление усиленным выделением меди из организма под влиянием повышенного потребления животными молибдена и сульфатов, причем включение меди в шерсть рассматривается как один из путей удаления ее из организма.

Медь отличается от марганца и в отношении ее связи с окраской волоса. Зависимость уровня меди в шерсти от содержания меланина не установлена (29). Указания на наличие такой связи, в частности, на большее содержание меди в черной шерсти по сравнению с белой (30), по-видимому, основаны на аналитических ошибках. С другой стороны, возможны линейные и породные различия по содержанию меди у животных белой и черной масти. В частности, шерсть альбиносов и альбиноидов всегда беднее медью, чем шерсть нормально пигментированных животных. В то же время у пегой животной пробы шерсти с черных и белых участков не различаются между собой по содержанию этого элемента. Можно допустить, что медь, предпочитая серосодержащие лиганды, в значительно большей степени связываются кератином, чем азот и кислородсодержащими лигандами меланина (22).

Различия в содержании меди между черной и красной шерстью у крупного рогатого скота связаны, по-видимому, не столько с окраской, сколько с видом шерсти. Так, например, более богатая медью шерсть немецкого горного пестрого скота грубее и длиннее, а также богаче зольными компонентами, чем более короткая и тонкая шерсть черно-пестрого скота.

У венгерского красно-пестрого скота установлено, что количество меди возрастает от светло-желтой к темно-красной (31). При нормальном медном статусе организма она содержит 5 мг/кг меди. Слабое влияние окраска на содержание меди показано и на человеческом волосе (2).

Половые различия мало отражаются на содержании меди в шерсти и волосе и становятся заметными только в условиях дефицита

этого элемента. При этом меньшие величины обнаружены у женских особей, которые расходуют дополнительное количество меди на воспроизводство потомства. Имеющиеся половые различия составляют в шерсти коз 4-4,3 и в волосе человека 13-14 и 15-18 мг/кг соответственно. В щетине свиней половые различия по содержанию меди не отмечены (13 мг/кг).

У диких гусей, напротив, перо самок богаче медью, чем перо самцов. Так, в других местообитаниях в пере гусынь найдено 14-27, а у гусаков 10-18 мг/кг меди (32). В качестве нормы для людей обоего пола можно принять содержание меди в волосе равное 15 мг/кг.

У крупного рогатого скота сезонность практически не влияет на содержание меди в шерсти, которое изменяется не более чем 1 мг/кг. На основании этих данных можно не принимать во внимание сезонность при взятии проб шерсти для определения медного статуса животных, хотя период линьки следует, все же, считать неблагоприятным для этой цели.

Возраст животных не накладывает отпечатка на уровень меди в шерсти. Так у телят одной линии он на протяжении от 2 до 45 недель колебался в пределах 10-10,7 мг/кг и другой – в пределах 9,8-11,0 мг/кг. Не отмечены существенные колебания уровня меди и у взрослых коров с 3 по 10 год жизни.

У каракульских ягнят шерсть при рождении богаче медью, чем у взрослых овец, однако, начиная с годовалого и до 6-летнего возраста статистически достоверных изменений в содержании меди у них не отмечено (33).

У человека содержание меди в волосе обнаруживает известную возрастную динамику. Наибольшее количество этого элемента найдено в волосе у девочек 6-10 летнего (21+14 мг/кг) и подростков 11-10 летнего (37+23 мг/кг) возраста. В дальнейшем уровень меди в волосе колеблется вокруг значения 15 мг/кг, которое можно принять за условную физиологическую норму (34).

У домашней птицы возраст также оказывает заметное влияние на уровень меди в оперении. Так у цыплят содержание этого металла при вылуплении из яйца составило 24 мг/кг и снизилось к 70 дню жизни более чем в 3 раза (7,3 мг/кг) и больше с возрастом не менялось (35).

Как свидетельствует большинство приведенных исследований, уровень меди в наружных покровах молодых животных обычно

выше, чем у взрослых, у которых он сохраняется на более или менее постоянном уровне, отражая видовую специфику.

Содержание меди в шерсти находится под генетическим контролем. Так в работах (2) показано, что потомство одного быка-производителя имело в среднем на 45% больше меди в шерсти (8 мг/кг), чем потомство 11 других быков (4,8-6,0 мг/кг). Линейные различия по содержанию меди в крови и печени найдены также для овец, у которых, к сожалению, уровень этого элемента в шерсти не был подвергнут анализу (36). Эти наблюдения свидетельствуют, что различия в аналитических результатах могут зависеть от генетических причин.

Породные различия по содержанию меди обнаружены в копытах свиней, где содержание этого элемента колебалось от 6,9 у поросят породы Корнуолл до 15 у животных породы Дурок и 16 мг/кг у породы Герцегалом (37).

Стельность коров отражается на уровне меди в их шерсти только в последний месяц беременности (примерно на 1,3 мг/кг). В более ранние сроки и на втором месяце лактации содержание этого металла в шерсти не отличается от нормы. В этой связи шерсть коров в конце стельности и на первом месяце лактации менее пригодна для индикационных исследований (2).

На ограниченном материале, полученном на человеке, показано, что уровень меди в волосах меняется при различных заболеваниях. Он понижен при болезни Менкеса (38,39) и повышается при инфекционном гепатите ( $46 \pm 29$  мг/кг) и гипертиреозе ( $43 \pm 12$  мг/кг) (40).

У крупного рогатого скота за норму должно быть принято содержание меди в головном мозге (лучше индикаторе медного статуса), равное 9 мг/кг. При таком количестве меди содержание этого элемента в печени составляет 35 мг/кг, содержание в сыворотке крови – 0,65 мг/л и в черном остром волосе – 6,0 мг/кг. При более высоком уровне меди в мозге наступает обогащение этим элементом и других перечисленных тканей, с высокодостоверным коэффициентом корреляции ( $r$ ), составляющим соответственно 0,91, 0,84 и 0,80. Почки и скелет не обнаруживают подобной корреляционной связи с мозгом.

Если содержание меди в головном мозге находится в пределах 6-9, в печени – 15-35 мг/кг, в сыворотке 0,6-0,65 мг/л и черном остром волосе – 5-6 мг/кг, то можно ожидать задержку роста

молодняка. При содержании меди, опускающемся ниже 6 мг/кг в головном мозге, наблюдаются клинические явления медной недостаточности.

В отличие от марганца, корреляцию между уровнем меди в шерсти и красном клевере установить не удалось, поскольку на содержание меди в организме животных большое влияние оказывают различные физиологические антагонисты этого элемента техногенного происхождения, такие как сернистый газ, молибден и кадмий, особенно в окрестностях промышленных предприятий. В то же время отмечено хорошее соответствие между числом проб шерсти с низким уровнем меди и её содержанием в клевере в каждой изученной провинции.

Наибольшее число проб шерсти, бедных медью, было найдено у коров из провинций с заболоченными и песчаными почвами (6,4 и 7 мг/кг), где отмечено также пониженное содержание меди в красном клевере. В местностях, не загрязненных промышленными выбросами, найдено лучшее соответствие между уровнем меди в шерсти и красном клевере.

В местностях, загрязненных промышленными выбросами, отмечается, как правило, снижение содержания меди в шерсти крупного рогатого скота на 16-29% (41).

Существование зависимости между уровнем меди в шерсти крупного рогатого скота и его обеспеченностью этим элементом отмечают многие исследователи (42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49).

Шерсть овец также может служить индикатором их медного питания. Для этого вида животных, как и для крупного рогатого скота, установлено наличие корреляции между содержанием меди в головном мозге, печени, сыворотке крови и шерсти (2).

Критическими величинами для этого элемента следует считать его содержание в головном мозге менее 4 мг/кг, при котором печень содержит 7, сыворотка крови 0,3, а шерсть 3,7 мг/кг этого элемента. Эти цифры получены у взрослых овец из биогеохимических провинций, где наблюдались клинические признаки медной недостаточности – эндемическая атаксия ягнят. В условиях нормального медного питания в организме овец найдено на сухую ткань: головной мозг 18±7,1; печень 220±25,1; сыворотка крови 0,84±0,46; шерсть 10±8,2; почки 15±5 мг/кг.

Содержание меди в головном мозге равное 6,0-9,0; в печени – 16, в сыворотке крови – 0,66 и в шерсти – 5,2 мг/кг следует считать

близким к нижнему порогу (29, 2). Подобные концентрации отмечены в шерсти годовалых овец в Венгрии – 4,2-5,4 мг/кг. От приведенных данных отличаются результаты, полученные в США (50), -25-147 и в Новой Зеландии (23,24) – 22-81 мг/кг. Причина такого расхождения неясна. Не исключается загрязнение шерсти медью.

У диких парнокопытных – муфлонов, оленей, лосей – найдены близкие содержания меди в шерсти – 6,6, 7,1, 12 мг/кг соответственно. У лосей на Аляске приведенное значение соответствовало хорошему медному статусу. При дефиците меди в их шерсти найдено только 5,2 мг/кг этого элемента (51).

Содержание меди в кроющем волосе норки составляет 8+1,4 (2), а кроликов 9,1+3,2 мг/кг. В условиях медного дефицита у этих животных содержание меди в шерсти также значительно снижается и составляет 5,6+2,3 мг/кг.

У свиней содержание меди в щетине составляет на разных рационах 10-14 мг/кг. При включении в рацион меди в количестве 250 мг/кг корма, содержание этого элемента в щетине возрастает всего в 2-3 раза, достигая на разных рационах – 33+9,1 (зерновой рацион ) и 32+71 мг/кг (корнеплоды). В то же время, в печени содержание меди возрастает почти в 20 раз. Таким образом, содержание меди в щетине, как и в шерсти жвачных отражает уровень этого элемента в организме только в известных границах, поскольку печень, накапливая этот элемент в широких пределах, выполняет в отношении его буферную функцию (25).

В норме в волосе человека старше 20 лет содержится независимо от пола 15 мг/кг меди. Такие цифры получены в городах Фрайберге и Йене в ГДР (2). Близкие значения (18 мг/кг) найдены у 204 взрослых жителей Нью-Йорка (34). У бушменов содержание меди в волосе составило 10 мг/кг, причем у кормящих женщин уровень этого элемента снижался до 8 мг/кг (53). Эти же авторы нашли в волосе кормящих женщин племени Банту 9,9 мг/кг меди, что также значительно уступает данным, найденным у европейцев. Авторы отмечают, что эти величины, видимо, не связаны с медным дефицитом в организме обследованных людей, поскольку у них не наблюдались анемические состояния, характерные при медной недостаточности.



В волосе взрослых жителей Чандигарха (Индия) найдено еще меньшее содержание меди – 7,1 мг/кг, тогда как в Таиланде и Денвере (США) у сравнимых с ними лиц обнаружено 13 и 14 мг/кг (25).

Рабочие, занятые выплавкой и переработкой цветных металлов, содержат без исключения высокие концентрации меди в волосе, которая превышает норму у представителей отдельных профессий в 4-10 раз.

## Цинк

Цинк-третий элемент, необходимость которого для животного организма была открыта группой ученых Висконсинского университета под руководством его ректора-Тодта. С тех пор исследования биологической роли этого элемента интенсивно развиваются и в настоящее время он по числу публикаций оставил позади все остальные микроэлементы. Одним из показателей биологической роли являются обнаружение более 200 ферментов всех известных классов, в составе которых найден цинк.

Важное значение цинка для животноводческой практики выяснилось в 1955 году, когда было показано, что его недостаток является причиной паракератоза свиней и дача им цинка излечивает это заболевание. Уже через несколько дней потребления животными рациона, бедного цинком у них теряется аппетит и снижается поедание корма. Дача цинка снова восстанавливает аппетит в течение нескольких часов. Снижение вкусовых ощущений (гипогейзия) - специфическое заболевание, излечиваемое солями цинка.

Другим типичным, хоть и неспецифическим признаком недостаточности цинка является задержка роста, которая вызывается как снижением потребления корма, так и нарушением процессов синтеза белков. Жвачные, испытывающих дефицит цинка, выделяют больше серы и азота с мочой, что указывает на худшее использование организмом питательных веществ.

Особенно богаты цинком эпителиальные клетки простаты, её сок и семенная жидкость. Недостаточность цинка, особенно во внутриутробной период, может привести к уменьшению гонад у самцов и необратимой атрофии зародышевого эпителия. Длительный дефицит этого элемента снижает половую функцию, хотя и не уменьшает полового инстинкта, ведет к снижению сперм продукции у козлов.

На ближнем Востоке неоднократно описывались случаи гипогонадизм и недоразвития вторичных половых признаков у юношей, излечиваемые дачей солей цинка.

Внутриутробная цинковая недостаточность вызывает уродства у плода и может привести к выкидышу или затрудненным родам. Козлята, испытывающие в эмбриональный период недостаток цинка, рождаются с признаками паракератоза. Молоко всех видов животных богато цинком и, как правило, способствует излечения явлений цинковой недостаточности у потомства.

Нарушение наружных покровов при недостатке цинка отмечается также у жвачных и грызунов. В первую очередь повреждения возникает на коже, пищевода и половых органах. У домашней птицы недостаток цинка вызывает недостаточность оперения и дерматит. У овец он ведет к нарушению извитости шерсти, облысению, снижению шерстяной продуктивности, появлению ломкого грубого, сухого волоса, нарушение роста рогов и эпителия.

Положительное действие цинка на заживление ран было известно ещё в древности и описано в 1953г. Ряд авторов подвергают сомнению эти наблюдения, тогда как другие их подтверждают. Одним из проявлений цинковой недостаточности у жвачных и человека может быть карликовый рост, связанной с задержкой роста трубчатых костей, нарушением оссификации черепа и других частей скелета, отмеченные также у грызунов. Биохимические механизмы действия цинка на формирование скелета остаются неясными.

Недостаток цинка в последнюю треть внутриутробного развития у грызунов уменьшение размеров головного мозга у потомства и ухудшение его способности к обучению. Эти результаты шали подтверждение и в опытах на свинье и обезьянах.

У животных и человека известны генетические дефекты, ведущие к цинковой недостаточности. У датского фризского скота такой дефект описан под названием болезни Адема, по кличке быка, в потомстве которого он был обнаружен. У человека входное заболевание известно, как энтеропатический акродермат. Это заболевание носит аутосомный рецессивный характер и появляется после отъема от груди. Для него характерны поражения эпителия кожи, близких участков слизистой и кишечника, волос и ногтей. Сначала, чисто эмпирически, при этом заболевании использовались препараты, образующие комплексные соединения с цинком и

способствующие его всасыванию через кишечную стенку, например, производные ортооксихинолина. Затем с полным успехом были использованы соединения цинка. Затем с полным успехом были использованы соединения цинка, излечивающие все симптомы болезни и восстанавливающие нормальный рост волос,

Поражение кишечного тракта, наблюдаемые при этом заболевании имеет близкое сходство с другой болезнью человека - целиакией (болезнь Ги - Гертера - Гайбнера), при которой снижен уровень цинка в сыворотке крови, особенно при формах устойчивых к безклейковинной диете ( $0,37 \pm 0,075$  против  $0,96 \pm 0,125$  мг/л цинка в норме). Дача больным детям цинка оказалась эффективной и при этом заболевании.

Цинк играет решающую роль и при парэнтеральном питании человека, нередко сопровождающимся явлениями цинковой недостаточности, входными с энтеропатический акродерматитом. Так, у 37 взрослых лиц, получавших парэнтеральное питание и заболевших с признаками цинковой недостаточности, достигнуто полное излечение и восстановление роста волос дачей препаратов цинка. Оказалась, при парэнтеральном питании повышается выделение цинка с мочой, в результате чего в организме возникает дефицит этого элемента.

Согласно ряду работ [60, 61] уровень цинка в организме снижается и при наследственном заболевании, известном как серповидно - клеточная анемия, сопровождающаяся явлениями цинковой недостаточности. Уровень цинка в волосе лиц, пораженных этой болезнью, существенно понижен. Эти данные, однако, не были подтверждены другими исследователями.

У мышей и человека найден наследственно обусловленный повышенный уровень цинка в сыворотке крови. Мыши оказались устойчивыми к цинковому дефициту и выживали в условиях, при которых гибель мышей других линий была неизбежной. Устойчивая линия получила название супермышей; у человека высокому уровню цинка в сыворотке крови (3,15 мг/л) соответствовало нормальное содержание этого элемента в волосе (189 мг/кг). Отрицательных последствий для здоровья эта наследственная особенность не имеет.

Учитывая многочисленные влияния на уровень цинка в организме его физиологических антагонистов и различных компонентов корма, а также генетических факторов, следует

признать, что для этого элемента имеет особое значение разработка надежного теста, характеризующего цинковой статус организма.

Подготовка шерсти для определения в ней цинка не отличается от таковой для меди. Уровень цинка в организме подвержен в большей степени чем уровень меди или марганца гомеостатической регуляции [64]. В меньшей степени этот контроль распространяется на ребра, семенники, острый волос, печень, сердечную мышцу и аборты и они, следовательно, в большей степени могут выполнять индикаторную функцию по отношению к этому элементу, чем плазма крови.

У коз, погибших от недостатка цинка, его содержание в указанных органах и тканях снизилось только на 16-28%. (с 113-134 до 102- 122 мг/кг), тогда как в плазме его концентрация изменилась лишь незначительно. На день гибели содержание цинка в остром волосе коз было ниже нормы на 21%. Такие небольшие колебания в уровне цинка требуют большой тщательности в работе с этим элементом и особой аналитической точности.

Статистически существенное снижение содержания цинка в остром волосе растущих нелактующих коз наблюдалось также только после длительного дефицита этого элемента в корме (4-5 мг/кг), продолжительностью не менее 2-4-х месяцев [2,67].

Содержание лактирующих коров в течение 2-х месяцев на рационе, бедном цинком (6 мг/кг) вызвало снижение содержания этого элемента в сыворотке крови, костях и остром волосе на 40%. Строгий гомеостатический контроль уровня цинка в организме животных затрудняет возникновение первичной цинковой недостаточности и наблюдаемые случаи, по - видимому, связаны не только с дефицитом этого элемента в корме, а с действием ещё ряда других, угнетающих обмен цинка факторов, как, например, гиповитаминоз А [68,69]. Аналогичные результаты получены на кроликах. У которых содержание цинка в шерсти снизилось с  $321 \pm 40$  до  $280 \pm 44$  мг/кг и в мышцах бедра с  $116 \pm 33$  до  $102 \pm 20$  мг/кг при скармливании им рациона, содержащего 7 мг/кг цинка в течение 56 дней. Дополнительная дача цинка также не вызывает быстрых сдвигов содержания этого элемента в шерсти животных. Установлено, что дача 50 мг цинка на протяжении 60 дней повысило его содержание в волосе девушек на 22, а юношей - только на 4% (с  $208 \pm 32$  до  $284 \pm 65$  и с  $180 \pm 30$  до  $187 \pm 46$  мг/кг соответственно).

При использовании анализа эпидермальных структур в целях индикации цинкового статуса животных и человека следует, таким образом, иметь в виду, что уже небольшие изменения в содержании в них цинка, составляющие 20%, свидетельствует о значительных сдвигах в обмене этого элемента.

Уровень цинка в волосе и в шерсти мало зависит от их окраски. Так, различия между черной и белой шерстью по содержанию цинка составило у коров для шерсти с лопатки  $119 \pm 12$  и  $112 \pm 8$  мг/кг и для шерсти с чел км и хвоста -  $141 \pm 13$  и  $111 \pm 9$  мг/кг. В первом случае это различие было статистически недостоверным, а во втором - отвечало 0,01% критерию. Существует данные о том, что в шерсти красного и коричневого цвета содержание цинка, по-видимому, выше, чем в чёрной и белой шерсти. Так, зимой у венгерского пестрого скота в темно-красной шерсти отмечено более высокое содержание цинка, чем в шерсти желтой окраски. ( $129,117$  мг/кг соответственно); эти различия, однако, в летней шерсти были менее выражены ( $107$  и  $96$  мг/кг соответственно).

У каракульских ягнят также не найдено различий по концентрации цинка между чёрной и белой шерстью, однако, шерсть овец окраски сур и камера оказались в среднем на 23% богаче цинком, чем у овец черной, белой и серой окрасок, причем в шерсти более темных вариантов сурка присутствовало больше цинка, чем в светлых. Вид шерсти и волоса также влияет на содержание в них цинка.

Это отмечалось выше у крупного рогатого скота, и установлено также для волоса женщин, у которых головной волос богаче цинком, чем волос с других частей тела ( $143$  и  $110$  мг/кг соответственно). Установлены различия по содержанию цинка между пухом и пером домашней птицы ( $211 \pm 51 \pm 20$  мг/кг соответственно).

Содержание цинка в эпидермальных структурах обнаруживает не больше, но вполне отчётливы половые различия, составляющие в среднем около 10%. Эти различия не всегда статистически значимы, но всегда обращают на себя внимание. Они вполне соответствуют результатам анализа других органов и тканей, например, костной ткани у человека. Так, данные, полученные на козах, свидетельствует, что шерсть самок богаче цинком, чем шерсть самцов ( $125 \pm 23$  и  $113 \pm 18$  мг/кг соответственно).

Волос человека, подробно изученных в этом отношении в ГДР и Иране, также богаче цинком у женщин, чем у мужчин, причем это

различие сохраняется от 6 до 90 летнего возраста. Найденные величины составляют для двух городов ГДР у женщин  $271 \pm 67$  и  $213 \pm 54$  и мужчин  $262 \pm 40$  и  $198 \pm 43$  мг/кг, в Иране эти различия составили соответственно  $268 \pm 59$  и  $181 \pm 36$  мг/кг. Приведенные исследования позволяют принять в качестве нормы содержание цинка в волосе европейцев  $215$  мг/кг у женщин и  $200$  мг/кг у мужчин.

Показано что у молодняка обоего пола уровень инка в шерсти несколько превышает таковой взрослых животных.

Близкие результаты получены и для шерсти каракульских овец. У ягнят содержание цинка в шерсти превышал такое у взрослых овец, у которых оно с возрастом практически не менялось. У поросят по данным одних авторов щетина также богаче цинком, чем у взрослых животных (в возрасте 42 дней  $218$  и у подсосных свиноматок -  $194$  мг/кг). Другие авторы не находят такой разницы ( $202$  и  $198-211$  соответственно).

В волосе человека установлена вполне определенная динамика цинка. Независимо от пола волос 3-5-летних детей содержит меньшее количество этого элемента, чем в более позднем возрасте ( $185 \pm 43$ ; 15 лет -  $234 \pm 57$ ; 11-25 лет  $237 \pm 64$ ; 65 лет  $239$  мг/кг).

Несколько иные результаты получены для детей из центральной Америки; наименьшее содержание цинка в волосе найдено у них в возрасте 6-10 лет, то есть у более старших детей чем в Европе и США. Была установлена также статистически достоверная корреляция между уровнем цинка в плазме крови и волосе, составившая  $r=0,55$  у девочек и  $r=0,66$  у мальчиков.

Результаты, полученные для жителей Европы, нашли подтверждение в исследованиях, выполненных на 338 жителях Денвера (США). Было показано, что наивысшая концентрация цинка присутствует в волосе грудных детей ( $180$  мг/кг), у детей после отъема от груди и до годовалого возраста она достигает минимальных значений, опускаясь до  $70$  мг/кг. В возрасте от 1 до 4-х лет она колеблется между  $90-100$  мг/кг, затем в 4-5 летнем возрасте быстро нарастает, достигая  $120 - 140$  мг/кг, после чего постепенно увеличивается к 13-17 -летнему возрасту до  $180$  мг/кг и сохраняется на данном уровне в течение всей остальной жизни.

При оценке обеспеченности организма человека и животных цинком необходимо иметь, таким образом, в виду, что у детей и

молодняка животных содержание цинка в эпидермальных структурах ниже, чем у взрослых особей.

У животных существует, по-видимому, генетические различия по уровню цинка в их организме. У свиней из 5 из учтенных семей одна отличалась пониженным на 37% содержанием цинка в щетине (185 мг/кг) при норме 200-251 мг/кг. В одном из восьми изученных пометов содержание цинка в щетине поросят составило в среднем 159, тогда как в остальных полетах оно колебалась в пределах 200-224 мг/кг.

Значительное снижение содержания цинка в организме отмечено при болезни Адема, связанной с летальным геном А 46 и при энтеропатическим акродерматите у человека. В волосе двухлетнего ребенка с этим заболеванием найдено почти вдвое меньше цинка, чем в норме (100 мг/кг). Спустя месяц лечения цинком, его содержание в волосе приблизилось к норме и составило 168 мг/кг. Дача цинка ведет не только к нормализации содержания этого элемента в волосе больных акродерматитом, но и к восстановлению роста и окраски волос.

Еще более резкое снижение уровня цинка в волосе обнаружено у 4-16 летних детей из Денвера (США), страдающих потерей аппетита и нарушением вкусовых ощущений, у которых концентрация цинка опускались ниже 70 мг/кг с минимальными значениями 10-18 мг/кг.

Большинство патологических состояний организма не отражается на уровне цинка в волосах, кроме описанных выше генетических дефектов. Необходимо, однако, упомянуть синдром гипогонадизм у человека, описанный на Ближнем Востоке. Подростки, страдавшие этим заболеванием и отличавшиеся задержкой роста и полового развития, содержали в волосах всего лишь 54 мг/кг цинка, количество которого после лечения его препаратами достигло 125 мг/кг.

В Иране в местностях, где часто наблюдался карликовый рост сельских жителей, волосы женщин содержали 114 и мужчин-139 мг/кг цинка. У городского населения, среди которого не отмечались случаи карликового роста, содержание цинка составило соответственно 268 и 181 мг/кг.

По имеющимся данным цинк распределяется по длине волоса относительно равномерно. В среде, богатой цинком, отмечается тенденция к его накоплению в верхней части волоса, как, например, у свиней (основание -  $163 \pm 36$  у свиноматок и  $154 \pm 21$  кабанов и

верхушка  $198 \pm 43$  и  $197 \pm 38$  соответственно). Это явление связано с поглощением цинка из внешней среды и тем обстоятельством, что верхушка волоса участвует в обмене цинка менее активно, чем его основание. У крупного рогатого скота подобные различия не отмечены. У человека также отмечается слабая тенденция копления цинка в периферической части волоса, составляющая 3% (мужчины  $231 \pm 84$  и  $237 \pm 89$  и женщин  $232 \pm 40$  и  $240 \pm 41$ ) и не подтверждающаяся статистически. Такая тенденция отмечалась в работах и целого ряда других авторов.

Наиболее подробно способность шерсти характеризовать цинковый статус организма в сопоставлении с другими органами и тканями изучена на примере крупного рогатого скота в условиях ГДР. Данные этих исследований представлены нормы. Как следует из таблицы, наивысшее содержание цинка найдено в организме телят, что объясняется благоприятными условиями цинкового питания животных в подсосный период. Из таблицы, однако, также следует, что шерсть животных эти различия не отражает.

**Таблица 1.22**

**Содержание цинка в организме крупного рогатого скота**

<b>Орган ткань</b>	<b>Подсосные телята n=24</b>	<b>Телки n=39</b>	<b>Бычки n=75</b>	<b>Коровы n=468</b>
<b>Ребро</b>	$98 \pm 24$	$75 \pm 7$	$68 \pm 12$	$64 \pm 16$
<b>Шерсть</b>	$127 \pm 22$	$123 \pm 19$	$122 \pm 17$	$126 \pm 28$
<b>Сыворотка крови, мг/л</b>	$2,1 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,5$
<b>Печень</b>	$287 \pm 225$	$120 \pm 41$	$129 \pm 27$	$135 \pm 61$
<b>Головной мозг</b>	$77 \pm 25$	$52 \pm 5$	$54 \pm 10$	$53 \pm 9$
<b>Почки</b>	$124 \pm 61$	$87 \pm 21$	$88 \pm 16$	$98 \pm 22$

Наилучшим образом отражает обеспеченность организма цинком его содержание в ребре, которое является наиболее достоверным органом индикатором для этого элемента. В качестве нижней границы нормы для крупного рогатого скота может быть принято содержание цинка в ребре равное 40 мг/кг, в пигментированной шерсти- 120 мг/кг и сыворотке крови-0,6 мг/кг. У этого вида установлена достоверная корреляция между уровнем цинка в шерсти и ребре ( $r = 0,99$ ). Аналогичные корреляции найдены между ребром и печенью ( $r=0,96$ ) и головным мозгом ( $r = 0,86$ ).



В то же время Кирхгесснер и Шварц не смогли найти никакой связи между уровнем цинка в сыворотке крови, шерсти и ребре коров. Это наблюдение с трудом поддается объяснению. Можно допустить, что длительное голодание животных перед забоем вызвало у них повышение уровня цинка в плазме крови, о чем свидетельствует приводимая этими авторами величина-1,5 мг/кг цинка, что значительно выше обычного содержания этого элемента.

Приведенное сопоставление свидетельствует о том, что шерсть крупного рогатого скота может служить индикатором уровня цинка в корме и других объектах окружающей среды. К аналогичному выводу приходит и целый ряд других исследователей.

Содержание цинка в органах и тканях овец приближается к таковому крупного рогатого скота за исключением ребер, которые богаче цинком примерно на 40% и содержат его  $89 \pm 21$  и  $81 \pm 17$  мг/кг у старых и молодых животных соответственно. Сыворотка крови содержит  $1,0 \pm 0,5$  и  $1,2 \pm 4$  мг/л, печень  $136 \pm 42$  и  $128 \pm 46$ ; головной мозг  $53 \pm 10$  и  $56 \pm 9$ ; почки  $104 \pm 31$  и  $103 \pm 39$  мг/кг этого элемента. Овечья шерсть содержит примерно столько же цинка, сколько шерсть коров-  $133 \pm 24$  и  $147 \pm 32$  мг/кг, эти данные получены на 101 и 43 овцах соответственно и их можно рассматривать в качестве физиологической нормы.

Между содержанием цинка в ребре и шерсти, сыворотке крови и даже головном мозге существует высоко достоверная корреляционная связь, свидетельствующая о способности этих тканей отражать цинковый статус организма. Так, в паре ребро: шерсть коэффициент корреляции ( $r$ ) составил 0,94 при уравнении регрессии  $y = 97,6 + 0,37x$ ; в паре ребро: сыворотка крови  $r = 0,96$ ,  $y = 0,52 + 0,02x$  и в паре ребро: головной мозг- $r = 0,97$ ,  $y = 39,6 + 0,14x$ ; достоверность приводимых значений во всех случаях составляла  $< 0,01$ .

Содержание цинка в шерсти овец изучался многократно. В шерсти овец из Австрии и США найдено в среднем 115 мг/кг этого элемента [105]. В руне новозеландских овец найдено 113 мг/кг цинка с пределами колебаний от 89 до 169 мг/кг. В шерсти венгерских овец найдено 101-111 мг/кг этого элемента.

Грубая шерсть каракульских овец беднее цинком, чем шерсть тонкорунных овец, рассмотренных выше. В осенней шерсти каракульских овец из различных хозяйств Узбекистана найдено 83-99 мг/кг цинка и в весенней шерсти-53-62 мг/кг. Не исключена также возможность, что столь низкий уровень цинка в шерсти каракульских

овец свидетельствует о недостаточной обеспеченности их организма этим элементом.

Содержание цинка в шерсти диких жвачных животных аналогично таковому у крупного рогатого скота, овец и коз, а у грызунов она значительно богаче этим элементом (норка  $200 \pm 22,5$ , кролик  $321 \pm 40$  мг/кг). В шерсти крыс ряд исследователей нашли 200-400 мг/кг.

Дефицит цинка отражается на шерсти крыс точно также, как и на шерсти жвачных. При содержании этого элемента в корме в количестве 2 мг/кг, уровень цинка в шерсти резко снижается (с 188 до 131 мг/кг) и рост задерживается, причем уменьшается включение в шерсть тирозина и аргинина и повышается количество пролина.

На содержание цинка в шерсти крыс оказывают значительное влияние различные компоненты корма- витамины, белки, углеводы. Это влияние, по-видимому, связано с различной скоростью роста шерстного волокна, хотя не исключена возможность существования и других еще неизвестных причин, изменяющих содержание цинка в шерсти. Обращает на себя внимание резкое снижение уровня цинка в шерсти при недостатке витаминов А и Д (с  $309 \pm 15$  до  $122 \pm 29$  мг/кг) и при высоком содержании в рационе сахара (с  $342 \pm 7$  до  $96 \pm 11$  мг/кг). Эти данные согласуются с наблюдениями на цыплят и на крупном рогатом скоте о том, что низкий уровень витамина А в рационе затрудняет усвоение цинка организмом.

У свиней нормальное содержание цинка в щетине колеблется в пределах 150-200 мг/кг, ниже которых можно ожидать заболевание животных паракератозом. Содержание цинка в щетине снижается под влиянием кальция, кадмия и меди, а также веществ, угнетающих деятельность щитовидной железы.

Индикационными свойствами обладает также содержание цинка в рогах ногтей и копыт. У овец и свиней оно составляет в норме 88 и 92 мг/кг соответственно и различается у поросят различных пород. Ногти человека содержат примерно столько же цинка (61-152 мг/кг). Содержание цинка в волосяном покрове приматов изучалось неоднократно. Так, у обезьян резус концентрация этого элемента в летней шерсти составила 197 мг/кг, что в точности совпадает с уровнем этого элемента в мужском головном волосе. В Европе и Канаде в качестве нормальной величины содержания цинка в волосе людей обоего пола можно принять 200 мг/кг. В Иране и Египте найдены концентрации менее 150 мг/кг. У жителей Индии, Таиланда

и США содержание цинка в головном волосе колеблется в пределах 140-180 мг/кг. У лиц, занятых выплавкой и переработкой цинка, содержание его в волосе значительно повышено и превосходит у рабочих отдельных профессий норму в 3-10 раза, достигая 596-1979 мг/кг. Анализ волоса позволяет, таким образом, получить информацию о уровне загрязнения цинком рабочего места.

Резюмируя данные по уровню цинка в эпидермальных структурах, следует сказать, что в результате выраженной гомеостатической регуляции, его уровень в шерсти, волосе и перьях колеблется только в ограниченных пределах и отражает цинковый статус организма медленнее, чем его содержание в сыворотке крови. Волос человека хорошо отражает загрязнение внешней среды цинком. Содержание цинка в шерсти и перьях не зависит от их окраски, но меняется в зависимости от вида шерстного волокна или оперения. Шерсть волос особей мужского пола на 10% беднее цинком, чем у особей женского. Молодой волос несколько богаче цинком, чем старый. Особенно богат цинком волос детенышей при молочном питании.

### Свинец

Анализ шерсти и волоса неоднократно использовался, как уже отмечалось, при проведении токсикологических исследований. Особенно много известно работ по изучению содержания в волосе и шерсти свинца.

Результаты этих исследований приведены в таблице I.2.

Пол и возраст не влияют на содержание свинца в шерсти и волосе, но в нижней части волоса свинца меньше, чем в верхней. Содержание свинца в волосе повышается в результате его загрязнения из внешних источников, как следует из таблицы 1.2 содержание свинца в незагрязненном волосе не превышает 10 мг/кг. Такая концентрация свинца найдена у жителей сельской местности при её незначительном загрязнении свинцом транспортными и промышленными выбросами. Отсюда следует, что содержание свинца в головном волосе, не превышавшее 10 мг/кг, свидетельствует о низком загрязнении окружающей среды этим элементом. У городского населения, не связанного с переработкой свинца, содержание его в головном волосе достигает 32-217 мг/кг. Аналогичные результаты получены также для мелких

млекопитающих (крыс) сельских и городских местообитаний и составляет соответственно 11 и 133 мг/кг.

У здоровых собак концентрация свинца в шерсти колеблется от 10 до 30 мг/кг, а у собак, отравленных свинцом-от 30 до 180 мг/кг. В шерсти лося с Аляски найдено 0,5-26 мг/кг свинца [116], а в шерсти овец- 9 мг/кг [50]. У крупного рогатого скота из местности с низким уровнем свинца его содержание колебалось в пределах 1-4 мг/кг, а из местности, загрязненной этим элементом-в пределах 60-96 мг/кг [99].

**Таблица 1.23**

**Содержание свинца в головном волосе человека**

<b>Страна, пол, местность</b>	<b>χ</b>	<b>б</b>
Ирландия, дети, сельская местность	3,1	-
Индия, мужчины, сельская местность	5,0	4,3
США, сельская местность	7,6	5,0
Канада, сельская местность	9,1	-
Индия, студенты	9,4	7,4
США, женщины, мужчины	11,0	3,0
США, печатники	15,0	12,0
США, молодые женщины	20,0	-
США, мужчины контакт со свинцом	32,0	29,0
Канада, мужчины, контакт со свинцом	45,0	-
США, дети, контакт со свинцом	217,0	213,0

Из приведенных данных однозначно следует, что содержание свинца в волосе и шерсти хорошо отражает уровень этого элемента в организме и в окружающей среде.

### **Ртуть**

Содержание ртути в волосе человека и шерсти животных также исследовалось неоднократно. Результаты исследований приведены в таблице 1.3. В странах с низким промышленным развитием и в сельской местности содержание ртути в головном волосе человека и шерсти животных незначительно и не превышает 1 мг/кг этого элемента. Такое же низкое содержание этого элемента найдено в волосе жителей Индии, питающихся исключительно растительной пищей. У населения стран с развитой промышленностью содержание ртути в волосе колеблется в пределах 1-5 мг/кг. При ртутном отравлении (болезнь Минимата) концентрация этого элемента в волосе достигает 25 и более мг/кг.

Исследования способности волоса и шерсти отражать содержание микроэлементов в организме животных и в окружающей среде можно представить в виде следующей сводки (таблица I.4), из которой следует, что при соблюдении определенных условий отбора проб волоса и шерсти их анализ вполне пригоден для оценки микроэлементного статуса организма. При этом следует иметь в виду, что возможности данного теста находятся в обратной связи с силой гомеостатического контроля обмена микроэлементов. Так, содержание цинка в организме, подверженное хорошей регуляции в широком интервале его концентраций в организме и среде, снижается при гибели животных от дефицита этого элемента всего лишь на 20%.

В аналогичных условиях отмечено снижение уровня меди на 35, марганца – на 50, селена – на 60 и йода – на 65%. Анализ содержания молибдена, кадмия, свинца и ртути может быть привлечен для оценки загрязнения среды этими элементами. Этот тест отражает также избыток в среде марганца, меди и цинка.

Данные о содержании в шерсти и волосе других элементов будут приведены ниже в соответствующих разделах.

**Таблица 1.24**

**Содержание ртути в головном волосе человека**

<b>Страна</b>	<b>Женщины</b>	<b>Мужчины</b>	<b>Примечание</b>
Непал	0,48±0,46	0,16±0,19	
Индия	-	0,83±0,85	Вегетарианцы
Япония	1,6±1,0	2,0±1,3	
Италия	-	1,8±0,3	
Япония	2,0±0,61	2,1±0,92	Не вегетарианцы
Индия	-	2,1±2,2	
Япония	3,2±2,0	4,4±2,4	
США	59	2,4	
Италия	-	4,0±0,8	Горняки
Япония	22	24	
Италия	-	25±6,1	

Таблица 1.25

**Способность шерсти и волоса отражать микроэлементный статус организма**

Индицируемый показатель	Mn	Cu	Zn	Se	Mo	J	Cd	Pb	Hg
Содержание в среде	++	++	+	+++	+++	+++	+++	++	++
Окраска	+++	-	-	-	+++	-	+	-	-
Пол	-	-	+	-	-	-	+	-	-
Старение волосы	+++	+	+	-	-	+	+	-	-
Генетические особенности	++	++	++	-	-	-	-	-	-
Беременность	-	++	-	-	-	-	-	-	-

+ - слабая, ++ - средняя, +++ - хорошая индикационная способность

### Никель

Ионы двухвалентного никеля необходимы для существования животных. В рационе дефицитном по никелю в животных клетках обнаруживается набухание митохондрий, расширение перинуклеарного пространства и ряд других явлений, связанных с нарушением функций мембран. Токсичность никеля очень низка и в организме существуют гомеостатические механизмы, регулирующие уровни его концентрации. Обычное содержание этого элемента в тканях составляет 1-5 мкг/кг. Известен макроглобулин в крови, который является переносчиком никеля-никелоплазмин. В сыворотке крови он также находится в составе низкомолекулярных комплексов и соединений с сывороточным альбумином. Из-за повсеместной распространенности никеля (почва, растения и т.д.), трудно составить рацион питания, в котором полностью отсутствовал бы этот элемент, который образует активный центр очень важного фермента - уреазы, осуществляющего расщепление мочевины с образованием двух молекул  $\text{NH}_3$ , и  $\text{CO}_2$ . Этот энзим с М.в. 105000 содержит два атома никеля. Возможно, что этот ион играет роль биологической кислоты Льюиса (подобно Zn), хотя возможно, что он образует прочный комплекс с аммиаком- продуктом расщепления мочевины. Возможно, что этот ион входит в состав ферментных систем метаболизма глутамина, в частности катализирующих его гидролиз с образованием аммиака.

## Мышьяк

Несмотря на хорошо известные токсические свойства этого элемента и его соединений, имеются достоверные данные, согласно которым недостаток мышьяка приводит к угнетению роста крыс, свиней и коз и понижению рождаемости. Добавление в пищу арсенита натрия приводило к увеличению скорости роста. Арсенит  $AsO_2$  подобен фосфату по таким химическим свойствам, как размер молекулы, структура и способность вступать в биохимические реакции. Но эфиры мышьяковистой кислоты очень нестойки, если они и образуются на поверхности фермента, то при отщеплении сразу же и гидролизуются. Это обстоятельство объясняет высокую токсичность арсенатов.

Арсенат может замещать фосфат во всех фосфолитических реакциях. В присутствии арсената окисление глицеральдегид-3-фосфата не прекращается, но синтеза АТФ не происходит, т.к. образуется I-арсено-3-фосфоглицерат. Иными словами, арсенат разобщает процесс окислительного фосфорилирования.

Арсенит  $AsO_2$  способен энергично взаимодействовать с дитиолами, например, с липоевой кислотой и цистеиновыми остатками по S- N группам (накопление в шерсти). Блокируя окислительные ферменты, способствует накоплению пирувата и других L-кетокислот.

## Использование бентонита Азкамарского месторождения для балансирования минерального питания сельскохозяйственных животных.

Бентонитами называют независимо от их происхождения тонкодисперсионные глины, состоящие не менее чем на 50-80% из минералов группы монтмориллонита или бейделлита, обладающие высокой связывающей способностью абсорбционной и каталитической активностью [239]. Многие бентонитовые глины образовались как продукты разложения вулканического пепла, оседавшего главным образом в морских бассейнах и характеризуются относительной однородностью, выдержанностью по простиранию на значительной площади отсутствием в них постороннего материала. К таким ценным разновидностям бентонитов относятся и глины Азкамарского месторождения. Монтмориллониты являются электронейтральными алюмосиликатами, образованными кристаллическими трехслойными пакетами из двух листов, сложенных кремнекислородными тетраэдрами, разделенными листом алюмокислородных октаэдров. Вершины тетраэдров, занятые ионами кислорода, входят в состав промежуточного "гидраргиллитового" листа, а вершины, занятые гидроксильными ионами, обращены к соседнему плоскому трехслойному пакету. Средний состав монтмориллонита может быть выражен формулой:



где  $x$  изменяется в довольно широких пределах от 0,1 до 0,6.  $M$  - межслоевые катионы типа  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и т.д.

Характерная особенность монтмориллонита состоит в том, что отрицательный заряд сосредоточен в октаэдрах и обусловлен замещением части катионов  $Al^{3+}$  на двухвалентные катионы. Компенсация отрицательного заряда слоев производится катионами  $M$  ( $Na$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  и т.п.), расположенными в межслоевых промежутках.

Между ионами гидроксидов соседних пакетов существует очень слабая связь и они способны удерживать большое количество воды и других полярных жидкостей, включая органические, которые входя в межпакетные пространства, вызывают набухание решетки. Высокая поглощательная способность монтмориллонита находит широкое применение в промышленности, где они известны под названием



отбеливающих глин, бентонитов, бентонитовых глин, гумбина, аскангглины, нальчикита, бентобиотиков, фуллеровой земли и т.д.

Другим очень важным свойством минералов группы монтмориллонита является их сильно выраженная способность к катионному обмену подобно цеолитам и пермутитам. На 100 г вещества они содержат 60-100 мг-экв. Обмен катионов, главным образом кальция, калия или натрия, которые располагаются на поверхности частиц и в пространствах между слоистыми пакетами, балансируя их отрицательные заряды

Третьим свойством бентонитов является их каталитическая активность целом ряде химических реакций-получении ненасыщенных углеводородов, синтеза пиримидиновых оснований из аммиака, альдегидов и кетонов, получение нитрилов из аммиака и карбоновых кислот, циклизации олефинов и т.п., образование пептидных связей. Они способны защищать аминокислоты от действия микрофлоры рубца, что приводит их к более эффективному использованию организмом.

Бентонитовые глины многие столетия применяются в медицине в качестве адсорбентов для борьбы с раздражителем желудочно-кишечного тракта. Считается, что глина обладает способностью адсорбировать яды, токсины и бактерии, обволакивать воспаленные слизистой оболочки пищеварительного тракта. Они используются также в фармации в качестве связующего вещества при изготовлении лекарств, кормовых гранул. Интересно, что население Ближнего Востока систематически принимает глину в период беременности и детском возрасте это явление, подробно описанное под названием "география", широко распространено также и в республиках Средней Азии.

Начиная с 1940-х годов в научной литературе появляется указания с возможности использования бентонитовых глин в качестве стимуляторов продуктивности сельскохозяйственных животных и птицы. Положительный эффект достигнут с на свиньях, жвачных, у которых бентонита способствовали снижению кислотности содержимого рубца при ацидогенном рационе, снижению уровня аммиака, нормализация минерального обмена. Положительное действие бентонитов отмечено в птицеводстве. В Болгарии и Чехословакии бентониты используются также для профилактики и лечения заболеваний пищеварительного тракта крупного рогатого скота, овец и свиней.

Механизмы действия бентонитовых глин связывают не только с их способностью сберечь аминокислоты, но и с адсорбцией ими пищеварительных соков, увеличивающий поверхность их контакта с пищей. Важную роль при этом играет, по-видимому свойство глин обратима адсорбировать аммиак и некоторые другие компоненты химуса, что обеспечивает их равномерное использование организмом животного. По другим данным бентониты содержат неидентифицированный фактор роста, нормализуют перистальтику кишечника и функционирование рубца в стрессовых ситуациях. Под действием бентонитовых усиливаются процессы пристеночного пищеварения, использующего абсорбционные свойства этих глин. При этом оно происходит в отделах пищеварительного тракта, которым эти процессы в обычных условиях несвойственны. Кроме адсорбционных свойств существенное значение имеет поверхность бентонитов, а также содержание в них макро и микроэлементов, способных восполнять их дефицит в рационе или путем ионного обмена ограничивать негативное влияние на организм их избытка.

Глины, добавляемые в корм животным, не должны содержать повышенное количество свинца, мышьяка и других токсичных компонентов. Однако эти элементы нередко встречаются в бентоните в составе обменных катионов и кристаллической решетки, в связи с чем глины каждого месторождения необходимо подвергать тщательному анализу, прежде чем их можно рекомендовать для использования в качестве кормовых добавок.

Нами изучены некоторые физико-химические свойства бентонитовых глин трех месторождений с целью их применения в качестве стимулятора молочной продуктивности крупного рогатого скота в условиях Узбекистана

## Физико-химические свойства Азкамарского бентонита.

Средние пробы отбирали из эксплуатируемых горизонтов трех месторождений - Чупанатинского, Огланлынского и Азкамарского - строго поперек пласта. Содержание микроэлементов определяли методами эмиссионного и атомно - абсорбционного спектрального анализа, содержание тонкодисперсной фракции седиментационным методом. Химический состав бентонитов трех изученных месторождений приведен в таблице 1.1.

В настоящее время доказана жизненная необходимость всех 11 приведенных в таблице микроэлементов, так что присутствие в корме небольших количеств ванадия, хрома, свинца, никеля, мышьяка и олова также необходимо, как и "классических" микроэлементов - марганца, кобальта, никеля, цинка, меди и молибдена.

Из таблицы следует, что наиболее благоприятным набором и соотношением микроэлементов обладает бентонит Азкамарского месторождения, в котором больше марганца, кобальта и меди при соотношении последней к молибдена как 10:1, что считается благоприятным для организма животных. Ванадия и хрома в этой глине меньше, чем в глинах других месторождений, свинца в 4 раза меньше, чем в Огланлинской глине, а мышьяка в 8 раз меньше, чем в Чупанатинской.

Таблица 1.1.

Содержание микроэлементов в бентонитовых глинах трех месторождений, мг/кг

Элементы	Чупаната	Огланлы	Азкамар
Марганец	208,3	112,9	262,5
Никель	51,7	41,4	41,9
Кобальт	9,0	8,3	18,2
Молибден	7,6	5,0	5,0
Медь	31,7	27,1	47,5
Цинк	70,0	50,0	65,6
Ванадий	400,0	258,0	200,0
Хром	225,0	150,0	85,0
Свинец	6,8	32,8	7,8
Мышьяк	130,0	Не обнаружен	15,0
Олово	Не обнаружен	5,2	3,0

Поскольку данные о предельно допустимых концентрациях указанных элементов в глинах отсутствует, то для суждения о пригодности данных глин в качестве кормовых добавок можно судить на основании их сопоставления с химическим составом почвы, которую животные при вольном выпасе заглатывают в количестве 10 - 12% от сухой массы съеденного корма. Если принять содержание данных элементов в почве в качестве условно - нормативных показателей, то полученные данные для Азкамарского бентонита вполне укладываются в региональные почвенные кларки. Что же касается Чупанатинских глин, то они превосходят кларк по содержанию мышьяка, а Огланлинские глины – по содержанию свинца.

Таким образом, содержание микроэлементов позволяют отдать предпочтение бентониту Азкамарского месторождения, которое к тому же имеет достаточно большие хорошо разведанные запасы глины (на 1980г., 4.0 16 млн тонн), удобно расположенные и малый объём вскрышных работ, что позволяет широко использовать эти глины в животноводстве. Светло - зелёную (серый) бентонит Азкамарского месторождения носит явные следы вулканического происхождения, содержит 31% воды и 73% тонкодисперсионной коллоидной фракции монтмориллонита, как и Огланлинские глины. Чупанатинские глины содержат всего лишь 25% монтмориллонита и значительно больше примесей, чем предыдущие. Другой особенностью Азкамарских бентонитов является их щелочной характер - преобладание среди обменных катионов натрия и и "гидрагиллитовой" структуре - магния, что позволяет отнести их магниевое –натриевому типу, тогда как в наиболее хорошо изученном в кормовом отношении (эталонном) бентоните –гумбрине - преобладают ионы кальция (таблица 1.2)

**Таблица 1.2**

**Структура монтмориллонитов из бентонитов некоторых месторождений**

<b>Бентонит</b>	<b>Формула</b>
Азкамарский серый	$Na_{0,48} K_{10} Ca_{0,07} (Mg_{0,35} Fe_{0,17} Al_{1,31}) [Al_{0,15} Si_{3,85} O_{10}] (OH)_2 * H_2O$
Чупанатинский серый	$Na_{0,13} K_{0,22} Ca_{2,13} (Mg_{0,21} Fe_{0,30} Al_{1,16}) [Si_{4,1} O_{10}] (OH)_2 * 1,26H_2O$
Огланлинский плотный	$Na_{0,9} K_{0,01} Ca_{0,02} (Mg_{0,18} Fe_{3+0,10} Al_{1,22}) [Si_{4,4} O_{10}] (OH)_2 * 1,77H_2O$
Гумбрин	$Na_{0,07} K_{0,03} Ca_{0,14} (Mg_{0,40} Fe_{0,12} Al_{1,52}) [Al_{0,08} Si_{3,92} O_{10}] (OH)_2 * 3H_2O$

Преобладание натрия среди обменных катионов Азкамарского монтмориллонита представляет определенную ценность, особенно в условиях Узбекистана, где корма, как правило, обогащены кальцием, который угнетает всасывание фосфора и ряда микроэлементов, и в особенности, меди, марганца, цинка. Учитывая то, что в ряду активностей кальций следует далеко за натрием, можно ожидать, что в результате катионного обмена он будет сорбироваться бентонитом, а вместо него в окружающую жидкость будут выделяться ионы натрия, что приведёт к балансированию минерального состава химуса. Это свойство Азкамарского монтмориллонита делает излишним перевод его в натриевую форму, как это практикуется рядом исследователей, использовавших бентонит на корм скоту /253/.

Из других физико – химических свойств изученных бентонитов можно принести ещё следующие характеристики (таблица 1.3.)

**Таблица 1.3**

**Некоторые физико – химические характеристики азкамарских и огланлинских глин**

Бентонит	Маслоёмкость, %	Карбонатность, %	Засоленность, %	Обменная ёмкость, мг– экв/1000	Набухание по ГОСТ – 3226 - 46
Азкамарский	18,1	3,6	0,28	58,8	552
Огланлинский	16,1	0,82	0,32	64,5	900

Таблица показывает, что Азкамарские глины обладают повышенной карбонатностью, умеренно засолены и имеют средние для глин подобного рода показатели обменной емкости и набухания. Макроэлементный состав азкамарских бентонитовых глин в сравнении с аскангелем приведен в таблице 1.4.

Исходя из данных по изучению бентонитовых глин трех месторождений, мы остановились в опытах на животных на Азкамарских бентонитах.

**Влияние Азкамарского бентонита на молочную продуктивность коров.**

Опыты проводились на молочно – товарных фермах колхоза имени Крупской Ургутского района Самаркандской области ( I опыт) и совхоза им. Х. Алимджана Октябрьского района Джизакской области ( II опыт). В сутки, водопой – из автопоилок, доение – машинное, утром и вечером. Средняя живая масса коров и в опытной

группе составила в начале опыта 405,4 кг и в конце 410, 6 кг и в контрольной 406, 9 и 405,7 кг соответственно. При постановке опыта по 5 коров в обеих группах были недавно осеменены, по 3 других – отелились в январе и феврале и осеменены во второй половине апреля в ходе опыта. По 4 коровы были стельными на 2-3 месяце.

Ректальные исследования, проведенные по окончании опыта показали, что все коровы в опытной группе были стельными, а в контрольной группе три оставались сяловыми. Молочную продуктивность учитывали на основании контрольных доек, проводившихся через каждые 10 дней. Удой за период между контрольными дойками вычисляли, умножая количество молока, полученное в контрольной день на число дней в периоде.

При формировании пар принимали во внимание основной изучаемый признак - надой молока. При этом, в случае несовпадения, животных с большим удоем помещали в контрольную группу. В этой связи удои коров первый месяц эксперимента в контрольной группе оказались несколько выше, чем в опытной. Особенно заметным это было по данным первой контрольной дойки (таблица 1.5). На 20-и и 30 дни эксперимента обе группы сравнивались по удоям, а на 40 день животные, получавшие бентонит, превосходили контроль в среднем на 0,4 кг молока в сутки. К 50-му дню это различие составила 0,5 кг и сохранилось затем с некоторыми колебаниями до конца опыта.

Удои коров, рассчитанные по месяцам эксперимента, представлены в таблице 1.6. Из таблиц 1.5 и 1.6 можно рассчитать, что в конце эксперимента удои коров опытной группы превысили контроль в среднем на 7,2 кг в сутки (7%,  $\alpha < 0,05$ ), а за весь третий месяц на - 170 кг (5,5%,  $\alpha < 0,01$ ).

Преимущество животных, получавших бентонит, проявилась на фоне *Таблица 1.4*

Таблица 1.4

Валовый состав Азкамарских бентонитовых глин, %

Компоненты	Пласт № 1	Пласт № 2	Аскангэль
$SiO_2$	55,38	55,29	53,14
$Al_2O_3$	18,9	19,46	17,74
$Fe_2O_3$	5,06	3,29	3,75
Ca O	0,82	1,14	2,41
MgO	0,59	0,55	4,64
$CO_2$	0,79	1,01	-
$TiO_2$	0,88	0,58	0,38
Потери при прокаливании	10,67	15,01	15,4
$K_2O + Na_2O$	5,78	4,88	1,86
$SO_3$	0,96	0,57	0,7
Сульфатная сера	0,62	0,51	-
Сульфидная сера	0,35	0,06	-

Первый опыт был проведён с 17 апреля по 16 июля 1985г. Под опытом находилось 24 коровы красной степной породы, разбитых по 12 голов в каждой. По десять коров в каждой группе были 1973г. и по 2 – 1989 г. рождения. Коровы первой группы получали бентонит в составе гранул, содержащих 70% пшеничной соломы, 25% глины и 5% травяной муки в количестве 1,5 кг в сутки.

Результаты контрольных доек в среднем на одну корову, кг

Группы	17.IV	28.IV	7.V	17.V	27.V	6.VI	16.VI	26.VI	6.VII
Опытная	7,3	7,8	7,9	8,2	8,8	9,0	9,0	8,9	9,1
Контрольная	7,8	7,7	7,8	8,1	8,4	8,5	8,7	8,4	8,5

Таблица 8.6

Влияние бентонитовых глин на молочную продуктивность коров

№ животных		I месяц		II месяц		III месяц	
опытн.	контр.	опытн.	контр.	опытн.	контр.	опытн.	контр.
I	I	277	304	315	327	274	329
2	2	272	276	295	292	348	296
3	3	248	272	280	297	260	320
4	4	247	253	250	238	293	199
5	5	247	247	268	312	243	339
6	6	237	238	265	267	250	252
7	7	227	233	260	206	289	200
8	8	225	220	267	251	309	233
9	9	212	208	275	209	274	219
10	10	207	208	226	204	207	222
11	11	189	191	215	217	234	213
12	12	171	180	205	167	246	239
	$\bar{x}$	230	233	260	250	270	256
	$S\bar{x}$	8,7	10,2	8,9	15,5	10,4	14,3

Животные второй группы (контроль) получали такое же количество травяной муки и соломы, но без бентонита. Хозяйственный рацион коров в марте-апреле состоял из сенажа, силоса, болтушки из концентратов с микроэлементами, барды; в мае - из комбикорма, зеленой массы люцерны и болтушки из концентратов, всего 10,4



кормовых ед. на голову в сутки. Содержание коров стойлового - выгульное. Кормление – 5 раз постепенного повышения удоев, что объясняется, в первую очередь, улучшением условий их кормления в весенне-летний период. Такие факторы как стельность, период лактации и возраст животных в нашем опыте не оказали существенного влияния на молочную продуктивность. Добавка бентонита оказала более заметное воздействие на животных с низкими удоями, которые поднялись в ходе опыта с 5,5 - 7,2 до 7,2 - 8,2 кг/сутки, тогда как в контроле у таких животных они увеличились менее значительно - с 5 – 6,5 до 6,5 - 7,5 кг/сутки. Удои животных с более высокой продуктивностью менялись в меньшей степени от 8 – 9,5 до 10,5 - 11,6 кг/сутки в опытной группе и от 9,0 - 9,4 до 9,5 – 11,2 в контрольной. В результате животные опытной группы к концу эксперимента выровнялись по надоям молока, тогда как в контроле разница между индивидуальными надоями достигла 4-5 кг в сутки. Об этом свидетельствуют и результаты статистической обработки. Так, квадратичное отклонение средних значений контрольных удоев колебалась в опытной группе в пределах 1,0 – 1,3, а в контрольной - в пределах 1,3 - 2,1 кг.

Второй производственный опыт был проведён в совхозе имени Х. Алимджана Октябрьского района Джизакской области в течение 7 месяцев с 4.1У по 26.X - 1985г. Для опыта были отобраны 20 дойных коров швицкой породы, разделенных на 2 группы по 10 голов в каждой, из которых одна - опытная получала по 400 г измельченного бентонита на голову в сутки в составе концентратов. В обеих группах на начала опыта было по одной яловой, две недавно отелившиеся, две недавно осеменение коровы и по одной корове на 2,3,4 и 5 месяцах стельности. Все животные были 1979 г. рождения со средней живой массой в начале опыта 385 - 415 кг и в конце эксперимента – 386 - 416 кг в опытной и 394 - 415 кг контрольной группах. В ходе опыта по 3 коровы в каждой группе принесли телят. Кормление и содержание животных были аналогичны условиям первого (10,1 кормовых ед.на голову в сутки)

Результаты контрольных доек возрастали в обеих группах до середины сентября, после чего начали несколько снижаться (таблица 1.7). Как и в первом опыте дача бентонита в течение первых 20 дней не сказалась существенно на надоях молока и только через месяц этот показатель достиг статистически значимых различий- 0,4 кг среднем между группами.

Еще через 20 дней различия достигли в сутки 0,7 кг сохранились на этом уровне с некоторыми колебаниями в течении всего июня. В

июле разница между контрольными дойками составила в среднем 0,9 - 1,1 кг на корову, а в августе 1,1 - 1,3 и в сентябре, когда были достигнуты наивысшие удои - 1,2 - 2-5 кг. В конце октября удои и различия между группами по этому показателю несколько снизилась 1,0 - 1,1 кг.

Группы	4.ІУ	14.ІУ	24.ІУ	3.У	13.У	23.У	3.УІ	13.УІ	23.УІ	5.УП	15.УП
Опытная	7.3	7.4	7.7	8.0	8.2	8.4	8.5	8.7	8.6	8.9	9.0
Контроль- ная	7.4	7.0	7.5	7.6	7.6	7.7	7.8	7.7	7.9	7.9	7.9

Группы	25.УП	5.УШ	15.УШ	25.УШ	6.ІХ	16.ІХ	26.ІХ	6.Х	16.Х	26.Х
Опытная	8.9	9.2	9.4	9.4	9.8	10.2	9.5	9.7	9.2	8.9
Контроль- ная	8.0	8.1	8.1	8.3	8.4	8.7	8.3	8.5	8.1	7.9

За 7 месяцев опыта от коров, получавших бентонит, надоено в общей сложности 17,253 кг молока, что на 1663 кг (15.590,  $\alpha < 0.001$ ) больше, чем в контрольной группе (таблица 1.8).

За период опыта в каждой группе было рождено по 3 телёнка, причём коровы, получавшие бентонит, принесли телят с несколько большей живой массой, чем в контроле (28,1 против 25,8 кг), которая, однако, вскоре почти выровнялась и составила к 60 дню 41 и 39 кг соответственно. Во втором месяце удой коров опытной группы был выше чем у животных контрольной группы на 170л (7,4%,  $\alpha < 0,01$ ), за третий месяц -на 240л (10%,  $\alpha < 0,001$ ), за четвертый – на 264л (10%,  $\alpha < 0,01$ ). В-5, 6 и 7 месяцы разница составила 200, 526 и 374 кг соответственно. На величину разницы оказали влияние так также различные сроки запуска коров в опытной и контрольной группах. Как и в первом опыте действие бентонита казалось, в первую очередь, на коровах с менее высокой продуктивностью и в меньшей степени отразилось на высокоудойных животных (таблица 1.8). Эта закономерность позволяет считать, что бентонит не столько стимулирует сам процесс лактопоза, сколько способствует улучшению процессов пищеварения.

Влияние бентонита на молочную продуктивность коров (II опыт)

ЛЭМ! ПП!	I месяц		2 месяц		3 месяц		4 месяц		5 месяц		6 месяц		7 месяц	
	опытн.	контр.	опытн.	контр.	опытн.	контр.	опытн.	контр.	опытн.	контр.	опытн.	контр.	опытн.	контр.
1.	265	267	250	233	278	211	268,5	232,1	-	257,0	173,0	-	277	175
2.	252	243	231	260	249	267	281,4	279,5	296,2	259,8	277,0	272	260	252
3.	249	227	256	234	242	250	244,2	266,2	291,5	300,0	316,0	274	297	270
4.	237	224	265	245	290	246	325,5	265,6	350,2	249,6	323,0	-	-	141
5.	225	222	266	238	246	239	270,0	240,3	315,8	232,2	297,0	250	287	241
6.	223	213	251	203	253	193	285,0	216,3	268,0	261,0	-	265	170	258
7.	216	209	213	238	246	242	261,3	248,6	282,2	250,4	278,0	237	284	233
8.	199	201	210	243	230	247	-	259,7	103,2	266,8	270,0	244	252	-
9.	196	198	264	205	270	224	254,5	215,0	277,2	235,6	279,0	222	255	219
10.	186	186	255	215	272	229	296,0	-	328,6	102,0	349,0	272	325	270
$\bar{X}$	224,6	219,0	246,1	231,4	257,6	235,3	276,3	247,0	279,2	231,4	284,7	254,5	267,4	228,8
$S\bar{x}$	$\pm 8,3$	$\pm 7,4$	$\pm 6,6$	$\pm 5,8$	$\pm 6,0$	$\pm 6,7$	$\pm 8,1$	$\pm 7,6$	$\pm 23,7$	$\pm 15,6$	$\pm 16,5$	$\pm 6,8$	$\pm 14,4$	$\pm 14,7$

Следует отметить, что животные, использованные на опытах, не вполне отвечают генетическому потенциалу своих пород как по живой массе, так и по молочной продуктивности, хотя имеют надои, считающиеся хорошими для конкретных условий своих хозяйств - 2,5 - 3.3 тыс. за лактацию. Меньше надои в 1 опыте объясняются отчасти тем, что часть использованных коров подлежат выбраковке по возрасту. В хозяйствах, где проводились опыты, еще значительна яловость, продолжительность сервис-периода достигает 200 и более дней. У коров, получавших бентонит, продолжительность сервис-периода заметно снизилась, но всё же составила 120-160 дней при нормальном сроке - 85 дней.

Дача бентонита положительно сказалась и на оплодотворяемость коров. Но поскольку эти наблюдения сделаны на ограниченном числе животных, они нуждаются в дальнейшей проверке.

Таким образом, в конкретных условиях кормления и содержания животных, на молочно-товарных фермах, где проводились опыты, включение бентонита в рацион коров способствовало повышению их молочной продуктивности на 6-10%, при этом в первую очередь у низкодойных животных. Скармливание бентонита оказалось одинаково эффективным как в виде гранул, содержащих 25% бентонита, так и в виде размолотой глины, добавляемой в комбикорм.

## Изменение минерального состава бентонита в процессе пищеварения.

Химические превращения бентонита в процессе пищеварения были изучены путем сопоставления его состава до и после прохождения через пищеварительный тракт. Бентонит получали из молотых фекалий, путем отмучивания в дистиллированной воде, после удаления непереваренных органических остатков (из 100 г фекалий было получено 3,2 г бентонита). Определение обменной емкости бентонита, выделенного из фекалий, показала, что она снизилась примерно на 40% (45 против 72 мг-экв на 100г глины) за счёт прочно адсорбированных органических компонентов химуса (из расчёта на минеральную часть глины). После озоления бентонита, выделенного из фекалий, его обменная емкость возрастает на 1,5 порядка (с 45 до 600). Это свидетельствует о присутствии в почве природного бентонита значительного количества органических компонентов, которые удаляются в процессе озоления.

Содержание обменных катионов было определено методом ААС после озоления и разложения с иликатной основы плавиковой и серной кислотами в платиновых чашках и перевода минерального остатка в раствор. Опыт проводился в трехкратной повторности. Параллельно была поставлена холостая проба при строго стандартизации количества приливаемых кислот. Результаты анализа приведены в таблице 1.9.

Из таблицы видно, что при прохождении через пищеварительный тракт бентонит в 2 раза обогащается калием, в 5 – 6 раз кальцием и магнием при сохранении неизменным уровня натрия. Одновременно происходит и значительное обогащение медью (в 5,2 раза), марганцем (в 6,2 раза) и особенно цинком (в 16 раз). Поскольку в сутки с фекалиями выделяется 130 г бентонита, то с ним удаляется из организма 513 г калия, 158,6 г кальция и 319,2 г магния, 8,7 мг меди, 97,5 г цинка и 57,8 г марганца, что составляет около 50% общего количества элементов, присутствующих в корме.

Таблица 1.9

**Изменение минерального состава бентонита в процессе  
пищеварения, мг/кг**

Элемент	До скармливания	После скармливания	обогащение	Удаляется с бентонитом
Кальций	280	1500	5,36	158,6
Магний	5450	30000	5,50	319,2
Натрий	650	700	-	-
Калий	4350	8300	1,91	513,5
Медь	16	83	5,19	8,7
Цинк	50	800	16,0	97,5
Марганец	85	530	6,24	57,8

\*\*\*\*\*

### Обсуждение результатов.

В молочный период (от 50-60 дней до 4-6 месяцев) осуществляется значительная перестройка органов пищеварения, благодаря чему из животных вырабатывается способность усваивать питательные вещества растительных кормов. Этот период характеризуется перестройкой обменных процессов, усилением белкового, минерального и водного обмена в организме, интенсивным ростом органов и тканей. Причем кормовой фактор в этот период является определяющим в формировании животного, в создании предпосылок для более полного проявления генетического потенциала организма. Уровень, полноценность и организация кормления оказывают решающее влияние на интенсивность выращивания и откорма скота. Низкий уровень кормления задерживает рост мышечной и жировой тканей.

В этот период особое значение приобретают природные сорбенты, способные балансировать ионный состав корма и микрофлоры рубца, каковыми являются бентонитовые глины.

Бентонит Азкамарского месторождения обладает благоприятными для организма животных набором и соотношением микроэлементов. К тому же он имеет достаточно большие хорошо разведанные запасы, удобное расположение и малый объем вскрытых

работ, что позволяет широко использовать эти глины в животноводстве. Использование бентонита в составе основного рациона оказывает положительное влияние и развитие молодняка крупного рогатого скота в 2-3-х месячном возрасте.

Бентонит, по – видимому, способствует лучшему усвоению каротина и ряда минеральных компонентов корма из желудочно-кишечного тракта. Стабильная поедаемость животными бентонитовой глины позволяет использовать её как носитель микроэлементов и лекарственных препаратов вместо дефицитных концентратов и комбинированных кормов.

Как показывают наши исследования, бентонит оказывает существенное влияние на баланс макро- и микроэлементов. Если удаление калия, кальция и марганца оказывает благоприятное действие, снижая их избыток в организме животных, то адсорбция микроэлементов, напротив, может иметь нежелательные последствия. В связи с этим скармливание бентонита должно производиться на достаточно высоком микроэлементном фоне рациона. Наши опыты вполне согласуются с наблюдением о том, что у свиней, длительное время поедавших глину, может возникнуть цинковая недостаточность, которая предупреждается повышенными дозами этого элемента. Таким образом, бентонит оказывает на организм двойное действие, нормализуя уровень микроэлементов в пищеварительном тракте, он, в то же время, может привести к дефициту микроэлементов, что следует учитывать при его длительном хозяйственном использовании.

Наши данные прямо противоположны мнению авторов, считающих, что бентонит можно рассматривать в качестве источника микроэлементов в кормлении сельскохозяйственных животных. Не случайно, видимо. При скармливании бентонита такую важную роль играет его дозировка. Наиболее благоприятной дозой считается его содержание в корме в количестве 2 – 3%. Превышение этой дозы сводит на нет стимулирующее действие бентонита, а ещё более повышенные дозы приводят к отрицательным последствиям.

## Выводы

Содержание меди, марганца, цинка, и свинца в шерсти овец и крупного рогатого скота объективно характеризует микроэлементный статус животных. По содержанию меди наиболее тесная корреляционная связь установлено с печенью и головным мозгом, по цинку – с мышцами и скелетом, по марганцу – с почками и печенью и по свинцу – со скелетом. В этой связи анализ шерсти животных позволяет оценивать условия их минерального питания и использовать его в комплексе с другими показателями при биогеохимических исследованиях и оценке загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Для точности оценки необходимо сопоставлять результаты анализа шерсти одинаковой окраски, взятой на определенном участке тела у здоровых животных в периоды, предшествующие линьке.

Содержание в черной шерсти пуховых коз марганца, хрома, мышьяка, самария существенно выше, чем в белой шерсти ангорского типа, тогда как уровень меди, цинка, никеля, брома, сурьмы и золота мало зависит от окраски. В шерсти коз, выпасаемых в районах ртутно–сурьмяных рудопроявлений Верхнего Зарафшана содержится повышенное количество мышьяка, сурьмы и ртути, свидетельствующее, что анализ шерсти может быть использован в качестве зооиндикационного метода поисков рудных месторождений.

Изучение влияния концентрации пиридина и дифенилкарбазона на экстракцию и реэкстракцию элементов позволило выявить оптимум концентраций реагента и аддукта, обеспечивающих максимальное значение коэффициентов распределения при экстракции и полную реэкстракцию анализируемых элементов. Двойное концентрирование привело к снижению пределов обнаружения анализируемых элементов на два порядка.

Применительно к биологическим и природно–хозяйственным объектам проводимой работы применен и существенно модифицирован метод многоэлементного нейтронно–активационного анализа. При анализе волоса и шерсти появляются радионуклиды трех групп: с периодом полураспада до трех часов, от 3 часов. До 120 час. И более 3 дней. По фото пикам радионуклидов разработаны и с коррелированы методы определения цинка, скандия, кобальта, железа, Сурьмы, цезия, свинца, европия, натрия, калия, брома, мышьяка, золота, урана, ртути, бериллия, хлора, марганца и других.



Содержание меди, марганца, цинка, и свинца в шерсти овец и крупного рогатого скота объективно характеризует микроэлементный статус животных. По содержанию меди наиболее тесная корреляция установлено с печенью и головным мозгом, по цинку – с мышцами и скелетом, по марганцу – с почками и печенью и по свинцу – со скелетом. В этой связи анализ шерсти животных позволяет оценить условия их минерального питания и использовать их в комплексе с другими показателями при биогеохимических исследованиях и оценке загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. Для точности оценки необходимо сопоставлять результаты анализа шерсти одинаковой окраски, взятой на определенном участке тела у здоровых животных в периоды, предшествующие линьке.

Наиболее широкое распространение среди крупного рогатого скота имеет дефицит цинка, найденных у 58 процентов всех обследованных животных. Дефицит марганца наблюдается у 34 процентов и меди – у 30 процентов обследованных животных. Дефицит меди наиболее выражен на территории, сложенной продуктами выветривания известняков, в условиях засоления почв углекислыми солями кальция и магния, а также на промытых песчано–гравелистых почвах поймы реки Зарафшан. На основе биогеохимического районирования предложены дифференцированные нормы минерального питания животных. Дефицит цинка обнаружен почти у всех обследованных животных (98%), меди – почти у 90% животных и пониженный уровень марганца у 81% животных. В хозяйствах равнинной части области животные испытывают дефицит, в первую очередь, меди и цинка, а в горно – предгорной части – цинка и марганца. Анализ органов и тканей и изучение баланса микроэлементов позволил выявить дефицит в организме животных марганца, диагностируемый по содержанию этого элемента в шерсти. Недостаток марганца вызван низким уровнем этого элемента в кормах местного производства, избытком железа в рационе, повышенной кислотностью корма. Дефицит марганца вызывает специфическую патологию опорно–двигательного аппарата, усиливаемую состоянием гиподинамики у животных. Рекомендованы мероприятия для предупреждения наблюдаемой патологии.

На основании анализа содержания микроэлементов в объектах внешней среды и шерсти овец, крупного рогатого скота, коз и др., характерных клинических признаков на территории Узбекистана

выявлены субрегионы биосферы, эндемические нарушения минерального обмена у сельскохозяйственных животных – эндемический зоб у овец и коз, паракератоз и остеохондродистрофия крупного рогатого скота, медная недостаточность у овец – и предложена научно – обоснованные рекомендации по их предупреждению.

Для балансирующая минерального питания животных предложено использования бентонита Азкамарского месторождения. Изучены его физико–химические свойства. Бентонит характеризуется повышенным содержанием натрия, меди, марганца, и цинка при низком уровне свинца и др. токсичных элементов. Высокое содержание натрия способствует его ионному обмену кальция, избыток которого в кормах Узбекистана снижает доступность микроэлементов для животного организма. Научно – производственные опыты по применению бентонита в количестве 3 – 4 % от рациона показали его положительное действие на продуктивность, рост, и развитие.

## Список литературы

1. Абрамов, А.С. Латентная железодефицитная анемия у телят / С.С. Абрамов, С.В. Засинец // Ветеринария. 2004. - №6. - С. 43-45.
2. Алексеева, Л. Значение кобальта в организме бычков при бардяном откорме / Л. Алексеева // Молочное и мясное скотоводство. 2005. - №5. - С. 35-37.
3. Алексеева, Л.В. Обмен марганца в организме бычков при определённом темпе откорма / Л.В. Алексеева // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. 2006. - №1. - С. 72-74.
4. Алиев, А. Профилактика нарушений обмена веществ у сельскохозяйственных животных / А. Алиев, В. Барей, П. Бартко, Я. Буда и др. -М.: Агропромиздат, 1986. 385 с.
5. Алиханов, М. Влияние солей недостающих микроэлементов на удои коров / М. Алиханов, Р. Чавтараев, Л. Колесова // Молочное и мясное скотоводство. 2004. - №7. - С. 26-27.
6. Андреев, А.И. Доступность и усвоение животными марганца из рационов / А.И. Андреев // Главный зоотехник 2004. - №11. - С. 37-38.
7. Андросова, Л.Ф. Влияние йода на воспроизводительные и продуктивные функции коров / Л.Ф. Андросова // Зоотехния. 2003. - №10. -С. 14-16.
8. Андросова, Л.Ф. Обогащение рационов коров на Сахалине цинком // Л.Ф. Андросова // Зоотехния. 2004. - №9. - С. 16-18.
9. Антипов, В. Фармакотерапия селеновой недостаточности у кур / В. Антипов, А. Богосьян, Т. Родионова, И. Головина // Птицеводство. 2004. -№8.-С. 22-23.
10. Арсанукаев, Д. Л. Эффективность микроэлементного питания бычков / Д.Л. Арсанукаев // Молочное и мясное скотоводство. 2005. - №8. -С. 12-14.
11. И. Арсанукаев, Д.Л. Роль комплексонатов в улучшении ренального микроэлементного статуса / Арсанукаев Д.Л., Зайналабдиева Х.М. // Проблемы и перспективы развития агропромышленного комплекса Тверского региона: Сб. научн. тр. Тверь, 2002. - 100-102 с.

12. Асадулина, Ф. Применение микроэлементно-витаминного комплекса в рационе телят / Ф. Асадулина, Д. Хазипов // Молочное и мясное скотоводство. 2005. - №3. - С. 14-15.

13. Аухатова, С.Н. Влияние аэрозоля йода на функциональное состояние щитовидной железы поросят / С.Н. Аухатова // Фундаментальные исследования — 2004. №3. - С. 136.

14. Аухатова, С.Н. Морфофункциональные изменения щитовидной железы поросят приходной недостаточности / С.Н. Аухатова // Ветеринария. 2006. - №6. - С. 44-46.

15. Ахметова, И.Н. Влияние органического селена на переваримость питательных веществ рациона бычков / И.Н. Ахметова // Зоотехния. — 2008. -№7.-С. 12-14.

16. Ахметова, И. Динамика живой массы при использовании сел-плекса в рационах бычков / И. Ахметова // Молочное и мясное скотоводство. 2009. -№1.-С. 31-32.

17. Афонский, С.И. Биохимия животных / С.И. Афонский. — 3-е издание, перераб. и доп. -М.: Высшая школа, 1970. 612 с.

18. Батраков, А.Я. Профилактика алиментарной анемии у поросят /

19. А.Я. Батраков, О.В. Травкин, Е.Н. Яковлева // Ветеринария. 2005. - №12. -С. 44-45.

20. Белоус, А.М. Физиологическая роль железа / А.М. Белоус. АН Украины, ин-т пробл. криобиологии криомедицины. - Киев: Наук. Думка, 1991.-101 с.

21. Беляев, В.И. Биохимический статус телят, получавших препараты селена / В.И. Беляев, Ю.Н. Алехин, С.В. Куркин, Л.Т. Туренкова // Ветеринария. 2002. - №8. - С. 46-47.

22. Биологическая роль микроэлементов: Сб. ст. / Отв. ред. В.В. Ковальский, И.Е. Воротницкая. — Ин-т геохимии и аналитической химии им.

23. В.И. Вернадского, 1983. 272 с.

24. Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине: Сб. ст. / Отв. ред. А.В. Пейве, Г.Ф. Хайлов. М.: Наука, 1974.-439 с.

25. Бойко, А.В. Активные витамины / А.В. Бойко // Ветеринария. -2004.-№2.-С. 15-16.
26. Боряев, Г.И. Влияние соединений селена на иммунный статус бычков / Г.И. Боряев, А.Ф. Блинохватов, Ю.Н. Федоров, Н.И. Петренко // Ветеринария. 1999. - №12. - С. 36-38.
27. Брехман, И.И. Человек и биологически активные вещества / И.И. Брехман. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Наука, 1980. - 119 с.
28. Булгаков, А.М. Усовершенствованная методика определения йода в кормах и тканях животных / А.М. Булгаков // Зоотехния. 2005. - №8. - С. 16.
29. Булгаков, А.М. Влияние подкожной имплантации йода на ремонтных хрячков / А.М. Булгаков // Зоотехния. 2004. - №8. - С. 19-20.
30. Булгаков, А.М. Влияние имплантации йода на щитовидную железу и воспроизводительную способность хрячков / А.М. Булгаков // Свиноводство.- 2004. №3. - С. 26.
31. Булгаков, А.М. Повышение секреторной активности щитовидной железы свиней / А.М. Булгаков, Г.В. Ломакин, А.А. Эленшлегер // Ветеринария. 2003. - №10. - С. 47-49.
32. Булгаков, А.М. Влияние йода на репродуктивные органы свинок / А.М. Булгаков, Тармышов В.Д. // Зоотехния. 2002. - №6. - С. 16-17.
33. Буряков, Н.П. Азотистый обмен у нетелей и коров-первотёлок при различном содержании цинка в рационе / Н.П. Буряков, О.В. Колоскова // Достижения науки и техники АПК. 2005. - №11. - С. 23-25.
34. Бушев, А.В. Эффективность хелаткомплексных препаратов меди и калия йодида при железодифицитной анемии поросят / А.В. Бушев, О.А. Липатова, О.Ф. Денисова // Ветеринария. 2004. - №11. - С. 46-55.
35. Васильева, З.А. Резервы здоровья / З.А. Васильева, С.М. Любинская. Л.: Медицина. Ленинградское отд-ние, 1980. - 220 с.
36. Верболович, П.А. Железо в животном организме / П.А. Верболович.- Алма-Ата: Наука, 1967. 266 с.

37. Викторов, П. Микроэлементы в рационе / П.Викторов // Животноводство. — 2007. — С. 27-30.
38. Владимиров, В.Л. Использование йодовидона и В-каротина в кормлении кур / В.Л. Владимиров, Д.В. Дейнека, А.А. Шапошников // Зоотехния. 2004. - №10. - С. 20-21.
39. Вражевский, С. Натуральные добавки повысят продуктивность коров / С. Вражевский, В. Невинный // Животноводство. 2007. - №9. - С. 42
40. Войнар, А.О. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека / А.О. Войнар. М.: Высшая школа, 1960. - 544 с.
41. Волков, Н.П. Качество кормов и нормы потребления / Н.П. Волков,
42. А.П. Гачанов // Кормопроизводство. 1997. - №5. - С. 29-33.
43. Волкотруб, Л.П. Роль селена в развитии и предупреждении заболеваний / Л.П. Волкотруб, Т.В. Андропова // Гигиена и санитария. -2001. -№3. с. 57-61.
44. Воробьев. А.И. Руководство по гематологии / А.И. Воробьев. М.: Медицина, 1985. - Т.2. - 130-150 с.
45. Воробьев, В.И. Живая химия: Обмен веществ основа жизни /
46. В.И.Воробьев. М.: Знание, 1985. - 350 с.
47. Виноградов, В. Эффективность комплексной минеральной подкормки коров в пастбищный период / В. Виноградов, С. Кумарин, Н. Кирилова // Молочное и мясное скотоводство. 1999. - №4. - С. 4-6.
48. Гаврикова, Л. Восполняем дефицит йода / Л. Гаврикова // Животноводство. 2007. - №3. - С. 10.
49. Гальперин, С.И. Анатомия и физиология человека: Возрастные особенности с основами школьной гигиены / С.И. Гальперин — 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1974. - 517 с.
50. Гальперин, С.И. Физиология человека и животных: Учебное пособие для университетов и педагогических институтов / С.И. Гальперин. — М.: Высшая школа, 1977. — 470 с.

51. Ганичева, В. Питательная ценность травостоев сырьевого конвейера / В. Ганичева // Молочное и мясное скотоводство. 2002. - №8. - С. 26-30.

52. Георгиевский, В.И. Минеральное питание животных / В.И. Георгиевский, Б.Н. Анненков, В.Т. Самохин. -М.: Колос, 1979. -471 с.

53. Голубкина, Н.А. Селен в питании: растения, животные, человек / Н.А. Голубкина, Т.Т. Папазян -М.: Печатный город, 2006. 254 с.

54. Громова, Е.В. Метаболизм йода у свиней в онтогенезе / Е.В. Громова, С.Г. Кузнецов. Саранск: Морд. кн. изд-во, 2003. — 253 с.

55. Гурин, В. Применение брома и йода при откорме бычков / В. Гурин // Молочное и мясное скотоводство. 2003. - №4. - С. 25-28.

56. Гурин В. Выращивание и откорм бычков с использованием нового минерального сырья в составе комбикормов / В. Гурин, Н. Яцко, В. Цой // Молочное и мясное скотоводство. 2000. - №3. - С. 6-11.

57. Гурьянов, А.М. Оптимизация норм микроэлементов в рационах свиней / А.М. Гурьянов, В.А. Кокорев // Докл. Рос. Акад. с.-х. наук. 2004. -№3. - С. 76-80.

58. Гусанов, А.С. Использование сукцината железа в кормлении поросят / А.С. Гусанов // Зоотехния. — 2005. №4. — С. 15-16.

59. Гусанов, В.К. Влияние йодсодержащих препаратов на показатели крови свиноматок и поросят / В.К. Гусанов, В.К. Лацкевич // Ветеринария. — 2004.-№1.- С. 54-55.

60. Давлетшина, Д.Ф. Применение препаратов селена при выращивании телят до шести месяцев / Д.Ф. Давлетшина, Т.А. Фаритов // Зоотехния. 2005. - №6. - С. 12-15.

61. Дегтярев, В. Эффективность монокальцийфосфата в кормлении животных / В. Дегтярев // Молочное и мясное скотоводство. 2003. - №2. -С. 7-9.

62. Денисенко, В.Н. Коррекция йодной недостаточности у КРС скота в Московской обл. / В.Н. Денисенко, П.Н. Абрамов // Ветеринария. 2006. -№3. - С. 46-48.

63. Драганов, И.Ф. Гемовит-С в кормлении стельных коров / И.Ф. Драганов, А.А. Ходырев, Л.В. Алексеева, А.В. Жуков // Зоотехния. 2004. -№1. - С. 14-16.
64. Драганов, И.Ф. Откорм бычков на барде с использованием солей микроэлементов // Молочное и мясное скотоводство. 2005. - №8. - С. 7-10.
65. Ерохин, А.С. Эффективность подкормки коров селеном в пастбищный период / А.С. Ерохин, И.Е. Чернова // Зоотехния. 1999. - №3. -С. 15-17.
66. Ерсков, Э.Р. Протеиновое питание жвачных животных / Э.Р. Ерсков. -М.: Агропромиздат, 1985. 183 с.
67. Жуков, Е.Ю. Обмен минеральных веществ у цыплят бройлеров при различных условиях кормления / Е.Ю. Жуков, А.С. Козлов // Зоотехния. -2007. -№3.- С. 12-15.
68. Жуков, В. Питательные и минеральные вещества в рационе молочных коров / В. Жуков, В. Пузанова // Молочное и мясное скотоводство. -2003.-№4.-С. 23-25.
69. Заболотнов, Л. Современный подход к кормлению коров / Л. Заболотнов, Н. Тихонова // Животноводство. 2007. - №11. - С. 37-39.
70. Заводник, Л.Б. Влияние органического селена на перекисное окисление липидов в тканях свиней / Л.Б. Заводник, В.Н. Белявский, Л.А. Амосова, Т.Н. Будько // Ветеринария. 2006. - №7. - С. 45-47.
71. Зарипова, Л.А. Биологическая ценность кормов / Л.А. Зарипова // Агрехимический вестник. 2001. - №6. - С. 38-40.
72. Исаева, И.Г. Взаимосвязь морфофункционального состояния щитовидной железы и перинтальной патологии крупного рогатого скота: Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. вет. наук / Исаева И.Г. Урал. гос. е.-х. акад., Екатеринбург, 2004. - 20 с.
73. Исмагилова, Э.Р. Пероксидазная активность нейтрофилов при йодной недостаточности / Э.Р. Исмагилова // Ветеринария. 2005. - №6. - С. 48-50.
74. Калашников, А.П. Нормы и рационы кормления сельскохозяйственных животных: Справочное пособие. 3-е изд., перераб и доп. / Отв. ред. А.П. Калашников, В.И. Фисинин, В.В. Щеглов, Н.И. Клейменов. - М.: - 2003. - 456 с.



75. Калашников, А.П. Современные проблемы теории и практики кормления животных / А.П. Калашников // Зоотехния. 1998. - №7. - С. 1317.

76. Калашников, А.П. Современные проблемы в оценке питательности кормов и нормирования кормления животных / А.П. Калашников, В.В. Щеглов // Зоотехния. 1999. - №6. - С. 9-13.

77. Калашников, А.П. Что такое переменные нормы кормления и применимы ли они на практике / А.П. Калашников, В.В. Щеглов, Н.В. Груздев // Зоотехния. 1997. - №7. - С. 11-14.

78. Калашников, А.П. О нормах и рационах кормления сельскохозяйственных животных / А.П. Калашников // Зоотехния. 2007. - №5. - С. 10-15.

79. Кальницкий, Б.Д. Минеральные вещества в кормлении животных / Б.Д. Кальницкий. Л.: Агропромиздат. Лен. отд-ие, 1985. - 402 с.

80. Кануков, Г. Мергель «Лескенил» в рационе телят / Г. Кануков // Молочное и мясное скотоводство. 2008. - №2. - С. 26-28.

81. Карпуть, И.М. Диагностика и профилактика алиментарной анемии поросят / И.М. Карпуть, М.Г. Николадзе // Ветеринария. 2003. - №4. - С. 3437.

82. Карунский, А. Минеральная добавка / А. Карунский, А. Никитин, В. Бенда, И. Кищак // Птицеводство. 1999. - №3. - С. 17-18.

83. Кассиль, Г.Н. Внутренняя среда организма / Г.Н. Кассиль. М.: Наука, 1978.-224 с.

84. Кизинов, Ф.И. Влияние различных доз йода на активность щитовидной железы и распределение его в организме цыплят-бройлеров / Ф.И. Кизинов, О.В. Десноев // Вести. МАНЕБ. 2004. - №4. - С. 70-73.

85. Кирилов, М.П. Энергетическая кормовая добавка в рационе высокопродуктивных коров / М.П. Кирилов, В.И. Виноградов, А.В. Головин, и др. // Зоотехния. 2007. - №4. - С. 30-32.

86. Кирнос, И.О. Полноценное кормление надежный резерв увеличения производства молока / И.О. Кирнос, В.Ф. Галкин, В.М. Дуборезов // Зоотехния. - 2007. - №5. - С. 19-21.

87. Ключникова, Н. Применение селенита натрия на фермах дальневосточного региона / Н. Ключникова, М. Ключников // Молочное и мясное скотоводство. — 2006. №5. — С. 26.
88. Кобкова, А. Комплексный препарат железа и витаминов / А. Кобкова, Н. Кебен, А. Кебен, Г. Курова // Птицеводство. 1996. - №5. - С. 28-29.
89. Ковальский, В.В. Микроэлементы в растениях и кормах / В.В. Ковальский. М.: Колос, 1971. - 364 с.
90. Кокорев, В.А. Влияние йода на развитие и воспроизводительную функцию свинок / В.А. Кокорев, Е.В. Громова, В.С. Сушков, Г.Г. Смирнов // Зоотехния. 2004. - №1. - С. 16-18.
91. Кокорев, В.А. Оптимизация минерального питания сельскохозяйственных животных / В.А. Кокорев, А.М. Гурьянов, Ю.Н. Прытков и др. // Зоотехния. 2004. - №7. - С. 12-16.
92. Комкова Е.А. Возможности микроэлементной стимуляции роста и развития молодняка крупного рогатого скота / Е.А. Комкова, Д.Л. Арсанукаев // Молочное и мясное скотоводство. №7. — С. 22-24.
93. Кондрахин, И.П. Влияние меди и цинка на содержание иммунных белков в сыворотке крови новорождённых телят / И.П. Кондрахин, М.Л. Лизогуб // Ветеринария. 1997. - №7. - С. 34-36.
94. Королев, В. Применение белково-витаминных добавок (БВД) при откорме бычков / В. Королев // Молочное и мясное скотоводство. 2007. -№5.-С. 14-17.
95. Коростелев, А.И. Потребление сухого вещества рациона бычками чёрно-пёстрой породы при интенсивном и умеренном кормлении / А.И. Коростелев // Зоотехния. 2007. - №6. - С. 34-36.
96. Коростелев, А. О нормах кормления бычков при интенсивном выращивании и откорме / А. Коростелев // Молочное и мясное скотоводство. -2007.-№1.-С. 15-17.
97. Крапивина, Е.В. Влияние селена на защитные системы организма свиней / Е.В. Крапивина, В.П. Иванов // Ветеринария. 1999. - №5. - С. 4448.
98. Крапивина, Е.В. Использование селенопирана в рационах поросят / Е.В. Крапивина, В.П. Иванов, Л.Н. Гамко, А.Г. Менякина, В.А. Галочкин, Е.М. Колоскова // Зоотехния. 2000. - №6. - С. 19-20.

99. Крюков, В. Органические соединения микроэлементов: за и против / В. Крюков // Животноводство России. 2008. - №8. - С. 62-65.
100. Кобцев, М. Фосфорно-кальциевое питание бычков / М. Кобцев // Животноводство России. 2008. - №6. - С. 53-55.
101. Кокорев, В.А. Обмен минеральных веществ у животных / В.А. Кокорев, А.Н. Федаев, С.Г. Кузнецов. Саранск, 1999. - 388 с.
102. Кудашев, Р. Белково-витаминно-минеральные добавки для молочных коров / Р. Кудашев, М. Чабаев // Молочное и мясное скотоводство. -2009. -№1.-С. 26-27.
103. Кудашева, А.В. Содержание йода в кормах Оренбуржья / А.В. Кудашева, Г.Б. Родионова // Зоотехния. 1999. - №7. - С. 18-20.
104. Кузьминова, Е. Лечебно-профилактические премиксы / Е. Кузьминова, М. Семенов, А. Фонанецкий // Животноводство России. -2008.-№ 1.-С. 61-63.
105. Кузнецов, С. Микроэлементы в кормлении животных / С. Кузнецов, А. Кузнецов // Животноводство России. 2003. - №3. — С. 16-18.
106. Кузнецов, С. Вырастим здоровых телят / С. Кузнецов, Л. Заболотнов // Животноводство. 2007. - №11. - С. 37-39.
107. Кузнецов, А. Оценка показателей минерального состава крови животных / А. Кузнецов, Т. Кузнецова, С. Кузнецов // Молочное и мясное скотоводство. 2007. - №5. - С. 21-24.
108. Кузнецова, Т.С. Контроль полноценности минерального питания / Т.С. Кузнецова, С.Г. Кузнецов, А.С. Кузнецов // Зоотехния. 2007. - №8. - С. 36-39.
109. Кузнецова, Т.С. Влияние селена на гематологические показатели и продуктивность свиней / Т.С. Кузнецова, В.А. Галочкин // Зоотехния. 1999. - №9. - С. 18-22.
110. Кураленко, Н.Н. Высокопродуктивное минеральное питание для коров // Главный зоотехник. 2004. - №10. - С. 26-27.

**НАЗАРОВА ФАТИМА ШАРИПОВНА  
ДЖУМАНОВА НАРГИЗА ЭШМАМАТОВНА  
ТОШМАМАТОВ БАХТИЁР НОРБЕКОВИЧ**

**БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ,  
ВОЛОС И ШЕРСТЬ КАК ИНДИКАТОРЫ  
ЗАГРЯЗНЕНИЕ ТЕХНОГЕННЫМИ И  
ГЕОХИМИЧЕСКИМИ ИСТОЧНИКАМИ**

*Монография*

**ИЗДАТЕЛЬСТВО “ZILOL BULOQ”**

*Ответственный редактор — Бобомурод ЭРАЛИЕВ*

*Корректор — Олим РАХИМОВ*

*Технический редактор — Акмал КЕЛДИЯРОВ*

*Дизайн и верстка — Алишер РАХМАТОВ*

**Отпечатано в типографии “TIBBIYOT KO’ZGUSI” 140100.**

**г. Самарканд, ул. Амир Темура, 18.**

**Подписано в печать 30.12.2020 г. Протокол 5**

**Формат 60x84<sup>1/16</sup>. Гарнитура “Times New Roman”. усл. печ. л. 8,14**

**Тираж: 200 экз. Заказ № 67 от 05.03.2021 г**

**Тел/факс: 0(366)2335415 e-mail: [samgmi@mail.ru](mailto:samgmi@mail.ru), [www.sammi.uz](http://www.sammi.uz)**