

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**  
**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ**  
**«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР КОРМОПРОИЗВОДСТВА**  
**И АГРОЭКОЛОГИИ ИМЕНИ В. Р. ВИЛЬЯМСА»**

**В. М. Косолапов, В. А. Чуйков,**  
**Х. К. Худякова, В. Г. Косолапова**

# **Минеральные элементы в кормах** **и методы их анализа**

*Монография*

**Москва, 2019**

УДК 581.1:633.2/.3:636.085

ББК 42.2:45.45

М617

**Косолапов В. М., Чуйков В. А., Худякова Х. К., Косолапова В. Г.**  
**Минеральные элементы в кормах и методы их анализа** : моно-  
графия. — Москва : ООО «Угрешская типография», 2019. — 272 с.

В монографии изложено влияние множества факторов (тип почвы произрастания кормовых растений, вид кормового растения, применение удобрений, климатические условия) на содержание минеральных элементов в кормовых растениях и кормах. Для каждого макроэлемента (кальций, фосфор, калий, натрий, хлор, магний, сера) и микроэлемента (кобальт, йод, марганец, цинк, железо, медь), рассматриваемого как имеющего значение при кормлении животных, излагаются содержание и трансформации элемента в почвах, наличие доступных для растений форм. Рассматривается физиологическая роль данного элемента в растениях, его концентрация в зависимости от почвенно-климатических условий. Для каждого элемента приводится его среднее содержание в общеизвестных кормовых средствах, а также нормы концентрации токсичных элементов. Рассматриваются также потребности сельскохозяйственных животных в минеральных элементах, их влияние друг на друга. Отмечается большое значение учета уровня минеральных элементов при составлении рационов, для чего необходимо выполнение лабораторных анализов, в связи с чем изложены методы их определения в кормах. При этом особое внимание уделено таким современным высокопроизводительным и точным методам как атомно-абсорбционный, с различными атомизаторами и с индуктивно-связанной плазмой. Книга содержит много справочных данных. Она будет весьма полезной для научных сотрудников и специалистов, особенно начинающих, в области кормопроизводства и использования кормов, студентов, которые получат целостное представление о минеральных веществах почв, растений и организма животных.

ISBN 978-5-91850-037-8

DOI 10.33814/monography\_1654

© Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
«Федеральный научный центр кормопроизводства  
и агроэкологии имени В. Р. Вильямса», 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	7
<b>1. Значение макроэлементов в жизни растений и животных</b> .....	9
1.1. Кальций.....	9
1.1.1. Содержание кальция в почвах.....	9
1.1.2. Роль кальция в жизни растений.....	11
1.1.3. Содержание кальция в основных видах кормов.....	12
1.1.4. Значение кальция для животных.....	13
1.2. Фосфор.....	16
1.2.1. Содержание фосфора в почвах.....	16
1.2.2. Роль фосфора в жизни растений.....	21
1.2.3. Содержание фосфора в основных видах кормов.....	23
1.2.4. Значение фосфора для животных.....	23
1.3. Калий.....	26
1.3.1. Содержание калия в почвах.....	26
1.3.2. Роль калия в жизни растений.....	28
1.3.3. Содержание калия в основных видах кормов.....	29
1.3.4. Значение калия для животных.....	30
1.4. Магний.....	32
1.4.1. Содержание магния в почвах.....	32
1.4.2. Роль магния в жизни растений.....	34
1.4.3. Содержание магния в основных видах кормов.....	36
1.4.4. Значение магния для животных.....	37
1.5. Сера.....	38
1.5.1. Содержание серы в почвах.....	38
1.5.2. Роль серы в жизни растений.....	40
1.5.3. Содержание серы в основных видах кормов.....	43
1.5.4. Значение серы для животных.....	43
1.6. Азот.....	46
1.6.1. Азот в почве.....	46
1.6.2. Роль азота в жизни растений.....	53
1.6.3. Азот в кормлении животных.....	59
<b>2. Значение микроэлементов в жизни растений и животных</b> .....	69
2.1. Медь.....	69
2.1.1. Содержание меди в почвах.....	69
2.1.2. Роль меди в жизни растений.....	70
2.1.3. Содержание меди в основных видах кормов.....	72
2.1.4. Значение меди для животных.....	74
2.2. Марганец.....	76
2.2.1. Содержание марганца в почвах.....	76

2.2.2. Роль марганца в жизни растений .....	79
2.2.3. Содержание марганца в основных видах кормов .....	80
2.2.4. Значение марганца для животных .....	83
2.3. Цинк .....	85
2.3.1. Содержание цинка в почвах .....	85
2.3.2. Роль цинка в жизни растений .....	87
2.3.3. Содержание цинка в основных видах кормов .....	88
2.3.4. Значение цинка для животных .....	93
2.4. Железо.....	95
2.4.1. Содержание железа в почвах.....	95
2.4.2. Роль железа в жизни растений .....	97
2.4.3. Содержание железа в основных видах кормов.....	100
2.4.4. Значение железа для животных.....	102
2.5. Кобальт .....	105
2.5.1. Содержание кобальта в почвах .....	105
2.5.2. Роль кобальта в жизни растений.....	107
2.5.3. Содержание кобальта в основных видах кормов .....	108
2.5.4. Значение кобальта в жизни животных .....	112
<b>3. Тяжелые металлы — кадмий, свинец, мышьяк. Биологическая роль в жизни растений и животных .....</b>	<b>114</b>
3.1. Содержание в почвах кадмия, свинца, мышьяка .....	114
3.1.1. Кадмий .....	114
3.1.2. Свинец.....	117
3.1.3. Мышьяк .....	118
3.2. Биологическая роль кадмия, свинца, мышьяка для растений и содержание их в кормах.....	119
3.2.1. Кадмий .....	119
3.2.2. Свинец.....	121
3.2.3. Мышьяк .....	123
3.3. Биологическая роль кадмия, свинца, мышьяка в жизни животных .....	125
3.3.1. Кадмий .....	125
3.3.2. Свинец.....	127
3.3.3. Мышьяк .....	128
<b>4. Отбор проб кормов .....</b>	<b>130</b>
4.1. Взятие средней пробы корма.....	130
4.2. Отбор проб зеленой массы.....	131
4.3. Отбор проб сена .....	131
4.4. Отбор проб силоса и сенажа.....	132
4.5. Отбор проб искусственно высушенных кормов.....	134

4.6. Отбор проб комбикормов, БВД, премиксов, муки рыбной, муки животного происхождения .....	135
4.7. Отбор проб жидких кормов .....	137
4.8. Отбор проб зерна .....	137
<b>5. Подготовка проб кормов к анализу .....</b>	<b>138</b>
<b>6. Методы определения содержания сухого вещества.....</b>	<b>141</b>
6.1. Метод определения содержания сухого вещества высушиванием при температуре 130 °С .....	145
6.2. Метод двухступенчатого определения содержания сухого вещества .....	145
<b>7. Методы определения минеральных элементов в кормах и кормовых растениях .....</b>	<b>147</b>
7.1. Метод определения содержания сырой золы .....	163
7.2. Методы озоления проб кормов и приготовление минерализатов .....	165
7.2.1. Приготовление зольных растворов после сухого озоления. ....	165
7.2.2. Приготовление зольных растворов методом мокрого озоления.....	166
7.3. Определение азота, фосфора и калия в одной навеске с использованием автоанализатора Циак-К .....	167
7.3.1. Азот. Приготовление реактивов и образцовых растворов ...	167
7.3.2. Фосфор. Приготовление реактивов и образцовых растворов .....	169
7.3.3. Калий. Приготовление образцового раствора сравнения.....	170
7.4. Методы определения фосфора .....	171
7.4.1. Фотометрическое определение фосфора после мокрого озоления.....	171
7.4.2. Фотометрическое определение фосфора после сухого сжигания .....	172
7.5. Метод определения содержания калия, натрия и кальция на пламенном фотометре .....	176
7.5.1. Определение кальция в пробах приготовленных способом сухого озоления .....	178
7.5.2. Комплексометрический метод определения кальция.....	180
7.6. Атомно-абсорбционный метод определения кальция и магния. ....	184
7.7. Определение общего азота .....	186
7.7.1. Титрометрический метод определения азота .....	187
7.7.2. Фотометрический индофенольный метод определения азота .....	191
7.7.3. Определение белкового азота.....	193

7.8. Метод определения серы в кормах растительного происхождения в модификации ЦИНАО .....	196
7.9. Фотометрический метод определения магния .....	200
7.10. Атомно-абсорбционный метод определения меди, цинка, марганца, железа .....	202
7.11. Атомно-абсорбционный метод определения свинца и кадмия .....	205
7.12. Атомно-абсорбционный метод определения мышьяка .....	209
7.13. Атомно-абсорбционный метод определения ртути в кормах...	212
7.14. Фотометрические методы определения содержания меди, марганца, цинка, железа, кобальта .....	215
7.14.1. Определение меди .....	215
7.14.2. Определение марганца .....	217
7.14.3. Определение цинка.....	219
7.14.4. Определение железа .....	222
7.14.5. Определение кобальта.....	224
<b>8. Приготовление растворов и их хранение .....</b>	<b>228</b>
8.1. Приготовление растворов из фиксаналов .....	234
8.2. Хранение реактивов.....	235
Приложения.....	237
Литература.....	265

## ВВЕДЕНИЕ

Минеральные вещества не обладают энергетической и углеводной питательной ценностью, но их значение в питании сельскохозяйственных животных чрезвычайно велико. Они участвуют во всех процессах обмена веществ, происходящих в организме. Одним из значимых источников минеральных элементов для животных являются растительные корма и корма из побочных продуктов переработки растений. Минеральные элементы поглощаются растениями из почвы, включаются в состав соединений своего тела, а через них — в тела животных. Через выделения животных, а также после гибели животных и растений, их органические соединения попадают в почву, затем, при участии микроорганизмов и после перехода в различные соединения в зависимости от физико-химических характеристик почв, переходят в формы, доступные растениям. Так, в схематичном изложении можно представить круговорот минеральных элементов в системе «почва—растения—животные—почва», который начинается с почвы. Звенья этой системы взаимосвязаны и взаимозависимы. Однако каждое из них имеет свои особенности по составу соединений минеральных элементов, их трансформации под влиянием различных факторов, а также способам регулирования их уровня и доступности растениям (внесение удобрений, использование минеральных подкормок при кормлении животных и т. д.).

Настоящая книга посвящена краткому изложению указанных положений с тем, чтобы читатель мог получить целостное представление о минеральных веществах почв, растений и организма животных.

Минеральные вещества, в зависимости от функций, которые они выполняют в организме животных и растений, квалифицированы в три группы: жизненно необходимые, вероятно необходимые и элементы с неизвестной функцией.

Жизненно необходимые минеральные элементы, в зависимости от их концентрации в кормах и животном организме, подразделяются на макроэлементы (кальций, фосфор, калий, магний, сера, натрий) и микроэлементы (медь, цинк, марганец, железо, кобальт, йод), потребность в которых выражается в миллиграммах и менее. Остальные элементы, возможно, также важны и по мере накопления значений могут пополнить список как микроэлементов, так и макроэлементов.

В книге рассматривается каждый из перечисленных минеральных

элементов, начиная с форм его соединений в почве, изменчивости их содержания, при этом особенное внимание обращается на их доступность для растений и уровни, обеспечивающие получение планируемого урожая. Отмечается, что одним из главных способов повышения содержания минерального элемента в почве и его доступных форм является внесение минеральных и органических удобрений.

При переходе от почв к растениям также приводятся основные формы соединений элемента и их роль в жизни растений, влияние удобрений и почвенно-климатических условий на его концентрацию. В приложении приводятся таблицы величин средних концентраций элемента многих кормовых растений и общеизвестных кормовых средств.

В описании роли минеральных элементов в организме животных указаны признаки их дефицита, а также необходимость нормирования содержания элемента в рационе, исходя из потребностей животных на поддержание жизни, рост молодых животных и обеспечение планируемой продуктивности. В производственных условиях необходимо всегда контролировать рацион по содержанию кальция, фосфора, натрия и хлора.

На тесную связь между почвами, кормами и животными указывает и тот факт, что в большинстве случаев явления минеральной недостаточности у животных наблюдаются в определенных областях или зонах и находятся в прямой зависимости от типа и физико-химических свойств почв.

В книге в соответствующих разделах отмечается наличие сложной взаимосвязи минеральных веществ между собой и другими факторами. Например, установлена тесная взаимосвязь в обмене между кальцием, фосфором и магнием; кальцием, цинком и медью; железом, калием и магнием; натрием и калием; медью и железом; серой, медью и молибденом и др.

Следует отметить, что в кратком изложении трудно охватить все аспекты сложного взаимодействия минеральных элементов в почве, растениях и животном организме. Тем не менее, авторы посчитали, что книга, из которой можно почерпнуть системные знания об основах содержания и взаимосвязи минеральных элементов в почве, кормовых растениях, кормах и организме животных, будет весьма полезной для начинающих специалистов, а также аспирантов и студентов профильных вузов.



# 1. ЗНАЧЕНИЕ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЖИЗНИ РАСТЕНИЙ И ЖИВОТНЫХ

Для питания растений и животных чрезвычайно большое значение имеют минеральные вещества. Это объясняется ролью, которую они играют во всех процессах обмена веществ, происходящих в организме. Они необходимы для построения костяка, обмена белков, углеводов, жиров. Водный режим и гормональное функционирование организма невозможны без активного участия минеральных элементов. Только при наличии в рационе необходимого количества минеральных веществ организм животного наиболее полно использует питательные вещества корма, сохраняет здоровье и дает максимальную продуктивность. Из макроэлементов наибольшее значение имеют кальций, фосфор, калий, магний, сера, натрий.

## 1.1. КАЛЬЦИЙ

### 1.1.1. Содержание кальция в почвах

Кальций относится к числу самых распространенных элементов в природе и составляет около 3 % массы земной коры.

Он входит в состав кристаллических решеток многих минералов, почвообразующих пород, известковых отложений.

Валовое содержание кальция в почвах определяется типом почвы: подзолистые почвы содержат 0,73 Са (от сухого вещества), серые лесные — 0,90, черноземы — 1,44, сероземы — 0,04.

В почвах кальций находится в форме силикатов, углекислой извести, гипса, поглощенного кальция. Кальций может находиться в почве как в обменно-поглощенном состоянии, так и в форме простых солей — хлоридов, нитратов, карбонатов, фосфатов. Водорастворимые соли кальция образуют в почвенном растворе ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , которые доступны растениям [31].

В процессе почвообразования в аридных условиях много кальция накапливается в форме вторичного кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) и гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

Карбонат кальция присутствует в почве в двух формах — активной и неактивной. Неактивные карбонаты представлены крупнозернистым кальцитом и сосредоточены в крупных фракциях (размер более 1 мкм). В воде, насыщенной  $\text{CO}_2$ , они проявляют низкую химическую активность, малоподвижны, не влияют на почвенный поглощающий комплекс (ППК) и являются резервом кальция, способного переходить в активную форму. Активные карбонаты сосредоточены во фракциях размером менее 1 мкм. Взаимодействуя с угольной кислотой почвенного раствора, нейтрализуют его. При этом нерастворимый в воде карбонат кальция превращается в гидрокарбонат кальция, который лучше растворяется в воде и способствует поступлению ионов кальция в раствор.

Свободный углекислый кальций в бескарбонатных почвах, насыщая ППК, создает щелочную среду [53].

В почвах нет механизма прочной фиксации кальция, поэтому большое его количество теряется в результате выщелачивания. При низком содержании обменного кальция в таких почвах создается кислая реакция почвенной среды.

На разных по гранулометрическому составу почвах в зависимости от культуры, количества осадков, форм и доз минеральных удобрений с 1 га пахотного слоя за сезон может быть вымыто до 400–500 кг  $\text{CaO}$ , что способствует повышению кислотности почвенного раствора.

Дерново-подзолистые супесчаные и песчаные почвы, как правило, бедны подвижным кальцием и имеют повышенную кислотность. Самый действенный способ вновь обогатить почву кальцием является известкование. Применение извести или доломитовой муки способствует улучшению пищевого режима почвы, снижению действия токсичных элементов (Al, Mn), улучшению структуры и качества многих видов почв, стимулированию активности клубеньковых бактерий, фиксирующих азот из воздуха [33].

В зависимости от степени кислотности почвы подразделяются на шесть групп (приложение 3).

Вреден также и избыток кальция в почве, так как он способствует снижению доступности для растений многих макро- и микроэлементов (P, K, Cu, Fe, Mn, Zn, B).

### 1.1.2. Роль кальция в жизни растений

Потребность растений в кальции проявляется в самые ранние сроки. Кальций поступает в растения в течение всего периода вегетации. Основное его количество откладывается в старых листьях, тканях и стеблях, и очень незначительная часть поступает в репродуктивные органы. С возрастом содержание кальция в растениях увеличивается. Реутилизация кальция в растениях затруднена, потому что при переходе из цитоплазмы в вакуоль кальций откладывается в ней в виде нерастворимых солей щавелевой и лимонной кислот [43].

В обмене веществ в растениях кальций выполняет важные и многосторонние функции:

- влияет на физико-химические свойства протоплазмы (вязкость, проницаемость) и протекание биохимических процессов в растениях;
- играет исключительную роль в создании кислотно-щелочного равновесия среды, в которой все ионы взаимно ограничивают избыточное поступление друг друга;
- влияет на активность ферментов, являясь активатором дегидразы янтарной кислоты;
- ускоряет трансформацию и усвоение запасных питательных веществ (крахмал, белок), которые используются проростками семян, молодыми листьями и побегами;
- при соединении с пектиновыми веществами склеивает между собой отдельные клетки растений;
- способствует поглощению растениями питательных веществ, превращению моносахаров в другие более сложные органические соединения;
- оказывает сильное положительное влияние на рост корней, при его недостатке происходит разрушение клеток в зоне роста корня;
- защищает растения от избыточного поступления аммиачного азота.

В растениях кальций находится в форме солей пектиновой кислоты, сульфата, карбоната, фосфата и щавелевокислого кальция. Значительная часть его растворима в воде. Водорастворимая фракция наиболее подвижна и составляет до 60 %. Кислоторастворимая фракция малоподвижна и представлена в основном солями яблочной кислоты [62].

### 1.1.3. Содержание кальция в основных видах кормов

Основным источником кальция для сельскохозяйственных животных, как в летний, так и в зимний период, являются корма растительного происхождения.

Растения по-разному относятся к потреблению содержания кальция в почве. Такие виды растений как эспарцет, клевер, люцерна, «любящие» кальций, способны накапливать достаточно высокое его содержание. Другие виды растений — картофель, лен, люпин, «страдающие» от его высокого содержания, меньше его потребляют и не требовательны к его содержанию в почве.

Влияют на содержание кальция в растениях и другие факторы. Многими исследователями отмечено более высокое содержание кальция в растениях в сухой вегетационный период, чем в сезоны вегетации с избытком осадков. Есть предположение, что динамика поступления кальция не меняется, но его более низкое содержание, вероятно, связано с его выщелачиванием из листьев и стеблей атмосферными осадками.

Положительное влияние на потребление кальция растениями оказывают минеральные удобрения. Вместе с обеспечением прироста урожая кальций необходим растениям и для их построения [3].

В соответствии с существующими нормами кормления животных низким уровнем содержания кальция в кормах принято считать 0,3–0,4 %; средним — 0,5–0,6 %; высоким — 1,0–1,2 % в сухом веществе [8; 24].

Злаковые травы в естественных условиях и посевах ограничиваются потреблением кальция в количестве 0,3–0,55 %. По сравнению со злаками, бобовые травы более чем в два раза больше накапливают кальций в аналогичных условиях (приложение).

В порядке уменьшения содержания кальция бобовые травы можно расположить в следующем порядке: люцерна — 2,1 %, клевер красный — 1,9 %, бобы кормовые — 1,85 %, горох — 1,2 %, вика — 1,09 % в сухом веществе.

Богато обеспечены кальцием травяная мука и гранулы из люцерны — 1,66 % [36].

Содержание кальция в сене из злаковых культур, сенаже, силосе, соломе разных культур находится на уровне средней обеспеченности — 0,65–0,80 % в сухом веществе.

Хорошим источником кальция являются продукты животного происхождения: молоко сухое цельное — 1,0 %, сухая сыворотка — 1,4 %, сухая пахта — 1,7 % в сухом веществе.

Очень богаты кальцием продукты убоя скота: мука костная — 24,4 %, мука мясокостная — 15,8 %.

Низким содержанием кальция характеризуются корнеплоды, зерно и продукты их переработки. Содержание кальция в них находится на уровне 0,1–0,2 %. Из продуктов переработки масличных менее других содержат кальций хлопковый жмых и шрот (0,2–0,3 %).

#### **1.1.4. Значение кальция для животных**

Из всех минеральных элементов в организме животных в наибольшем количестве присутствует кальций. Основное количество находящегося в организме животного кальция содержится в костях и зубах. Локализация кальция в костях как бы маскирует его физиологические функции в организме, однако даже небольшое его снижение в сыворотке крови приводит к функциональным расстройствам нервной системы [11].

Кальций имеет большое сродство с белками. Известно, что стабильность коллоидных структур белков часто обеспечивается при воздействии ионов кальция. В сыворотке крови  $\frac{1}{3}$  всего количества кальция не диффундирует, то есть 0,8 миллимоля кальция в 1 л сыворотки крови связано с белком.

Кальций обуславливает свертывание крови. Даже незначительное его содержание, менее 1 мг в 100 г сыворотки крови, активизирует фермент протромбиназу, в результате чего протромбин превращается в тромбин.

В организме животного кальций регулирует нервную и мышечную деятельность. В нервной ткани кальций препятствует проникновению ионов калия из клеток в тканевую жидкость, в результате этого процесс возбуждения ослабляется. В мышцах роль ионов кальция заключается в противодействии фактору, блокирующему аденозинтрифосфат (АТФ) актомиозина [87].

Кальций повышает защитные функции организма, понижая мембранную проницаемость для вредных веществ и усиливая фагоцитарную функцию лейкоцитов, а в сочетании с витамином D способствует

ет активации в рубце целлюлозолитических бактерий и сокращению времени расщепления клетчатки [11].

На потребление и усвоение кальция в организме животных оказывают влияние многие факторы, поэтому нормы потребления, полученные в разных условиях в опытах многих исследователей, имеют некоторые расхождения.

Согласно данным зарубежных ученых потребность лактирующих коров в кальции зависит от продуктивности и содержанию жира в молоке (табл. 1) [103].

**Таблица 1 – Потребности лактирующих коров в кальции при живой массе 600 кг и 3,5 % жира в молоке**

Молочная продуктивность, кг/сутки	Потребление кальция, г на голову в сутки	Содержание кальция, г/кг в рационе
15	62,9	3,5
20	76,7	4,2
25	90,5	5,0
30	104,4	5,8
35	118,2	6,6
40	132,5	7,4

По данным Национального научно-исследовательского совета США, потребность лактирующих коров в кальции зависит, в первую очередь, от продуктивности животного и в незначительной степени — от живого веса (табл. 2).

**Таблица 2 – Потребность лактирующих коров в кальции в зависимости от продуктивности и живого веса**

Молочная продуктивность, кг/сутки	Живая масса, кг	
	450	600
Потребность в кальции, г на голову/сутки		
9	43	47
13	55	60
18	67	72
22	80	85
27	92	97
31	104	109

Содержание кальция в рационе колеблется от 8 г для высокопродуктивных животных до 4 г/кг для коров с низкой продуктивностью и к концу лактации.

Нормы потребления кальция, разработанные учеными ВИЖ (табл. 3), предусматривает более высокое его содержание в рационе, чем нормы, приведенные в таблицах 1 и 2. Особенно заметна разница с увеличением живой массы свыше 500 кг [8].

**Таблица 3 – Нормы потребления кальция полновозрастными дойными коровами в зависимости от продуктивности и живой массы при жирности молока 3,8–4,0 % (привязное содержание)**

Продуктивность кг/сутки	Вес живой массы, кг			
	400	500	600	700
	Потребление кальция, г на голову в сутки			
12	68	73	78	83
16	84	89	94	99
20	100	105	110	115
24	116	121	126	131
28	132	137	142	147
30	—	169	150	155

Учитывая, что при беспривязном содержании животные затрачивают на производство молока больше энергии, нормы потребления кальция в этом случае следует увеличивать на 5–6 %.

Нормы потребления кальция для свиней более однородны. По американским нормам, поросётам с живым весом 10 кг требуется 10 г кальция на голову в сутки. Применяемые в Швеции и Норвегии нормы кальция для беконных свиней при живом весе 25 кг не превышают 8–9 г в сутки на голову.

Нормы кормления свиней, разработанные отечественными учеными (табл. 4), предусматривают потребление кальция в зависимости от возраста, назначения животного, типа кормления, среднесуточного прироста, живой массы и колеблются от 14 до 25 г на голову в сутки, при этом содержание кальция в 1 кг сухого вещества рациона должно соответствовать 7–8 г.

**Таблица 4 – Нормы потребления кальция при выращивании и откорме свиней, г на голову в сутки**

Элемент	Живая масса, кг						
	40	50	60	70	80	90	100–120
	Среднесуточный прирост, г						
Кальций, г	14	16	18	19	21	23	25

Более высокая потребность в кальции на кг живого веса отмечено у птицы. С каждым яйцом курица-несушка выделяет до 2 г кальция, который находится в основном в скорлупе в форме углекислого кальция. Для обеспечения высокой продуктивности птицы содержание кальция должно составлять не менее 30 г/кг сухого вещества корма. Поскольку толщина яичной скорлупы определяется также и генетическими факторами, в некоторых случаях целесообразно увеличивать норму кальция до 32–35 г/кг сухого вещества корма. Потребность в кальции для молодых цыплят и бройлеров удовлетворяется при содержании его 9–12 г/кг сухого вещества кормов [87].

Продолжительный недостаток кальция в рационе проявляется характерными для разных животных и птицы признаками. Молодняк КРС при недостатке кальция заболевает рахитом, что выражается нарушением роста, аппетита, искривлением позвоночника. У взрослых животных от недостатка кальция происходит деминерализация и пористость костей, причем потери кальция не возмещаются. У таких животных наблюдается снижение продуктивности, потребления и переваримости корма. У кур-несушек ухудшается качество скорлупы и инкубационные качества яиц. Кости сильно истончаются, становятся ломкими, наблюдается мышечная слабость и приступы судорог [8].

Избыток кальция в рационе животных не менее вреден, чем его недостаток. Более опасен избыток кальция для птицы и свиней. Возникающие при этом симптомы (снижение продуктивности и нарушение воспроизводительной функции) обусловлены торможением усвоения фосфора, магния, цинка, меди и других элементов организмом животных. Жвачные животные избыток кальция испытывают редко, если в рационе достаточно фосфора [87].

## **1.2. ФОСФОР**

### **1.2.1. Содержание фосфора в почвах**

Единственным источником питания растений фосфором является почва. Фосфор, содержащийся в почвообразующих и подстилающих породах, в процессе биологического круговорота образует вторичные органические и минеральные соединения, которые постоянно находятся в процессе взаимного превращения.



Доля органических фосфатных соединений фосфора в пахотном горизонте дерново-подзолистых почвах колеблется и составляет 16–48 %, в серых лесных почвах и мощных черноземах — до 60 % от валового содержания. Фосфор, связанный с органической частью почвы, непосредственно растениями используется очень слабо. Он является запасным и высвобождается по мере минерализации органического вещества почвы [31].

Минеральные формы почвенного фосфора, которые являются основными источниками питания растений, представлены, в основном, двумя группами солей: фосфатами кальция и магния разной основности и подвижности и фосфатами окислов железа и алюминия, также разной основности и с разным отношением металла к фосфору. Фосфаты кальция и магния преобладают в черноземах, а фосфаты железа и алюминия — в почвах подзолистого типа.

Устойчивость различных соединений фосфора в значительной степени определяется величиной кислотности почвенного раствора. Фосфаты кальция наиболее устойчивы в щелочной или нейтральной почвенной среде и растворимость этих соединений увеличивается при подкислении почвы. Фосфаты окислов железа и алюминия, наоборот, более устойчивы в кислой среде. Кислые фосфаты кальция, железа и алюминия более растворимы, чем их основные формы при всех значениях pH [53].

По степени участия в питании растений минеральные фосфаты подразделяются на три группы:

1. Фосфаты почвенного раствора, полностью доступные растениям.
2. Фосфаты, адсорбированные на поверхности твердых фаз почвы. Эта группа фосфора формирует запас подвижных фосфатов почвы, ее фосфатную емкость.
3. Труднорастворимые фосфаты, заключенные в минеральном скелете почвы первичных и вторичных минералов почвы.

В природных условиях основным источником фосфора для растений являются соли ортофосфорной кислоты. Наиболее доступны ее соли с одновалентными катионами. Фосфаты двухвалентных катионов доступны растениям только в первой и второй степени замещения. Труднодоступными для растений являются основные соли ортофосфор-

ной кислоты. В кислых дерново-подзолистых почвах присутствует высокое количество полуторных окислов, которые образуют с фосфорной кислотой ряд солей, отличающихся по основности и, соответственно, растворимости. В целом почвенные фосфаты малорастворимы и концентрация фосфора в почвенном растворе не превышает 0,5–1 мг/л. Минимальная концентрация фосфора, при которой растения могут его усваивать, составляет 0,01–0,03 мг/л  $P_2O_5$  [73].

При внесении минеральных удобрений в почву они вступают во взаимодействие с различными ее компонентами, в качестве которых выступают гидроксиды и окислы металлов, глинистые минералы, карбонаты кальция и магния, органо-минеральные соединения, но основными первичными продуктами взаимодействия на кислых дерново-подзолистых и серых лесных почвах являются аморфные фосфаты железа и алюминия.

Сорбционная способность твердой фазы почвы по отношению к фосфору зависит от типа почвы, степени дисперсности, концентрации фосфора в почвенном растворе, времени взаимодействия, кислотности почвы, качественного и количественного состава гумуса.

Высвобождение закрепленного почвой фосфора зависит от многих факторов. Одним из важных мероприятий, способствующих повышению подвижности фосфора в почве, является известкование. Изменение кислотности почвы под действием извести с рН 3,0 до 6,0 приводит к снижению способности почвы закреплять фосфор и увеличению его подвижности.

Наибольшее влияние на содержание подвижных форм фосфора оказывает внесение фосфорных удобрений. В опытах на дерново-подзолистой почве ежегодное внесение фосфорных удобрений в дозе 80 кг/га в течение 9 лет повысило содержание подвижного фосфора с 71 до 93 мг/кг почвы. На серой лесной почве фосфорные удобрения в той же дозе обеспечили увеличение содержания подвижного фосфора с 94 до 135 мг/кг почвы [89].

Содержание доступного для растений фосфора в значительной мере определяется местообитанием и типом луга. Наиболее бедны фосфором низинные луга на торфянистых почвах. Промежуточное положе-

ние занимают суходольные и долинные луга. Наиболее обеспечены подвижным фосфором заливные луга в поймах рек [31].

Положительное действие органических удобрений, вносимых вместе с минеральными, на подвижность фосфора в почве выражается в уменьшении сорбции фосфора почвами, а также мобилизации фосфора из труднорастворимых соединений за счет повышения деятельности почвенных микроорганизмов.

Установлению пределов оптимальных величин содержания фосфора в почве, обеспечивающих нормальное развитие растений, посвящены многие работы. В опытах ВНИИ кормов по изучению эффективности фосфорных удобрений на возрастающем фосфатном фоне установлено, что оптимальным содержанием подвижного фосфора для злакового орошаемого многоукосного травостоя на дерново-подзолистой супесчаной почве в слое 0–10 см является 6–7 мг, дерново-подзолистой суглинистой почвы — 7–8 мг, торфяной почвы в слое 0–20 см — 21–25 мг/100 г почвы [41; 68; 84].

В аналогичных условиях в опыте с бобово-злаковым травостоем в течение трех лет изучалась эффективность фосфорных удобрений в дозе  $P_{60}$  на фосфорном фоне с 8,7 до 24,7 мг/100 г почвы. Установлено, что наиболее эффективно бобово-злаковые травы использовали фосфор удобрений при его подвижности в почве 9–10 мг в 100 г. Дальнейшее увеличение подвижности до 24,7 мг/100 г почвы приводило к снижению урожайности и использованию фосфора из удобрений. При этом содержание фосфора в травах повышалось по сравнению с контролем до 0,68–0,78 % и только на низком фосфатном фоне [40].

Длительные стационарные опыты ВИУА на искусственно созданных фосфорных фонах показали, что оптимальным содержанием подвижного фосфора в дерново-подзолистых почвах для большинства культур составляет 10–12 мг/100 г почвы. Дальнейшее повышение содержание подвижного фосфора за счет внесения фосфорных удобрений не оказывало существенного влияния на урожайность и содержание фосфора в кормовых травах [73].

В вегетационном опыте с применением изотопа с  $P^{32}$  проводились исследования по выявлению коэффициента использования фосфора из удобрений и почвы злаковыми многоукосными травами. Результаты

опыта показали, что в первоначальный период вегетации травы в травосмеси преимущественно использовали фосфор из удобрений, который является более доступным для еще слабо развитой корневой системы молодых растений. По мере роста и развития злаковых трав доля фосфора удобрений снизилась с 37,8 до 16,6 %, а доля фосфора почвы увеличилась с 62 до 83,6 %. При этом, независимо от применяемой дозы фосфорных удобрений, до 70–74 % фосфора закрепляется в слое 0–5 см дерново-подзолистой суглинистой почвы, в слое 5–10 см — 14 % и только 4–8 % — в слое 10–15 см. Это указывает на слабую миграцию фосфора по профилю почвы и прочной его адсорбции почвенно-поглощающим комплексом [2].

На других типах почв наиболее эффективно растения использовали фосфорные удобрения при его содержании: в каштановой почве — 15 мг/кг, в черноземе — 32–34 мг/кг, карбонатном черноземе — 38–44 мг/кг почвы.

Погодные условия по-разному влияют на подвижность фосфора, а следовательно, и на эффективность фосфорных удобрений на разных типах почв. В карбонатных почвах с повышением температуры происходит более интенсивное закрепление фосфора до высокоосновных фосфатов кальция. На кислой дерново-подзолистой почве с увеличением температуры снижается подвижность наиболее доступного фосфора из алюмофосфатов, а количество высокоосновных железо- и кальций-фосфатов увеличивается. Уменьшение влажности и увеличение температуры снижает способность чернозема обыкновенного удерживать фосфор в водорастворимой форме [82].

В стационарном многолетнем полевом опыте исследована зависимость между подвижными формами фосфора в дерново-подзолистой почве и погодными характеристиками: средней за декаду температурой и количеством осадков за это время. Установлено, что на всех вариантах опыта между содержанием подвижных форм фосфора и температурой наблюдалась корреляционная связь, изменяющаяся от слабой до тесной. Такая же корреляционная зависимость наблюдалась между подвижностью фосфора в почве и количеством выпавших осадков: в 33 % случаев она характеризовалась как слабая, в 60 % случаев — средняя и лишь 7 % случаев показали тесную корреляционную зависимость. Большое

значение для доступности фосфора растениями имеет время выпадения осадков. В Нечерноземной зоне эффективность фосфорных удобрений возрастает более чем в два раза при выпадении осадков в летние месяцы; для зоны устойчивого увлажнения их эффективность зависит в большей степени от общего количества осадков за год, чем за вегетационный период; для условий степи и лесостепи наибольшее значение имеют осадки в осенний период [73].

Поскольку погодные условия непосредственно не влияют на подвижность фосфора, а лишь создают условия для протекания определенных химических и биологических процессов в почве и могут отличаться от среднестатистических показателей, ожидать из года в год однонаправленного их действия не представляется возможным.

### **1.2.2. Роль фосфора в жизни растений**

Фосфор очень важен для растений. Это определяется тем, что фосфор входит в состав нуклеиновых кислот, нуклеотидов, нуклеопротеидов, витаминов, которые играют в обмене веществ главную роль.

В процессе фотосинтеза энергия солнечного света и энергия, которая выделяется при окислении органических соединений в процессе дыхания, аккумулируется в растениях, в виде энергии фосфатных связей, важнейшей из которых является — аденозинтрифосфорная кислота (АТФ). В дальнейшем энергия фосфорных связей используется для процессов роста и развития растения, поглощения питательных веществ из почвы, для синтеза органических соединений и их перемещения в растениях [75].

В растениях фосфор находится в форме минеральных и органических соединений. Минеральные фосфаты присутствуют в растениях в виде кальциевых, магниевых, калиевых солей ортофосфорной кислоты. Содержание их обычно низкое, но они играют очень важную роль в создании буферной системы клеточного сока и являются резервом для образования органических фосфорсодержащих соединений.

Наиболее важную роль играют органические соединения фосфора, и в первую очередь — нуклеиновые кислоты. Они участвуют в самых важных процессах жизнедеятельности: в системе синтеза белков,

в передаче наследственных свойств и переносе наследственной информации. С белками нуклеиновые кислоты образуют нуклеопротеиды. Они имеют прямое отношение к делению клеток, образованию клеточных и тканевых структур, синтезу ферментов, регенерации, то есть их содержание связано с ростом и развитием растений. Поступающий в начальный период роста фосфор аккумулируется в белках листьев. Молодые быстрорастущие части растений наиболее богаты нуклеопротеидами, поэтому в них и наблюдается более интенсивное образование протоплазмы и ядер, основу которых составляют белковые структуры.

Важную биологическую роль играют фосфатиды. Это жироподобные вещества, образующие белково-липидные молекулы. Они находятся в каждой растительной клетке, но в очень малом количестве. Служат составными частями протоплазмы, мембраны клетки, митохондрий, хлоропластов и способствуют проницаемости клеток.

В процессах фотосинтеза, дыхания и взаимных превращениях углеводов большую роль играют сахарофосфаты. Содержание их в растениях зависит от возраста растений, условий питания и составляет от 0,1 до 1,0 % веса сухого вещества.

Наибольшее количество фосфора в растениях содержится в форме фитина. Это органическая кислоторастворимая резервная форма фосфора. В листьях его содержание не превышает 2 %. Наибольшее его количество (до 85 %) находится в семенах, при прорастании которых фосфор используется молодыми растениями [43].

Одной из особенностей в питании растений фосфором является неравномерность его распределения между органами и тканями. Поступающий из почвы фосфор в первую очередь направляется в растущие части растений — молодые листья. В фазу созревания репродуктивных органов фосфор перемещается в них из вегетативной части растений, создавая запас, необходимый при прорастании семян.

Растения наиболее интенсивно используют фосфор в начальные стадии роста, так как он необходим для роста корневой системы. Недостаток фосфора в этот период отрицательно влияет на дальнейшее их развитие. Применение даже повышенных доз фосфора в последующие фазы, как правило, не дает положительных результатов.

### **1.2.3. Содержание фосфора в основных видах кормов**

Содержание фосфора в растениях составляет в среднем 0,5 % сухого вещества, изменяясь от 0,1 до 1,5 %, и зависит от биологических особенностей культур, возраста растений и их органов, условий фосфорного питания.

Основным источником фосфора для животных являются корма растительного происхождения. В порядке возрастания по содержанию фосфора их можно расположить в следующей последовательности [82]: сено посевное злаковое — 0,18 %; сенаж, силос, солома — 0,20–0,25 %; травы естественных угодий, сено посевное бобовое — 0,25–0,35 %; травяная мука, гранулы — 0,25–0,35 %; корнеплоды, зерно — 0,35–0,60 %; жмых, шроты — 0,65–1,05 %; молоко сухое, цельное, обрат сухой — 0,9–1,05 %; мука мясокостная и костная — 8,2–11,4 % в сухом веществе (приложение 1).

Существует достоверная связь между содержанием фосфора в кормах и продуктивностью животных. При этом введение в рацион скота кормовых фосфатов не может полностью компенсировать дефицит фосфора, который встречается часто и повсеместно. Он должен содержаться в достатке в натуральных кормах и, соответственно, в почве под посевами кормовых культур.

Оптимальное содержание фосфора в кормах — 0,35–0,55 % в сухом веществе [23; 24].

### **1.2.4. Значение фосфора для животных**

Фосфор является одним из основных структурных элементов в организме животных. Важнейшие функции организма — окостенение, мышечное сокращение, выделение продуктов обмена — неразрывно связаны с присутствием фосфора. Синтетические процессы, связанные с формированием скелета, увеличением мышечной ткани, синтезом составных частей молока, образованием яиц, ростом шерсти, осуществляются только в присутствии соединений фосфорной кислоты. По-видимому, фосфор — единственный минеральный элемент, влияющий на качество мяса.

Фосфор принимает участие в обмене углеводов, при этом его роль заключается в усилении всасывания глюкозы в кишечнике.

Фосфор имеет и ряд других физиологических функций. Он входит в структуру нуклеиновых кислот, которые служат носителями генетической информации, регулируют биосинтез белка и иммунитет.

Фосфор участвует и в жировом обмене. Благодаря фосфорилированию осуществляется кишечная абсорбция жирных кислот, которые соединяясь с фосфорной кислотой и холином, образуют лецитины. Эта фаза является промежуточной при образовании жира из углеводов у откармливаемых и при образовании жира молока у лактирующих животных [11; 59].

При обмене энергии в организме животных фосфорная кислота присоединяется к органическому веществу макроэргическими связями, энергия которых в несколько раз превышает энергию фосфорных связей. Синтез и распад этих связей, среди которых центральное место занимает АТФ, делает фосфор аккумулятором и донором энергии. Важность аккумуляции энергии в химических связях очень велика, иначе можно ожидать при окислении пищи в организме животных выделение очень большого количества тепла, которое, казалось бы, должно разрушать клетки. Исключительную роль играет в мышечной деятельности, в процессе которой химическая энергия превращается в энергию механическую [103].

Фосфор поступает в организм животных как в виде одно-, двух-, тризамещенных неорганических фосфатов, так и в виде органических соединений — фитатов, фосфолипидов, фосфопротеидов. В среднем 83 % поступающего фосфора концентрируется в скелете, остальной фосфор (15 %) в разных количествах входит в состав мягких тканей и жидкостей организма животных и находится, в основном, в органической форме.

Многочисленными исследователями установлено, что потребность крупного рогатого скота в фосфоре зависит от живой массы животного, уровня продуктивности, физиологического состояния и условий содержания.

Нормы кормления крупного рогатого скота фосфором, разработанные коллективом ученых ВИЖ, показывают, что на величину потребления фосфора большее влияние оказывает продуктивность животных, чем живой вес (табл. 5).



**Таблица 5 – Нормы кормления фосфора полновозрастными дойными коровами, на голову/сутки**

Живой вес, кг	Суточный удой молока жирностью 3,8–4,0 %, кг												
	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32
400	36	42	48	54	60	66	72	78	84	90	96	—	—
500	39	45	51	57	63	69	75	81	87	93	99	—	—
600	—	—	54	60	66	72	78	84	90	96	102	108	114
700	—	—	57	63	69	75	81	87	93	99	105	111	117

При установлении норм кормления фосфором исходили из того, что у КРС для синтеза молока требуется в три раза больше фосфора, чем его содержится в молоке, сверх потребности на поддержание жизни животного. По данным М. Ф. Томме, из 1 кг молока выделяется примерно 1 г фосфора, поэтому принято, что на каждый килограмм молока корова должна получать в корме от 3,2 до 3,5 г фосфора.

Несколько ниже рекомендованы нормы фосфора для крупного рогатого скота в других странах (табл. 6). Эти различия более заметны при высокой продуктивности.

**Таблица 6 – Потребность молочных коров в фосфоре по нормам разных стран, г на 500 кг живого веса**

Страна	Суточный удой, кг молока 4%-ной жирности					Фосфора на 1 л молока, г
	5	10	15	20	25	
Россия	27,5	45,0	60,0	75,0	92,5	3,5
Швеция	34,0	43,0	52,0	61,0	70,0	1,8
Германия	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	2,0
Англия	20,5	29,5	38,7	47,8	56,0	1,7
Дания	26,0	37,0	48,0	59,0	70,0	2,2
США, Канада	16,7	24,0	32,1	39,9	47,6	~ 1,5
Франция	28,0	42,0	55,5	69,0	82,5	2,7

Потребность в фосфоре других видов животных и птицы определяется, в первую очередь, видом животного, его физиологическим состоянием, продуктивностью, назначением, весом и другими признаками. Для свиней с живым весом 80 кг и более потребность в фосфоре составляет 3,5 г, при живом весе 40 кг — 5 г, курам–несушкам — 7 г; овцам требуется 2,6–6,8 г на килограмм сухого вещества рациона [59].

Фосфор, также как и кальций, в организме животных входит в состав костей и зубов и его недостаток в рационе молодняка КРС может

вызвать заболевание животных низкофосфорной формой рахита. При этом наблюдается прекращение роста, нарушение минерализации костей, большой отход молодняка. У взрослых животных гипофосфоз проявляется изменением в костях типа остеомаляции. Наблюдается деминерализация зубов, поедание животными несъедобных материалов (тряпки, щепки). Такое поведение животных может наблюдаться при длительной пастьбе скота на пастбище, если содержание фосфора в траве не превышает 0,15–0,17 % в сухом веществе. Недостаток фосфора чаще наблюдается у крупного рогатого скота, чем у овец, так как овцы имеют привычку выборочного поедания трав на пастбище и предпочитают молодые растущие части растений, которые более богаты фосфором [87].

Признаки недостатка фосфора в организме животного могут наблюдаться и при высоком содержании в рационе кальция. Поэтому при составлении кормовых рационов следует учитывать соотношение P : Ca, которое в среднем равно 1,5 : 2,0 соответственно, а в крови коров содержание фосфора в норме — 1,45–2,10 ммоль/л, а кальция — 2,5–3, ммоль/л.

Избыток фосфора в рационе молодняка, как и недостаток кальция, может быть причиной рахита с симптомами, аналогичными при недостаточности кальция. У взрослых животных избыток фосфора возможен лишь при неумеренном применении минеральных фосфатов.

## **1.3. КАЛИЙ**

### **1.3.1. Содержание калия в почвах**

В разных типах почв количество калия колеблется от 0,5 до 3 % и зависит от гранулометрического и минералогического состава почв. Все почвы, за исключением торфяных и легких песчаных, характеризуются высоким валовым содержанием калия — 1,5–2,5 % или 35–75 т/га пахотного слоя. Минимальное содержание калия характерно для торфяных почв — 0,05 % [31].

Соединения калия по степени подвижности и доступности растениям можно подразделить на следующие группы.

1. Калий, входящий в состав кристаллической решетки алюмосиликатов, слюд, пироксенов для растений малодоступен, но в процессе выветривания минералов, под действием воды и растворенных в ней кислот, температуры среды, деятельности почвенных микроорганизмов происходит постепенное разложение этих минералов до растворимых солей калия. В этой форме содержится до 90 % калия от общего его содержания в почве.

2. Необменный калий. Эта форма калия малодоступна для растений, потому что он зафиксирован в межпакетных пространствах трехслойных глинистых минералов и составляет до 9 % общего содержания.

3. Калий обменный, поглощенный почвенными коллоидами. Может переходить в почвенный раствор при обменных реакциях и поэтому является основным источником питания растений. Содержание его в почве составляет 1,5–3,0 % от общего содержания. Содержание обменного калия является показателем обеспеченности почвы усвояемым калием. Типичные черноземы и сероземы выше обеспечены калием, чем дерново-подзолистые почвы, особенно песчаные и супесчаные.

4. Водорастворимый калий в почве представлен растворимыми солями минеральных и органических кислот, которые непосредственно усваиваются растениями. Содержание его в почве составляет 10–20 % от обменного калия. Между водорастворимым и обменным калием в почве существует динамическое равновесие. Используемая растениями водорастворимая форма калия пополняется за счет обменного калия.

5. Органический калий — это калий, который находится в составе пожнивных, корневых остатков и плазмы микроорганизмов. После их минерализации становится доступным для растений. Его содержание минимально — 0,05 % от общего содержания [53].

Из природных факторов на подвижность калия в почве наибольшее влияние оказывают влажность и температура почвы. Во влажной почве происходит более интенсивное поглощение калия корнями растений, в сухой почве усиливается фиксация калия.

Оптимизация калийного питания растений достигается внесением органических, минеральных удобрений и химическими мелиорациями, направленными на увеличение емкости катионного обмена.

Высокая подвижность, взаимосвязанность форм калия в почве определяет неоднозначный характер поведения его при известковании почвы. В исследованиях на дерново-подзолистой супесчаной почве при изменении  $pH_{(KCl)}$  под действием извести с 4,8 до 6,3 наблюдалось увеличение содержания водорастворимого, подвижного калия, незначительно обменного, а содержание необменного калия оставалось без изменения. Дальнейшее снижение кислотности свыше  $pH_{(KCl)}$  6,5 приводило к уменьшению содержания обменной и необменной форм калия [76; 39].

Положительное влияние на калийный режим почвы оказывают калийные удобрения. Применение их способствует увеличению содержания в почве доступного для растений водорастворимого и обменного калия. Наблюдается при этом и увеличение содержания недоступной для растений необменной формы калия, причем, чем выше доза калийных удобрений, тем больше калия переходит в необменную форму, а также перемещается в нижележащие горизонты [35; 38; 67; 69].

Градуация обеспеченности почв доступными формами калия приведена в приложении 3.

### **1.3.2. Роль калия в жизни растений**

Калий относится к главным элементам питания для растений, хотя он не входит в состав органических соединений и находится в растениях только в ионной форме в клеточном соке (80 %), а остальные 20 % обменно адсорбируются коллоидами цитоплазмы.

Однако он играет важнейшую физиологическую роль в белковом и углеводном обмене растений. При питании аммонийным азотом калий активизирует работу ферментов, участвующих в синтезе белков из аминокислот, одновременно снижая в растениях содержание низкомолекулярных органических соединений азота. Накопление аммиака в растениях так велико при недостатке калия, что обнаруживается токсический эффект, а в некоторых случаях и гибель растений от аммиачного отравления [43].

При углеводном обмене в растениях влияние калия положительно сказывается уже при образовании углеводов при фотосинтезе, а также в процессах преобразования и передвижения углеводов в растениях,

что, вероятно, связано с влиянием калия на активность ферментов амилазы и инвертазы. При недостатке калия в растениях деятельность этих ферментов резко снижается.

Калий участвует в регулировании физико-химического состояния коллоидов протоплазмы, повышая ее гидрофильность, тургор, осмотическое давление и водоудерживающую способность растений.

### **1.3.3. Содержание калия в основных видах кормов**

Для калия в растениях характерно его многократное использование. Он легко перемещается из старых тканей растений, где был использован, в молодые. Между стеблями и листьями он распространяется почти равномерно, но в семенах его значительно меньше, чем в вегетативных частях растений.

Среднее содержание калия в растениях составляет около 1,0 % сухого вещества, варьируя от 0,3 до 2,5 % в зависимости от содержания подвижных форм, доз минеральных удобрений и извести, ботанического состава и стадии вегетации.

При высокой доступности калия в почве или применения высоких доз калийных удобрений растения способны накапливать высокие концентрации (до 6 %) и аккумулировать калий в тканях и при этом признаки токсичности у растений не проявлялись.

Как отмечалось выше, при известковании кислой дерново-подзолистой почвы происходит усиление мобилизации калия из труднорастворимых минералов и вытеснения его в раствор, однако вследствие антагонизма между  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{K}^-$ , содержание его в растениях не увеличивается, а иногда, при высоких дозах извести, происходит снижение его концентрации.

Некоторые исследователи отмечали сезонную динамику поступления калия в растения, которая выражалась в уменьшении его концентрации от цикла к циклу стравливания. Вероятно, это связано с аналогичной динамикой калия в почве, что подтверждают данные опытов ВИУА [35].

Содержание калия в растительных кормах в определенной мере зависит от ботанического состава травосмеси, видовых особенностей растений, места их произрастания. В естественных лугах формирование

растительного сообщества определяется, в основном, типом почвы и межвидовой биологической конкуренцией. На окультуренных лугах и пастбищах, в которых состав травостоев представлен в основном бобовыми и злаковыми многолетними травами, его можно изменять, применяя различные агротехнические приемы. Соответственно изменяется и вынос калия с урожаем [38; 63].

В естественных условиях калием обеспечены в достаточной степени все злаковые и бобовые травы. Содержание калия в них находится на уровне 1,0–1,65 % в сухом веществе. Сеяные травы способны накапливать калий до 2,0 %. Среди бобовых трав наибольшее количество калия отмечено в клевере красном — 2,36 % и бобах кормовых — 2,58 % [36].

Зерновые злаковые культуры больше накапливают калий в стебле (соломе). В зерне его содержание в 1,5–2 раза ниже: кукуруза — 0,44 %, просо — 0,43 %, овес — 0,62 %, пшеница озимая — 0,25 %. Очень высоким содержанием калия характеризуется картофель — 6,77 %. Остальные корнеплоды и капуста содержат калий на уровне 1,8–3,2 %. Хорошим источником калия являются травяная мука, гранулы из злаково-бобовых трав — 2,33 %, шроты — 1,5–1,8 %, жмыхи — 1,2–1,8 % в сухом веществе (приложение 1).

#### **1.3.4. Значение калия для животных**

Калий является незаменимым элементом в жизни животных. Благодаря своей электронной структуре калий является самым подвижным элементом в природе.

В организме животных калий до 98 % сконцентрирован в клетках, в которых принимает участие в поддержании кислотно-щелочного равновесия и осмотического давления, а также метаболических процессов, протекающих в клетке. В протоплазме клеток калий находится в форме бикарбоната, фосфата и хлорида. Основным депо калия в организме животного служит мышечная ткань. В клетках скелетной мышцы содержится около 1,8 г, в свежей ткани мышц — 3,5–4 г, в мозгу — 2,5–3 г калия на 100 г сухого вещества. В крови калий находится, преимущественно, в эритроцитах, в пределах 40–50 м-экв/л, что составляет приблизительно 1600 мг/л.

Особым местом нахождения калия являются мышцы сердца, в ко-

торых концентрация калия, по сравнению со скелетными мышцами, всегда остается постоянной.

Совместно с ионами  $\text{Na}^+$  ионы  $\text{K}^+$  участвуют в создании потенциала «покоя» и возникновение «потенциала действия» в нервных и мышечных образованиях. Процесс возбуждения нерва сопровождается внезапным проникновением в клетку ионов  $\text{Na}$ , которые вытесняют ионы калия, что приводит к изменению электрического потенциала в клетке.

Калий участвует в углеводном обмене через активацию АТФ-азы, оказывает специфическое действие на активность многих ферментов, способствуя, таким образом, улучшению переваримости и усвоению питательных веществ.

Потребность в калии установлена для многих видов животных и зависит, в первую очередь, от живой массы, суточного удоя, физиологического состояния и возраста животного (табл. 7).

**Таблица 7 – Нормы калия (г/гол сутки) для полновозрастных дойных коров в зависимости от живой массы и суточного удоя**

Живой вес, кг	Суточный удой молока жирностью 3,8–4,0 %, кг										
	8	12	16	18	20	22	24	26	28	30	32
400	60	74	88	95	102	109	116	123	130	—	—
500	68	82	96	103	110	117	124	131	138	—	152
600	—	90	104	—	118	125	132	139	146	153	160

Потребность молодняка крупного рогатого скота удовлетворяется при получении 6,8–9,8 г/кг сухого рациона калия в сутки в зависимости от возраста и среднесуточного прироста. Приблизительно такое же количество калия требуется для оптимального прироста растущим свиньям [23; 24].

Дефицит калия в рационах сельскохозяйственных животных, особенно жвачных, практически не наблюдается. Обычно корма содержат калия значительно больше нормы потребления [52].

Недостаток или избыток калия может возникнуть при скармливании животным высококонцентрированных или только грубых кормов, при удобрении пастбищ навозной жижой, при скармливании в экспериментальных условиях синтетических и полусинтетических рационов

с дефицитом калия. В этих случаях характерные признаки недостаточности калия проявляются уже через несколько дней — это ухудшение аппетита, взъерошенность волосяного покрова, атония кишечника. У взрослых дойных коров падает продуктивность. При умеренном повышении содержания калия в рационе увеличивается потребление животными воды и выделение мочи без признаков влияния на здоровье и продуктивность. Избыточное потребление калия моногастричными животными может нарушить воспроизводительную функцию. Токсичен избыток калия, в первую очередь для телят. При скармливании таких рационов у телят наблюдается слабость мускулатуры, нарушение кровообращения и отек конечностей [30].

Поступление в организм животных избыточного количества калия рассматривается как одна из причин пастбищной тетании.

## **1.4. МАГНИЙ**

### **1.4.1. Содержание магния в почвах**

Магний широко распространен в природе. Среднее валовое содержание магния в подзолистых почвах составляет 0,5 %, серых лесных — 0,7 %, черноземах — 1,0 %, сероземах — 1,5 % [53].

В пределах каждого типа почвы содержание магния в них существенно различается и связано это с минералогическим составом материнской породы. Почвы, сформированные на породах, где преобладающим минералом является каолинит, бедны магнием, а если наибольшее распространение имеет монтмориллонит — богаты.

Валовой магний включает четыре формы: минеральный, обменный, органической части почвы, водорастворимый.

Магний минеральный представлен в почве различными минералами. Он входит в состав кристаллической решетки первичных минералов. Магний, входящий в состав силикатов и алюмосиликатов, прочно связан, и растениями практически не используется. Другие магниесодержащие минералы (магнезий, доломит, сульфит) хорошо растворимы, легко подвергаются физическому и химическому воздействию. Сульфат магния обладает высокой растворимостью (33,7 г в /100 мл воды) и почти не встречается в почве.



Магний органической части почвы содержится в живой фазе почвы и неразложившихся остатках растений. Магний из этих остатков может частично извлекаться водой и переходить в поглощенное состояние. Другая часть остатков находится в виде органических соединений (хлорофилла, фитина, пектина), которые после разложения микроорганизмами будут переходить в почвенный раствор и поглощенное состояние.

В среднем в почву ежегодно поступает около 8 т/га сухого вещества в виде корней и растительных остатков, что при содержании в них 0,2 % магния будет составлять около 15 кг.

Водорастворимый магний — магний, растворенный в почвенной влаге. В зонах достаточного увлажнения его концентрация низкая. Высокое содержание магния в почвах наблюдается в зоне засушливого климата при подъеме грунтовых вод к поверхности почвы. Магниево-соли могут отлагаться на почвенных частицах в виде твердых серых налетов. Магний почвенного раствора находится в равновесном состоянии с обменнопоглощенным магнием и пополняется за счет него при поглощении корнями магния из почвенного раствора [53].

В почвенном питании растений большую роль играет обменный магний. В почвенно-поглощающем комплексе до 25 % обменных оснований представлены ионами магния. Избыток этого элемента для растений создается в том случае, если на обменную форму приходится свыше 50 % емкости катионного обмена, а недостаток — менее 10 %.

Содержание в почве доступного растениям магния представляет соотношение между потерями от вымывания и выноса урожаями культур и поступлением в результате освобождения из необменных форм и внесением минеральных удобрений.

Содержание магния в почве зависит от ее механического состава, кислотности и влажности среды. Песчаные и супесчаные почвы, как правило, бедны магнием. Критическое содержание магния в них составляет 7–8 мг/100 г почвы. Кислые и сильнокислые дерново-подзолистые почвы характеризуются процессом вымывания магния, требуют более частого внесения магниевых удобрений. Почвы с реакцией почвенной среды близкой к нейтральной, такие как черноземы, темные лесные, характеризуются слабым вымыванием магния. Содержание магния в та-

ких почвах повышено, и внесение магниевых удобрений рекомендовано под культуры, особо требовательные к магнию.

При достаточном увлажнении почвы магний легко мигрирует в нижние горизонты почвы, создавая дефицит в зоне расположения основной массы корней. По выносу из верхних горизонтов почвы магний стоит на первом месте среди химических элементов, уступая лишь, в некоторых случаях, железу [91].

Почвы зон с недостаточным количеством осадков характеризуются высоким содержанием магния и низкой его подвижностью по почвенному профилю.

#### **1.4.2. Роль магния в жизни растений**

Физиологическая роль магния в растениях велика и многообразна. Магний содержится в составе молекулы хлорофилла и участвует в процессе фотосинтеза. В хлорофилле сосредоточено до 10 % магния, усвояемого растениями. Наряду с этим, магний в растениях выполняет и другие важные функции:

- участвует в процессе дыхания;
- играет важную роль в синтезе белков;
- увеличивает образование углеводов в растениях;
- усиливает мобильность фосфатов в почве и поступление их в растения;
- активизирует ферментные системы;
- оказывает существенное влияние на окислительно-восстановительные процессы, протекающие в растениях;
- способствует стабилизации коллоидных систем;
- повышает тургор клеток;
- является катализатором усвоения фосфора и кальция растениями, обеспечивая этим приток питательных веществ ко всем органам.

С магнием связано также образование в листьях таких пигментов, как каротин и ксантофилл. Почти 80 % магния в растениях находится в минеральной форме в виде иона [75].

Магний в растениях, как и калий, имеет свойство перемещаться из одних органов растений в другие. Поглощенный растениями магний

сначала закрепляется в нижних молодых листьях и побегах. По мере их старения он перемещается из старых листьев и побегов в более молодые быстрорастущие части растений и остается в них до окончания цветения. В этот период отмечается наибольшее содержание магния в вегетативных частях растений. После цветения в растениях резко снижается количество хлорофилла и происходит отток магния из листьев и стеблей в семена, где магний принимает участие в образовании запасных веществ фитина и фосфата магния.

При недостатке магния в растениях тормозится процесс синтеза хлорофилла. Основным внешним признаком его недостатка — проявление межжилкового хлороза листьев. При дефиците магния в почвенном растворе в первую очередь угнетается корневая система. Рост корней реагирует на этот фактор уже на третий день. На росте и развитии листового аппарата недостаток магния растения начинают ощущать через 15 дней. Проявляется он сначала на нижних старых листьях в виде коричневых пятен.

При недостаточном содержании магния в тканях (0,05–0,1 г/кг) растения становятся высокочувствительны к солнечным лучам. Объясняется это тем, что не востребуемые в процессе фотосинтеза электроны создают «свободные радикалы», которые повреждают клеточные ткани.

Признаки низкого содержания магния проявляются у разных видов растений одновременно. На одном и том же поле с дефицитом магния своеобразная окраска листьев ржи, указывающая на ее поражение, проявляется на 18–20-й день после всходов, а у картофеля — на 30–35-й день, перед бутонизацией.

Недостаточное поступление магния в растения (менее 0,5–0,8 г/кг) может спровоцировать внесение азотных удобрений в аммиачной форме, а в нитратной, наоборот, усиливает его поступление в растения.

Отрицательное влияние на поступление магния в растения может также оказать и применение высоких доз калийных удобрений. Однако явные признаки недостатка магния в растениях наблюдаются в том случае, когда в почве содержание обменного магния не превышает 60 мг/кг почвы. Недостаток магния в растениях легко устраняется своевременной их подкормкой магниевым удобрением, но наибольший эффект от этого приема наблюдается при внесении удобрений во влажную почву.

### 1.4.3. Содержание магния в основных видах кормов

Основным источником растительных кормов для животных являются травы и сено естественных угодий, посевных сенокосов и пастбищ.

Содержание магния в кормах зависит от вида растений, их возраста и типа почвы. Молодые растения богаче магнием, чем более старые. Отдельные виды растений значительно различаются по содержанию магния. Так, ежа сборная, райграс пастбищный богаты магнием, в то время как лисохвост исключительно беден этим элементом. Верховые злаки беднее магнием по сравнению с низовыми [36].

Значительное влияние на содержание магния в кормовых растениях оказывает обеспеченность почв влагой. В более сырые годы содержание магния в растениях ниже, чем в сухие.

С учетом видовых особенностей и факторов, влияющих на содержание магния, травы посевных злаков, сено естественных угодий и посевных злаков имеют низкое содержание магния. Его концентрация в этих кормах находится на уровне 0,02–0,16 % в сухом веществе. Невысоким содержанием магния (0,15–0,20 %) характеризуются и другие растительные корма — сенаж, силос, корнеплоды, зерно (приложение 1).

Более обеспечены магнием все виды кормов, приготовленные из бобовых трав — 0,25–0,39 %.

Богаты по содержанию магния жмыхи и шроты. Экстракционные шроты превосходят исходный продукт. Так, если в семенах подсолнечника содержание магния составляет 0,18 % сухого вещества, то после переработки в шроты и жмыхи концентрация магния увеличивается до 0,50–0,55 сухого вещества. Аналогичная закономерность наблюдается и при производстве шротов из сои — 0,22 и 0,55 % соответственно.

Из продуктов убоя животных высоким содержанием магния характеризуется костная мука — 0,60 % в сухом веществе.

Дефицит магния в основных видах кормов может быть вызван и сезонной динамикой его потребления растениями. Это выражается в том, что все злаковые и бобовые кормовые растения имеют тенденцию к снижению его потребления от начала к концу вегетации, что, вероятно, связано с ослаблением интенсивности фотосинтеза. Исключение со-

ставляет клевер красный, который имеет два периода повышенного потребления магния — в начале и конце вегетации (Хенниг А.) [87].

#### 1.4.4. Значение магния для животных

Магний, так же как и калий, находится внутри клетки и является основным катионом. Отношение внутриклеточного магния к внеклеточному составляет 10 : 1. В клетках ионы магния ( $Mg^{++}$ ) образуют комплексы с белками и участвуют в обмене нуклеиновых кислот и нуклеотидов, активизируя ДНК-полимеразу, дезоксирибонуклеазу и ряд других ферментов нуклеинового обмена.

В организме животных магний тесно связан с кальцием и фосфором и выполняет самые разнообразные функции. Он участвует в создании кислотно-щелочного равновесия и осмотического давления в жидкостях и тканях, обеспечивает функциональную способность нервно-мышечного аппарата, активируя гидролиз ацетилхолина через холинэстеразу. Возбудимость нервных окончаний при этом тормозится, мышцы расслабляются. Магний необходим также для нормальной деятельности рубцовой микрофлоры у жвачных животных, являясь, по видимому, активатором ее ферментов [14; 52].

В организме взрослого животного содержится 0,10–0,13 % магния в расчете на сухую ткань. Из этого количества 65–68 % магния находится в скелете и зубах, остальное — в клетках мягких тканей.

Потребность животных в магнии невелика. Дневная норма магния для крупного рогатого скота зависит от веса животного, среднесуточного удоя. Дойной корове массой 500 кг при удое 28–30 кг достаточно в сутки 30–35 г магния, таблица 8 (Георгиевский В. И. и др.).

**Таблица 8 – Нормы магния для дойных коров массой 500 кг в зависимости от удоя, г на голову в сутки**

Показатель	Суточный удой молока при жирности 3,8–4,0 %									
	8	12	16	18	20	22	24	26	28	30
Магний, г	20	22	25	26	27	28	29	31	32	34

При составлении полнорационной кормовой смеси по содержанию магния для растущих овец учитывается масса тела и привес животного в сутки, таблица 9 (Фисинин В. И. и др.).

**Таблица 9 – Нормы магния для растущих овец, г/сутки**

Привес, г/сутки	Масса тела, кг					
	10	20	30	40	50	60
50	0,25	0,70	1,05	1,40	1,70	2,00
100	0,30	0,80	1,10	1,45	1,80	2,10
200	0,40	0,95	1,25	1,60	1,90	2,25

Свиньи имеют ряд биологических особенностей, отличающих их от других видов животных — это высокая репродуктивная способность. Для полной реализации этих полезных признаков свиньи нуждаются в хорошо сбалансированном питании по минеральным элементам. Что касается магния то, на основании немногочисленных экспериментальных данных, принято считать его оптимальной концентрацией в рационе 0,05 % по всем возрастным группам [87].

На потребность животных в магнии оказывают влияние кальций и калий. При потреблении кормов с высоким содержанием кальция одновременно возрастает потребность и в магнии. Поскольку запасы магния в организме животных невелики, и он не может быстро высвободиться из костей, возникает дефицит магния, что приводит к заболеванию животных тетанией.

Избыток в рационе калия нарушает обмен в организме животных магния. Это приводит к дисбалансу макроэлементов, что также является одной из причин заболевания животных тетанией.

Проявляется эта болезнь у жвачных животных весной, когда их переводят на молодые сочные травы, из которых магний, в некоторых случаях, усваивается животными не более 20 %.

## **1.5. СЕРА**

### **1.5.1. Содержание серы в почвах**

Сера — широко распространенный в природе элемент. Основным источником серы в почвах являются почвообразующие породы в форме пирита, марказита, сульфатов. Среднее содержание серы в почве со-

ставляет около 0,4 %. Верхние горизонты почвы богаче серой, так как она входит в состав перегнойных кислот.

В почве сера до 90 % находится в органической форме. В этой форме сера совершает длительный путь в цикле почвообразования и становится доступной растениям после разложения органического вещества и образования минеральных соединений. Этот процесс принято называть сульфификацией. Он имеет сезонный характер — с максимумом летом и затуханием к осени. Такой же сезонный характер наблюдается и в процессе высвобождения серы из органических остатков и гумуса [31].

Другим источником поступления серы в почву, находящуюся в обороте, являются органические и минеральные удобрения. Так, с одной тонной органических удобрений в почву вносится 0,5 кг серы, с тонной сульфата аммония — 240 кг, сульфата калия — 180 кг, суперфосфата — 130 кг.

Важным источником обогащения почвы серой является сера, содержащаяся в атмосфере. Основная ее часть непосредственно адсорбируется почвой в виде диоксида серы, а незначительное количество, около 12 кг/га, поступает с атмосферными осадками, причем основная роль принадлежит осадкам в виде снега.

Половина серы, попадающей в атмосферу (около 45 кг/га), имеет антропогенное происхождение и находится в виде сернистого газа ( $\text{SO}_2$ ), который вдвое тяжелее воздуха и, осаждаясь, концентрируется в районах размещения промышленных предприятий. Критическим для большинства сельскохозяйственных культур является содержание этого газа в атмосфере в пределах 0,2–0,4 мг/м<sup>3</sup>.

В почве принято считать следующие формы серы: валовая, минеральная, резервная, подвижная легкодоступная [53].

Валовое содержание серы в разных почвах колеблется от 20 мг до 35 г на 1 кг почвы.

Минеральная форма серы в почве составляет до 20 %. Она представлена сульфатами и сульфидами кальция, магния и одновалентных катионов. Запасы минеральной серы в почве разные. Она составляет от 100 кг/га в малогумусовых дерново-подзолистых песчаных почвах до 500 кг/га в торфяниках и черноземах.

Резервная сера представляет разницу между валовой и минеральной серой. В почве она представлена органическими формами. Ее накопление в почве связано с жизнедеятельностью растений и разных групп почвенных микроорганизмов (анаэробных, аэробных, хематрофных) и бактерий. В анаэробных условиях конечным продуктом минерализации органических соединений серы является сероводород. Если анаэробные условия сменяются аэробными, сероводород в почве окисляется микроорганизмами до  $\text{SO}_4^{2-}$ , который является основным источником для питания растений.

Подвижная легкодоступная для растений сера находится в форме сульфатов одновалентных катионов. Ее концентрация в верхнем горизонте почвы колеблется в пределах 0,5–20 мг S– $\text{SO}_4^{2-}$  на литр почвенного раствора.

Сульфатная сера в почве достаточно мобильна, поэтому может поступать в растения с грунтовыми водами и также легко перемещаться по профилю вниз. Потери серы, в зависимости от почвенно-климатических условий, растительного покрова, норм и форм удобрений, могут достигать до 80 кг/га или 50 % от ее поступления с минеральными удобрениями и атмосферными осадками.

### **1.5.2. Роль серы в жизни растений**

Сера — один из самых важных элементов минерального питания растений, без которого их жизнь невозможна. По физико-биохимическому значению сера стоит в одном ряду с азотом, фосфором, калием и другими важнейшими элементами. Как и азот, сера входит в состав всех белков растений, являясь незаменимым элементом для ряда аминокислот.

Сера играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах, активировании ферментов, синтезе белков и хлорофилла. Функция серы в белках заключается в том, что SH-группы участвуют в образовании ковалентных, водородных связей, поддерживающих структуру белковых молекул.

Велика роль серы в составе кофермента А (CoA-SH), SH-группа которого участвует в образовании высокоэнергетической тиоэфирной связи с ацетилкоферментом А. Ацетил-CoA принимает участие в мето-



близиме жирных кислот, аминокислот, углеводов и веществ вторичного порядка.

В растениях сера поступает с помощью белков — переносчиков сульфат-ионов. Поглощенная корнями сера восстанавливается и включается вначале в процесс образования высокоэнергетического материала — аденазинфосфосульфата, необходимого для синтеза различных серосодержащих органических соединений. Первичным звеном синтеза является цистеин, из которого в дальнейшем в растениях образуются цистин, метионин, другие аминокислоты и вещества вторичного порядка [51].

В незначительном количестве сера присутствует в растениях и в минеральной форме, как правило, в виде сернокислого кальция, который является ее запасным резервом.

Поступившая в растения сера транспортируется по флоэме к местам активного синтеза белка — верхушкам стеблей, корням, плодам, семенам, зерновкам — и в дальнейшем становится малоподвижной, то есть реутилизация ее из старых листьев в молодые очень незначительна.

Потребность в сере сильно различается у разных сельскохозяйственных культур. В зависимости от потребности в сере растения можно подразделить на три группы: наиболее требовательны — рапс, горчица, капустные; средне требовательны — клевер, горох, соя, люцерна; мало чувствительны к недостатку серы — зерновые, травы, картофель. Соответственно и вынос урожаем этих культур сильно различается. Так, если вынос серы семенами рапса при среднем урожае 25 кг/га достигает 80 кг/га, то вынос серы из почвы зерновыми не превышает 25 кг/га [44].

Динамика потребления серы растениями в течение вегетационного периода определяется видовыми особенностями и фазами развития растений. Максимальное потребление серы рапсом приходится на период между фазой вегетации и семяобразованием, в то время как накопление серы кукурузой происходит равномерно в течение всего периода вегетации. Некоторые злаковые, как пшеница, не только малотребовательны к сере, но и в период между цветением и созреванием могут потерять до 50 % серы. Потери обусловлены, в основном, вымыванием ее

атмосферными осадками из зерновки, где накапливается ее основное количество.

На потребление растениями серы большое влияние оказывает применение минеральных удобрений, особенно азотных. Так, в опыте с озимым рапсом (Дитер Шпаарт) получено, что с увеличением дозы азотных удобрений до 200 кг/га потребность в сере пропорционально возрастала до 70 кг/га.

Это также подтверждает, что между питанием растений азотом и серой существует тесная взаимосвязь, и недостаток одного из них может отрицательно повлиять на величину и, особенно, на качество урожая.

Установлено, что в составе белка растений существует соотношение между азотом и серой, равное 15 : 1, то есть на 15 частей азота требуется одна часть серы, что характерно для большинства зерновых культур. Однако для других видов растений, таких как капустные, которым для роста и развития требуется значительно больше серы, соотношение составляет 6 : 1. Более высокое соотношение азота к сере указывает на ее дефицит в растении.

Оптимальным содержанием доступных форм серы в почве, при котором растения не испытывают ее недостатка, является 7–12 мг/кг почвы. Однако не все почвы в достаточной степени обеспечены серой. Дефицит ее в растениях может проявиться, в первую очередь, на дерново-подзолистых, супесчаных, малогумусных, переувлажненных почвах, а также при применении избыточных доз азотных удобрений, удобрений без содержания серы и удобрений с содержанием хлора [44].

Недостаточное содержание серы в растениях приводит к задержке синтеза белков, так как затрудняется образование аминокислот, снижается усвоение азота из удобрений, в растениях накапливается азот в небелковой форме или в форме нитратов. У ряда зерновых культур дефицит серы приводит к снижению образования цистеина, от количества которого зависит форма белковых молекул и функциональные свойства белка. Это в конечном итоге отрицательно влияет на качество продукции из зерна [51].

Внешние признаки дефицита серы в растениях проявляются по-разному. Так, у подсолнечника образуются мелкие корзинки, цветение

может вовсе не наступить. У капустных культур листья изменяют форму, становятся длинными и узкими. У всех растений листья приобретают светло-желтый цвет, иногда белый с красным оттенком.

Нежелателен и избыток серы в растениях. Применение удобрений с высоким содержанием серы приводит к недостатку молибдена и селена в растениях. Это происходит из-за антагонизма между сульфат-ионами, молибдат-ионами и селенат-ионами, которые конкурируют за специфические участки белков-переносчиков, локализованных в клеточных мембранах корня.

### **1.5.3. Содержание серы в основных видах кормов**

Хорошими источниками серы для животных являются такие корма как жмыхи, шроты, травяная мука, гранулы бобовых культур, содержание серы в которых находится на уровне 0,30–0,45 % сухого вещества.

К среднеобеспеченным серой относятся основные виды грубых кормов — сено естественных угодий, сено посевное бобовое, сено посевное смешанных культур и зерно. Концентрация в них серы не превышает 0,12–0,25 % сухого вещества [36].

Низким содержанием серы характеризуются травы естественных угодий, травы посевных злаков, силос, корнеплоды. В этих видах кормов концентрация серы находится на уровне 0,05–0,15 % сухого вещества (приложение 1).

### **1.5.4. Значение серы для животных**

Сера в организме животных выполняет свои физиологические функции через различные соединения. Органические соединения, в состав которых входит сера, в связи с особенностями ее электронной структуры — многовалентности, легкости окисления и восстановления, способности образовывать комплексы с ферментами, пигментами, микроэлементами — придает серусодержащим соединениям многие важные в физиологическом отношении функции [87].

Сера, входя в состав аминокислот цистеина, цистина и метионина, участвует в тех функциях, которые выполняют эти аминокислоты как

составные части тканевых протеинов и различных гормонов и витаминов.

В молекуле цистеина сера представлена в сульфгидрильной группе (-SH-), а в молекуле цистина — в дисульфидной (-S-S-). Дегидрирование первой группы и превращение ее обратно в дисульфидную является фундаментальной реакцией транспортировки.

Метионин является источником метильных групп, используемых для синтеза холина, адреналина, кератина. Он также участвует в синтезе белков, гемоглобина и оказывает липотропный эффект.

Одним из важнейших серусодержащих соединений для организма животных является аминокислота таурин. Организм животного способен самостоятельно вырабатывать таурин из цистана, но с помощью витамина В<sub>6</sub>. Совместно с цинком таурин способствует циркуляции некоторых минералов внутрь и наружу клетки, что помогает стабилизировать клеточные мембраны и способствует выработке нервных импульсов.

Незначительное количество серы, около 10 %, в организме животных содержится в неорганической форме, в виде сульфата, сульфида, тиосульфата.

В организме животных сера содержится практически во всех органах. По концентрации в них серы они располагаются в примерном убывающем порядке: шерсть — хрящи — печень — кости — мышцы — кожа — кровь [59].

В шерсти овец содержится около 4 % серы, которая входит в состав аминокислоты цистина. В перьевом покрове птиц содержание серы увеличивается с возрастом; у суточных цыплят она колеблется от 1,95 до 2,1 %, у цыплят старшего возраста и взрослых кур — от 2,2 до 2,95 %.

Степень потребности животных в сере определяется их способностью самостоятельно вырабатывать серусодержащие соединения. Птица и животные с простым желудком, которые не могут вырабатывать незаменимую аминокислоту — метионин, полностью зависят от его поступления с кормами, из которых в процессе промежуточного обмена образуются цистин и цистеин. У животных с объемистыми преджелудками и большой слепой кишкой бактерии усваивают неорганическую серу,

превращая ее в серусодержащую аминокислоту и другие органические соединения, которые используются животными. Благодаря этому полноценное кормление жвачных животных не лимитировано метионином, который является основным серусодержащим соединением для животных [11].

Потребность овец в сере составляет около 1 г в расчете на 1 кг сухого вещества корма. Для дойных коров суточная норма серы зависит от веса животного и уровня продуктивности (табл. 10) (Венедиктов А. И. и др.)

**Таблица 10 – Нормы серы для кормления полновозрастных дойных коров живой массой 500 кг в зависимости от удоя, г на голову в сутки**

Элемент	Суточный удой при жирности 3,8–4,0 %										
	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
Сера, г	25	27	29	31	33	35	37	39	41	43	47

Некоторые исследователи при расчете суточной потребности животных в сере придают большое значение соотношению N : S как критерию обеспеченности жвачных серусодержащими аминокислотами и рекомендуют поддерживать в рационе от 12 до 20 : 1. Если это соотношение шире, то микробы не смогут полностью использовать протеин.

Свиньи самостоятельно не вырабатывают серусодержащие соединения, поэтому им необходима сера в виде аминокислот. Нормы кормления для свиней подразделяют в зависимости от назначения животных, живого веса и суточного прироста. Так, для свиней на откорме весом 70–120 кг при суточном приросте 550–800 г требуются лизин (7,0–7,3 г) и метионин + цистеин (3,6–4,2 г на 1 кг сухого вещества корма) [8].

Таким образом, можно предположить, что потребность всех животных в сере сводится к потреблению органических соединений серы, из которых основная роль принадлежит аминокислотам и частично гетероциклическим соединениям — биотину и тиамину. Необходимое количество неорганической серы, используемое животными для синтеза органических соединений, может быть получено при распаде органических соединений в организме. В связи с этим неорганическая — сульфатная и сульфитная сера, которая поступает с кормами, не играет существенной роли в питании животных.

Симптомы дефицита серы у жвачных животных могут наблюдаться только при длительном скармливании животным синтетических продуктов без серы или очень бедных серой. При этом животные теряют аппетит, выпадает шерсть, наблюдается обильное слюноотделение, слезотечение.

Отсутствие или дефицит серы в рационе птицы и свиней отрицательно сказываются на росте молодняка и снижают продуктивность взрослых животных.

Нежелателен также и избыток неорганической серы. У свиней и птицы наблюдается задержка роста, заболевание рахитом, гастроэнтеритом.

## 1.6. АЗОТ

### 1.6.1. Азот в почве

Азот входит в группу макроэлементов, но среди них занимает особое положение. В отличие от других элементов, он является составной частью всех живых организмов — белка, в котором его содержание достигает 14–17 %. Основное количество азота, участвующего в системе почва—растение—животное, связано с функционированием живых организмов и с хозяйственной деятельностью человека.

#### **Источники поступления азота в почву**

Симбиотическая фиксация азота — это фиксация в почве свободного молекулярного азота симбиотическими микроорганизмами, то есть клубеньковыми бактериями, которые могут жить только в симбиозе с корнями бобовых растений. Симбиотическое накопление азота в почве за год для разных бобовых растений в среднем может иметь следующие величины:

- для гороха фасоли — 70–80 кг накопленного азота,
- для сои — 100 кг,
- для клевера — 150–160 кг,
- для люпина — 160–170 кг,
- для люцерны — 250–300 кг.

Количество накопленного азота колеблется в зависимости от урожая бобовой культуры, который, в свою очередь, определяется уровнем

факторов ее роста: фосфорно-калийного питания, микроэлементов, влаги, тепла, рН почвенного раствора и другие.

Несимбиотическая фиксация азота — это поглощение свободного азота несимбиотическими свободноживущими микроорганизмами. Величина фиксируемого таким образом азота для различных почвенно-климатических условий составляет от 7,5 до 42 кг на 1 га за год.

Небольшое количество связанного азота (до 3–5 кг на 1 га) образуется в атмосфере под действием грозových разрядов и в виде азотистой и азотной кислоты поступает в почву с осадками.

Поступление связанного азота в почву в виде минеральных и органических удобрений зависит от доз применяемых удобрений — от 30 до 300 кг и более азота на 1 га [6].

Связанный азот, поступивший от вышперечисленных источников, подвергается в почве различным взаимопревращениям и частично потерям.

#### **Потери азота из почвы**

Значительное количество азота выносится отчуждаемой частью урожая сельскохозяйственных культур в зависимости от его величины, например, с 10 ц зерна озимой пшеницы и ржи выносится в среднем 30–35 кг азота, картофель при урожае 20–30 т/га выносит 120–200 кг азота, зеленая масса кукурузы при урожае 50–70 т/га — 150–180 кг азота.

Потери азота за счет вымывания нитратов в нижележащие слои почвы тесно связаны с водопотреблением растений и количеством осадков, с механическим составом почв и наличием вегетирующих растений. О размерах вымывания азота можно судить по некоторым примерам. Так, при возделывании зерновых культур потери азота в среднем за 15 лет составили 3,6–5,8 кг/га. Максимальное вымывание азота (7–13 кг/га в год) было при бессменных посевах кукурузы. При этом большая часть потерь азота вследствие вымывания приходится на ранневесенний период, когда растения отсутствуют или они уже есть, но еще слабо потребляют (озимые) азот. При возделывании зерновых культур на этот период приходилось 72–88 % потерь азота от вымывания. При внесении 40 кг/га азота из суглинистой почвы в лизиметрических опытах с ячменем вымывалось 7 кг нитратного азота, супесчаной — 21 кг, а в посевах травосмеси клевера и тимофеевки — в 2–3 раза меньше.

С каждого гектара парующей почвы вымывалось соответственно 25 и 37 кг азота. Особенно большие потери азота от вымывания наблюдаются в парующих почвах в условиях избыточного увлажнения: из супесчаной почвы до 108 кг/га, из суглинистой — 53 кг/га.

Газообразные потери азота из почвы. В опытах с изотопом азота неучтенные потери азота колебались от 10 до 35% от внесенной дозы в зависимости от формы азота, влажности почвы, температуры, pH и окислительно-восстановительного потенциала. Азот в газообразном виде может теряться различными путями, а, следовательно, причины таких потерь могут быть различными. Часть азота почвы и внесенных удобрений может теряться с поверхности в форме аммиака. При внесении аммонийных солей в карбонатные почвы или мочевины поверхностно, без заделки, наблюдаются потери аммиачного азота. Одной из причин потерь является ее щелочная реакция. Аммиачные соли с карбонатами почвы образуют весьма нестойкое соединение — карбонат аммония. Потери эти заметно возрастают на почвах с низкой емкостью поглощения и при высокой температуре [5].

Значительная часть газообразного азота теряется из почвы вследствие процесса денитрификации. Этот процесс восстановления нитратного азота почвы до свободного газообразного азота происходит в результате жизнедеятельности почвенных микроорганизмов — денитрификаторов. Молекулярный азот и закись азота являются основными газообразными продуктами биологической денитрификации, за счет улетучивания которых происходят потери азота из почв. Наиболее благоприятными условиями для денитрификации, а следовательно, и потерь молекулярного азота является анаэробная среда, возникающая при уплотнении почвы, или избыточное содержание воды. Денитрификации способствует щелочная среда и относительно высокая температура, так как активные расы денитрификаторов — термофильные бактерии. Оптимальная температура для денитрификации — 40–75 °С. Поэтому в холодные периоды, несмотря на высокую влажность и анаэробные условия, процессы денитрификации протекают слабо или вовсе не идут, что резко снижает потери азота. Оптимальный pH для денитрификации — 7–7,5. Даже при самых оптимальных условиях аэрации и влажности на хорошо оструктуренных почвах может наблюдаться денитрификация,



так как внутри плотных почвенных агрегатов и на структурных почвах могут быть анаэробные условия. Кроме того, активный процесс нитрификации в аэробных условиях приводит к поглощению кислорода воздуха и выделению  $\text{CO}_2$ , вследствие чего создаются местные анаэробные условия, приводящие к развитию денитрификации. О размерах газообразных потерь в результате денитрификации мало сведений, но считается, что они могут достичь 20 % от внесенного азота.

### **Формы азота в почве и их взаимные превращения**

Основная масса почвенного азота (до 90 % и более) находится в виде органических соединений (белковых и гумусовых веществ), недоступных для питания растений. Минеральные соединения азота не накапливаются в почве в больших количествах, так как потребляются растениями, а также используются микроорганизмами и частично снова превращаются в органическую форму. Валовое содержание азота в почве зависит от количества органического вещества, прежде всего гумуса (табл. 11).

**Таблица 11 – Содержание азота и гумуса в почвах, %**

Тип почвы	Азот общий	Гумус	Негидролизуемая фракция, % от всего запаса
Дерново-подзолистая	0,05–0,2	0,5–3,0	30
Лесостепная	0,20–0,35	3,0–4,0	—
Чернозем выщелоченный	0,30–0,45	7,0–8,0	—
Чернозем обыкновенный	0,25–0,45	5,0–10,0	40–45
Чернозем мощный	0,40–0,50	8,0–10,0	—
Каштановая	0,15–0,25	1,0–5,0	—
Сероземы	0,10–0,20	0,5–2,0	40
Красноземы	0,20–0,30	4,0–8,0	—

Весь азотный фонд почвы делят на четыре фракции: минеральная (нитратный, нитритный, обменный аммоний), легкогидролизуемая (амиды, часть аминов), трудногидролизуемая (часть амидов, амины, гумины, необменный аммоний), негидролизуемая (часть гуминов, меланины, битумы, необменный аммоний). Во всех почвах преобладают негидролизуемые фракции азота (табл. 11).

Основную роль в азотном питании растений играют минеральные формы азота — аммоний и нитраты, которые образуются в результате

разложения органических веществ почвы. Разложение азотистых органических веществ в почве в общем виде может быть представлено следующей схемой: гуминовые вещества, белки → аминокислоты, амиды → аммиак → нитриты → нитраты → молекулярный азот. Скорость минерализации органических соединений азота почвенными микроорганизмами до аммиака и нитратов зависит от условий аэрации, влажности, температуры и реакции почвы. Поэтому количество минеральных соединений азота в почвах сильно колеблется — от следов до 2–3 % общего содержания азота. Трансформация соединений азота в почве протекает преимущественно под влиянием микроорганизмов. В течение вегетационного периода в пределах корнеобитаемого слоя почвы могут происходить значительные микроразональные изменения ее кислотности, влажности, численности и видового состава, содержащихся в ней микроорганизмов, кислорода и питательных веществ. Подавляющее большинство микроорганизмов находятся в почве в виде микроколоний, прикрепленных на поверхности твердой фазы, поэтому они практически не могут свободно перемещаться. Отсюда даже в пределах одной колонии условия аэрации, pH и наличие пищи могут быть различны. Например, в периферийной части колонии микроорганизмы могут находиться в аэробной среде и лучших условиях питания, а внутри колонии — в анаэробных условиях из-за интенсивного потребления  $O_2$  внешним слоем бактерий.

Распад органических азотосодержащих веществ почвы до аммиака называется аммонификацией. Этот процесс осуществляется многочисленными аэробными и анаэробными почвенными микроорганизмами и происходит во всех почвах при разной реакции среды, но замедляется в анаэробных условиях и при сильнокислой и щелочной реакциях.

Аммонийный азот в почве подвергается нитрификации — окислению до нитритов, а затем нитратов. Этот процесс осуществляется группой специфических аэробных бактерий, для которых окисление аммиака является источником энергии. Оптимальные условия для нитрификации — хорошая аэрация, влажность почвы 60–70% капиллярной влагоемкости, температура 25–32 °C и близкая к нейтральной реакция. Интенсивная нитрификация — один из признаков окультуренности почвы. На кислых подзолистых почвах в условиях плохой аэрации, избыточной

влажности и низкой температуры процессы минерализации протекают слабо и останавливаются на стадии образования аммония. Нитрификация из-за неблагоприятных условий для деятельности нитрифицирующих бактерий бывает подавлена и происходит медленно. На окультуренных, хорошо обработанных почвах процессы аммонификации и нитрификации идут интенсивнее, больше образуется минеральных соединений азота, особенно нитратов. Нитрифицирующая способность почвы характеризует запасы органических соединений, содержащих азот, и плодородие почвы, так как нитрификация протекает интенсивно на хорошо окультуренных, хорошо дренируемых почвах.

В отличие от аммония, нитраты почти не адсорбируются почвой. Аммонийный азот входит в состав обменных катионов и составляет 0,3–0,4 % от суммы обменных оснований, является компонентом почвенного раствора — 5–6 мг/л. Основная часть аммонийного азота находится в поглощенном состоянии. Например, в дерново-подзолистых почвах воднорастворимого аммония в 5–7 раз меньше, чем обменно-поглощенного. Часть аммония, внесенного с азотными удобрениями или находящегося в почве, поглощается некоторыми минералами из группы гидрослюд. Его трудно вытеснить различными растворителями. Не поддается он и действию нитрифицирующих бактерий. Такой фиксированный аммоний становится малодоступным для растений, поэтому его принято считать условно потерянным. Содержание фиксированного аммония в почвах различно. Так, в пахотном слое содержание его колеблется от 130 до 350 кг/га. Природный же фиксированный алюмосиликатами аммоний плохо доступен высшим растениям и нитрифицирующим бактериям, в то время как свежefиксированный глинистыми минералами из внесенных аммиачных удобрений аммоний более подвижен и может усваиваться ежегодно в количестве 10–20 %. Нитрификация же фиксированного аммония обычно бывает очень низкой и часто не превышает 20 % в год даже при длительном компостировании. Оказалось, что существенным фактором мобилизации азота органических веществ и части необменного аммония является внесение азотных удобрений, которые усиливают минерализацию почвенного органического вещества и значительно увеличивают усвоение растениями азота из почвы. До недавнего времени считалось, что растения используют

70–80 % азота удобрений. Коэффициент использования растениями азота удобрений определялся разностным методом — по разнице в выносе азота с урожаем при внесении азота и без внесения, выраженный в процентах внесенного количества N удобрения. При этом допускалось, что растения в том и другом случае усваивают одинаковое количество азота из почвы. Применение в агрохимических исследованиях метода меченых атомов (в опытах использовали соединения азота, меченные стабильным изотопом азота) позволило установить, что в полевых условиях растения усваивают непосредственно из удобрений лишь 30–50 % азота. Однако при внесении азотных удобрений усиливается минерализация почвенного азота и усвоение его растениями. Коэффициенты использования азота различных форм азотных удобрений существенно не различаются, за исключением экстремальных условий их применения.

Часть внесенного с удобрениями усвояемого азота иммобилизуется микроорганизмами и, включаясь в биомассу, составляет резерв почвы. Биологическая иммобилизация азота протекает наиболее активно при отношении C : N больше 30, при C : N, равном 10, она ослабевает или вообще отсутствует, то есть иммобилизация протекает, если почва при внесении азотных минеральных удобрений содержит растительные остатки, бедные азотом. При наличии источника углерода активизируется микрофлора, однако для ее развития необходим азот, который она потребляет из почвенных запасов или из удобрений. При минерализации биомассы микроорганизмов почва обогащается усвояемым азотом. Иммобилизованный азот — азот органический, использующийся медленно и в меньшей степени, чем внесенный с минеральными удобрениями, однако он усваивается более полно и быстрее, чем азот растительных и животных остатков. Поэтому время протекания процесса биологической иммобилизации имеет большое значение. В случае если иммобилизация протекает в вегетационный период (подкормка), ухудшается азотное питание растений и снижается эффективность азотных удобрений. Но если иммобилизация осуществляется в период, когда растения не поглощают азот почвы (в начале или конце вегетации) или проведено предпосевное удобрение, тогда биологическая иммобилизация — это полезный процесс, поскольку она предохраняет усвояемый

азот от вымывания, превращаясь в органический. На первом этапе иммобилизации большая часть аммония и нитратов включается в состав легкоминерализуемых азотсодержащих органических соединений почвы. Однако со временем лабильные формы иммобилизованного азота трансформируются в довольно устойчивые к микробиологическому разложению соединения. По истечении 8–10 лет доля иммобилизованного азота удобрений обнаруживается во всех фракциях органического вещества, свойственных данному типу почвы, и соответствует распределению в них природного азота.

Таким образом, соединения азота в почве являются чрезвычайно лабильными, взаимопревращения протекают при высокой доле участия различных групп микроорганизмов, что усугубляет зависимость их содержания от множества факторов. Однако, зная и учитывая размеры и направленность процессов превращения азота в почвах, особенно при внесении азотных удобрений, можно добиться высокой эффективности их применения.

### **1.6.2. Роль азота в жизни растений**

Значение азота для растений определяется тем, что он входит в состав важных органических веществ, таких как аминокислоты и белки, нуклеотиды и нуклеиновые кислоты, фосфолипиды, алкалоиды, многие витамины, фитогормоны (ауксины и цитокинины). Азот содержится в соединениях группы порфиринов, которые лежат в основе хлорофилла и цитохромов, многочисленных коферментов.

В почве доступный для растения азот находится в основном в форме нитратов и аммонийных солей. Растения используют азот в виде солей аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) и нитратов ( $\text{NO}_3^-$ ). В большинстве случаев азот поступает в растения именно в виде нитратов. Обе формы полезны при разных условиях: когда нужно быстро подкормить растение, используют нитраты, а когда необходимо поступление азота только на определенной фазе роста, вносят аммонийные удобрения.

Знание особенностей азотного обмена растений имеет исключительное практическое значение. В выяснении основных этапов превращения азота в растениях и азотного обмена большая роль принадлежит работам академика Д. Н. Прянишникова и его учеников. Азотный обмен

заключается в превращениях поступившего в растения азота. Нитраты представляют собой окисленную форму азота и должны быть восстановлены растением до  $\text{NH}_2$ , после чего они могут войти в состав аминокислот, а затем белка. Источником энергии для этого служит дыхание и фотохимическая энергия.

Восстановление нитратов идет этапами: сначала до азотистой кислоты  $\text{HNO}_2$ , затем до гидроксилamina  $\text{NH}_2\text{OH}$  и, наконец, до аммиака  $\text{NH}_3$ . Восстановление нитратов до  $\text{NH}_3$ - и  $\text{NH}_2$ -групп осуществляется с помощью фермента нитратредуктазы, в состав кофермента которой входит молибден.

Восстановленный азот нитратов или непосредственно поглощенный ион аммония, соединяясь с продуктами превращения углеводов, образует аминокислоты, а затем белки. В то же время в растениях идет и непрерывный распад белка. Аммиак, образующийся при дезаминировании аминокислот, а также при восстановлении нитратов, при его избытке обезвреживается аспарагиновой или глутаминовой кислотами, образуя соответственные амиды (аспарагин, глутамин). Используя аминные группы этих соединений, образуются новые аминокислоты. Это позволяет организму синтезировать новый набор аминокислот, который обеспечит построение иных белков со своим специфическим набором и последовательностью аминокислот. Таким образом, осуществляется вторичный синтез белковых веществ и обновление белка, которое происходит чрезвычайно быстро. За 48 ч до 60 % белка организма синтезируется вновь. Следовательно, можно отметить два типа синтеза белков: первичный и вторичный. В обоих этих синтезах аммиак играет большую роль, что и дало возможность Д. Н. Прянишникову сказать, что аммиак есть альфа и омега, то есть начало и конец, превращения белков в растениях. При первичном синтезе из аммиака и углеводов строится белок (левая часть схемы). При распаде белка образуются аминокислоты, от которых при дезаминировании отщепляется аммиак, связывающийся в аспарагин или глутамин. При вторичном синтезе белков (правая и нижняя части схемы) происходит отщепление аммиака от аспарагина и образование аминокислот из углеводов (вернее, из продуктов их превращения) и аммиака. Все эти представления можно объединить в следующую схему Прянишникова:



**Рисунок 3. Схема Прянишникова**

Содержание азота в растениях характеризуется следующими фракциями: общий азот, белковый (БА) и небелковый (НБА) азот. Общий азот, как правило, определяют после минерализации навески исследуемого продукта, белковый и небелковый азот — после минерализации предварительно выделенных из навески белковых и небелковых азотосодержащих фракций.

Белок, установленный пересчетным путем, умножая общий азот на коэффициент 6,25, называют сырым протеином (или сырым белком), поскольку вместе с азотом белка в общий азот входит азот и небелковых соединений. По их доле в общем азоте судят о мере завершенности биосинтеза белков, соотношении интенсивности поступления и утилизации азота в растениях, о распаде при неблагоприятных условиях развития. Небелковый азот растительного сырья в основном представлен свободными аминокислотами. Значительная часть небелкового азота является или промежуточным продуктом синтеза белка в растениях из неорганических азотистых веществ (азотная кислота, аммиак), или образуется при распаде белка под действием ферментов растений или микроорганизмов. Поэтому растения в период интенсивного роста содержат больше небелкового азота. Так, небелковый азот в траве может составлять 20–30 %, в корнеплодах — до половины общего азота, в спелом зерне его содержится 3–10 %.

При недостатке азота в среде обитания тормозится рост растений, ослабляется образование боковых побегов и кущение у злаков, наблюдается мелколистность. Одновременно уменьшается ветвление корней, соотношение массы корней и надземной части может увеличиваться. Одно из ранних проявлений дефицита азота — бледно-зеленая окраска листьев, вызванная ослаблением синтеза хлорофилла. Длительное азотное голодание ведет к гидролизу белков и разрушению хлорофилла, прежде всего в нижних, более старых листьях, и оттоку растворимых соединений азота к более молодым листьям и точкам роста. Вследствие

разрушения хлорофилла окраска нижних листьев, в зависимости от вида растения, приобретает желтые, оранжевые или красные тона, а при сильно выраженном азотном дефиците возможно появление некрозов, высыхание и отмирание тканей. Азотное голодание приводит к сокращению периода вегетационного роста и более раннему созреванию семян. Уровень азотного питания определяет размеры и интенсивность синтеза белка и других азотистых органических соединений в растениях, ростовые процессы. Недостаток азота особенно сильно сказывается на росте вегетативных органов. Слабое формирование фотосинтезирующего листового и стеблевого аппарата вследствие дефицита азота, в свою очередь, ограничивает образование органов плодоношения и ведет к снижению урожая и уменьшению количества белка в продукции.

Содержание азота в растениях различно, зависит от биологических свойств, фазы развития, применяемых удобрений. Из физиологически устаревших частей растений, в которых преобладает распад белка, продукты его гидролиза передвигаются в молодые растущие вегетативные, а затем в репродуктивные органы, где снова используются на синтез белка. Поэтому растущие органы растений отличаются повышенной концентрацией азота. В листьях она обычно выше, чем в стеблях и корнях. По мере старения относительное содержание азота в тканях вегетативных органов снижается. Например, в фазе кущения зерновых злаков оптимальная для их роста и развития концентрация азота составляет 4–6 % на сухое вещество (что значительно выше, чем в зерне даже сильной пшеницы), к фазе трубкования она снижается до 3,5–5,0 %, а к колошению — до 3,0–3,5 %. Динамика потребления элементов питания в значительной мере обуславливается биологическими, сортовыми особенностями сельскохозяйственных культур, фазой их развития и погодными условиями. У злаковых культур период от выхода в трубку до начала колошения характеризуется наиболее интенсивным потреблением элементов питания и суточным приростом наземной массы. Так, ячмень к началу фазы колошения потребляет до 71 % азота, сахарная свекла, картофель, капуста, озимые характеризуются более продолжительным или растянутым периодом потребления азота. Для культур с коротким периодом потребления необходимо обеспечить азотное питание до посева, а с длинным — есть смысл использовать подкормки.



Путем обеспечения достаточного азотного питания можно добиться увеличения урожайности у зерновых, кормовых и овощных культур за счет роста ассимиляционного листового аппарата, у плодовых — за счет увеличения размера плодов, повышения их числа, усиления дифференциации плодовых почек и уменьшения осыпания плодов.

У кормовых трав, в отличие от других сельскохозяйственных культур, используют вегетативную массу растений — листья, стебли, соцветия, являющиеся источниками многих полезных веществ, определяющих их ценность как кормов или компонентов корма для животных. Основные азотистые вещества травянистых растений — белки, свободные аминокислоты и их амиды, нуклеиновые кислоты, нуклеотиды, азотистые основания. На долю белков приходится обычно 60–70 % общего количества азотистых веществ, а 30–40 % составляют небелковые соединения азота, которые на 80–90 % состоят из аминокислот и их амидов. Общее количество азотистых веществ, выражаемое содержанием сырого протеина, в значительной степени определяется фазой роста и внесением удобрений. Больше протеина содержится в молодых травах, а по мере роста его концентрация снижается. В среднем оно составляет в злаковых травах в фазе выхода в трубку 14–20 % их сухой массы, в фазе колошения — 12–13 %, в фазу цветения — 8–10 %; в бобовых травах в фазе ветвления — 20–25 %, в фазах бутонизации — 15–20 %, цветения — 12–16 % , в кукурузе в фазе молочно-восковой спелости — 8–12 %. В таблице 11а приводится для примера содержание сырого протеина в некоторых видах кормовых трав в зависимости от фазы роста.

**Таблица 11а – Содержание сырого протеина в злаковых травах в зависимости от фазы роста при внесении  $N_{80}$  в первом укосе, % в сухом веществе**

Виды трав	Фаза развития трав		
	выход в трубку (стеблевание у бобовых)	колошение (бутонизация у бобовых)	цветение
Кострец безостый	22,3	13,3	8,1
Овсяница луговая	16,8	12,0	9,8
Тимофеевка луговая	14,0	11,8	7,7
Клевер луговой	20,4	15,3	12,4
Люцерна посевная	20,8	19,6	16,3

Внесение удобрений, особенно азотных, значительно увеличивает содержание его в растениях. Эффект от внесения азотных удобрений зависит от множества факторов: обеспеченность элементами питания, влагой и другими. В таблице 116 приведен пример влияния доз азота на содержание сырого протеина в злаковых травах.

**Таблица 116 – Содержание сырого протеина в первом укосе злаковых трав в зависимости от доз азота, % в сухом веществе**

Дозы азота под укос, кг действующего вещества	Фаза роста	Кострец безостый	Овсяница луговая	Тимофеевка луговая
40	Выход в трубку	14,8	15,4	12,6
80		18,2	18,2	12,9
120		21,6	19,7	19,4
40	Выметывание	11,6	10,8	9,8
80		13,0	14,4	11,6
120		14,2	16,4	13,5

Белки вегетативных органов растений хорошо сбалансированы по содержанию незаменимых аминокислот и легко усваиваются организмом животных, так как на 60–70 % состоят из легкорастворимых фракций — альбуминов и глобулинов, на долю щелочерастворимых белков приходится не более 25–30 %. Если за 100 % принять биологическую питательную ценность белков с оптимальной концентрацией незаменимых аминокислот, то значения этого показателя у бобовых трав будут составлять 80–90 %, у мятликовых трав и зеленой массы кукурузы — 75–85 %. В составе белков кормовых трав наблюдается лишь заметный дефицит метионина. Во фракции свободных аминокислот содержатся все аминокислоты, входящие в состав белков, в том числе и незаменимые, что повышает биологическую питательную ценность азотистых веществ травянистых растений. В ранние фазы роста в листьях травянистых растений белковый комплекс характеризуется высоким содержанием наиболее полноценных белков — альбуминов. В онтогенезе в составе азотистых веществ в листьях и стеблях травянистых растений происходят значительные изменения. Во время формирования листьев в них больше образуется белков и меньше содержится небелковых азотистых веществ, увеличивается доля высокомолекулярных и труднора-

творимых белков. В результате активизации процесса гидролиза и оттока веществ в репродуктивные органы количество белков в листьях уменьшается, но увеличивается концентрация небелковых азотистых веществ. В стеблях растений во все фазы их роста и развития содержание небелковых соединений азота значительно выше, чем в листьях.

Корма животного происхождения (мясо-костная, рыбная мука), а также продукты переработки масличных культур характеризуются более высоким содержанием сырого протеина и сбалансированным аминокислотным составом (табл. 11в).

**Таблица 11в – Содержание некоторых незаменимых аминокислот в некоторых кормах, % в сухом веществе**

Корма	Лизин	Треонин	Метионин	Триптофан	Валин
Пшеница	0,30	0,32	0,17	0,13	0,47
Ячмень	0,38	0,35	0,17	0,12	0,52
Кукуруза	0,24	0,30	0,17	0,05	0,41
Горох	1,54	0,81	0,20	0,19	1,01
Соевый шрот, СП 46 %	2,82	1,79	0,65	0,60	2,22
Подсолнечный шрот, СП 36 %	1,30	1,32	0,83	0,45	1,80
Рыбная мука, СП 63 %	4,67	2,58	1,64	0,61	3,05
Мясокостная мука, СП 63 %	2,58	1,71	0,65	0,31	2,26

### **1.6.3. Азот в кормлении животных**

В системе комплексной оценки питательности кормов особая роль принадлежит протеину. Слово «протеин» происходит от греческого — первый. Он действительно имеет первостепенное значение в жизни животных. Само тело животных, наряду с другими веществами, состоит из белка. Азот является строительным материалом для синтеза белков, которые представляют главную составную часть каждого живого организма, а также животноводческой продукции: молока, мяса, яиц, шерсти. Кроме того, многие биологически активные вещества (БАВ): ферменты, определяющие скорость процессов синтеза и распада, происходящих на клеточном уровне; гормоны, участвующие в регуляции процессов жизнедеятельности, представлены белками. Они входят в состав иммунных тел, определяющих защитные функции организма, в состав антибиоти-

ков. Энергетическая функция протеина не является основной, так как главным источником энергии для животных являются углеводы, жиры.

Дефицит протеина в рационах животных ведет к тяжелым последствиям: снижается продуктивность, ухудшается качество продукции (например, уменьшается в молоке содержание белка и жира), замедляется рост молодняка, возрастает продолжительность выращивания и откорма; увеличиваются затраты кормов на единицу продукции — при недостатке протеина на 1 %, затраты энергии возрастают на 2 %, ухудшается переваримость и использование питательных веществ кормов. Недостаток протеина также отрицательно сказывается на воспроизводительных функциях животных, состоянии их здоровья, снижаются защитные свойства организма, возникают заболевания, в том числе дистрофия.

В кормопроизводстве и животноводстве все азотсодержащие вещества корма, рассчитанные умножением общего азота на коэффициент 6,25, называют сырым протеином. Средним содержанием азота в сыром протеине независимо от вида корма принято считать 16 %. Поэтому для определения содержания сырого протеина в кормах общий азот умножают на 6,25, хотя в других случаях этот коэффициент может быть другим. Например, для пересчета азота на протеин зерна кормовой пшеницы, используется коэффициент 6,25, для зерна продовольственной пшеницы — 5,70.

В состав сырого протеина входят белки и небелковые азотистые соединения, которые также называют амидами и определяют по разности между сырым протеином и белком. К амидам относятся свободные аминокислоты, амиды аминокислот, нуклеиновые кислоты, органические основания, нитраты, нитриты, соли аммония, алкалоиды. Кроме того, азот входит в состав многих витаминов.

Если раньше при кормлении крупного рогатого скота и овец из азотистых веществ корма учитывали только собственно белки и не учитывали амиды, так как считалось, что они не имеют питательной ценности, то в настоящее время в питании жвачных установлена ценность амидов, и они приравнены к белку. Поэтому в кормовых нормах и при оценке питательности кормов учитывают протеин, включающий и белок, и амиды. Доля небелкового азота в общем азоте выше у объема-

стых кормов: в свежей траве — 10–15 %, сене — 15–25, в силосе — > 30 %, а в большинстве других кормов — менее 10–12 %. Сено и силос имеют высокую долю небелкового азота из-за протеолиза во время провяливания свежей травы и ее ферментации. Протеазы и пептидазы являются активными в скошенной зеленой массе и играют основную роль в конверсии белка в небелковые азотистые соединения в сене и силосуемых кормах. При этом в свежей траве образуется больше пептидов, свободных аминокислот, а в силосе — пропорционально больше аминокислот, аммиака и аминов.

До настоящего времени в нашей стране действует система нормирования протеинового питания жвачных животных, в основе которой лежит переваримый и сырой протеин. В соответствии с этой системой предполагается, что переваримый протеин полностью усваивается животным организмом. Однако такое положение справедливо только в отношении моногастрических животных. У жвачных животных протекают более сложные процессы превращения сырого и переваримого протеина. При усвоении азотистых веществ у жвачных особая роль принадлежит рубцу и населяющим его микроорганизмам — бактериям и инфузориям. После того как были установлены превращения, происходящие с протеином корма в рубце, появилась возможность по-другому подойти к оценке азотистых веществ в кормлении жвачных животных.

В рубце жвачных под действием протеолитических ферментов микроорганизмов протеин корма расщепляется до пептидов, аминокислот, а затем до аммиака. Эти продукты гидролиза белка корма используются микроорганизмами для синтеза белка собственного тела. Аммиак для микроорганизмов рубца — предпочтительная форма азота, но некоторые штаммы бактерий могут использовать незаменимые аминокислоты и даже отдельные пептиды. Образование аммиака в рубце зависит от ряда факторов: количества протеина в рационе, доступного (расщепляемого и растворимого) в рубце кормового протеина, соотношения белкового и небелкового азота, соотношения азотистых веществ и углеводов. Наибольшая активность микроорганизмов в преджелудках жвачных проявляется при соотношении амидов и белка как 1 : 2 или 1 : 3, то есть на одну часть амидов должно приходиться две–три части

белка. В этом случае происходит лучшее усвоение питательных веществ корма и легкопереваримых углеводов и др. Наличие в корме достаточного количества сахара и крахмала активизирует деятельность микроорганизмов. Микробный белок играет существенную роль в обеспечении жвачных животных протеином высокой биологической ценности. Выяснение роли небелковых азотистых соединений в питании жвачных имеет большое практическое значение. Появилась возможность использовать карбамид (мочевину) и некоторые другие азотистые вещества.

Иногда часть аммиака бактерии не успевают усвоить, и тогда он через стенки рубца всасывается в кровь. В печени этот аммиак превращается в мочевину, которая задерживается почками и затем выделяется с мочой. Часть мочевины выделяется со слюной. Если аммиак поступает в кровь в больших количествах, то это может вредить нормальной работе печени и отравлять организм животного. Следует также учитывать, что при увеличении всасывания аммиака в кровь снижается коэффициент использования азота корма.

Для описания рубцового расщепления протеина при анализах «in situ» разработаны модели, большинство из которых делят протеин корма на три фракции (А, В, С). Фракция А включает небелковый азот и небольшое количество белка и является растворимой. Фракция С не расщепляется вообще, фракция В представляет потенциально расщепляемый протеин. Доля этих фракций зависит от вида корма, содержания в нем общего азота, а также протеина, нерастворимого в нейтральном и кислом детергентах. В таблице 11г в качестве примера приводится содержание фракций протеина в некоторых кормах. Как видно из таблицы, в объемистых кормах при снижении содержания протеина и повышении клетчатки снижается доля растворимого протеина и возрастает фракция С, протеин которой связан с лигнином, в комплексы с танинами и продуктами реакции Маилларда и устойчив к воздействию ферментов. Ферментация травы, особенно молодой, способствует значительному увеличению растворимости протеина. Наблюдается весьма большая разница между зерном пшеницы и овса, у которого в протеине преобладает растворимая фракция, что коррелирует с более высокой скоростью использования крахмала овса по сравнению с пшеницей.

**Таблица 11г – Содержание фракций протеина в кормах (по NRC, 2001)**

Вид корма	Протеин, %			Фракции протеина, % от общего протеина		
	сырой об- щий в сухом веществе (с. в.)	нераствори- мый в ней- тральном детергенте	нераствори- мый в ки- слот детер- генте	А	В	С
Сено злаковое	18,0	3,4	1,3	45	46,7	8,3
	13,3	3,9	1,2	36,7	51,7	11,6
	10,8	7,4	1,1	28,4	52,9	18,7
Силос из злаков	16,8	4,3	1,1	60,1	31,8	8,1
	12,7	3,2	1,4	47,9	37,1	15,0
Сено злаково-бобовое	17,4	4,2	1,4	38,6	50,5	10,9
	13,3	4,4	1,3	31,0	52,1	16,9
Силос злаково-бобовый	17,6	3,1	1,4	49,2	36,4	14,4
	15,4	3,1	1,8	42,4	48,1	9,5
Сено из бобовых	19,1	3,1	1,6	42,4	48,1	9,5
Силос из бобовых	17,2	3,6	1,7	36,3	50,4	13,3
Овес, плющенное зерно	13,2	1,8	0,3	65,2	28,8	6,0
Пшеница, плющенное зерно	14,2	1,7	0,2	27,1	65,1	7,8
Шрот соевый	49,9	0,7	0,4	22,5	76,8	0,7

В дальнейшем негидролизованная в рубце часть корма и микробный белок подвергаются расщеплению под воздействием ферментов сычуга и кишечника до аминокислот, которые всасываются и используются организмом. Потребность животных обеспечивается тем протеином, который поступает из сложного желудка в кишечник, где переваривается и всасывается. Снабжение аминокислотами организма жвачных зависит от количества, состава и переваримости той части кормового протеина, которая избегает распада в рубце, и от уровня синтеза микробного протеина в преджелудках. Суммарное выражение этих двух источников протеина для жвачных определяют как обменный протеин.

В свете закономерностей превращения азотистых веществ в организме животных показателями качества протеина для жвачных, кроме общего содержания протеина, являются его растворимость и расщепляемость в рубце и аминокислотный состав нерасщепленного протеина. Содержание растворимой и расщепляемой фракций кормового белка необходимо знать для нормирования азота, доступного для микробиального синтеза, а количество не распавшегося в рубце белка — как источника аминокислот собственно корма, используемых в тонком кишечнике.

Что касается общего содержания протеина, наиболее высоким его уровнем характеризуются из растительных кормов зернобобовых и крестоцветных культур, отходы маслоэкстракционного производства — жмыхи, шроты, кормовые дрожжи, многие корма животного происхождения. К средним по содержанию протеина относятся в основном злаково-бобовые смеси. Большинство злаковых культур в виде зеленой массы, силоса, зерна, соломы, а также корнеклубнеплоды отличаются низким содержанием протеина.

Оптимальным соотношением легко- и труднорасщепляемого протеина в кормах является 70 : 30, и зависит оно от сортовых особенностей кормовых растений, агротехники их выращивания, технологии приготовления. Зеленая и пастбищная травы, при содержании в них 12–21 % сырого протеина в сухом веществе его расщепляемость составляет 65–80% за шесть часов инкубации в рубце. Повышение уровня азотных удобрений с 240 до 360 кг/га, также как силосование травы, повышает расщепляемость протеина до > 80 %. Естественная и, особенно, искусственная сушка трав при повышенной температуре приводит к снижению расщепляемости протеина. Так, для протеина сена она составляет в среднем от 45 до 65 %. Качество протеина кормов искусственной сушки в значительной степени зависит от температуры сушки. При температуре на выходе из барабана 150 °С расщепляемость протеина составляет лишь 30–35 % .

Показатели по растворимости и расщепляемости протеина кормов в настоящее время широко используются при оценке кормовых средств и составлении рационов кормления, эти сведения уже включены в книги справочного характера по составу и питательности кормов.

Протеиновая питательность кормов, кроме растворимости и расщепляемости, оценивается по их аминокислотному составу, при этом большое значение имеют аминокислоты нерасщепленного остатка протеина кормов. Соотношение аминокислот в протеине корма и нерасщепленного остатка для большинства кормов жвачных было близким, что дает возможность судить об аминокислотном составе нерасщепленного остатка по анализам кормов. Животным протеин нужен, прежде всего, как источник аминокислот для построения собственных белков. Поэтому протеиновую питательность рассматривают и как свойство корма



удовлетворять потребность животных в аминокислотах. У жвачных незаменимые аминокислоты синтезируются микроорганизмами в преджелудках. При продуктивности до 3000 кг молока микрофлора еще способна обеспечить организм коровы протеином, но при более высоких удоях это уже невозможно.

В настоящее время известно более 150 аминокислот. Но только 20 из них являются составной частью белков, в состав которых они входят в разных количествах и сочетаниях, что обуславливает разные их свойства.

Некоторые аминокислоты животные способны синтезировать из других азотистых соединений, поступающих с кормом. К ним относятся аланин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, глицин, пролин, серин, тирозин, цитрумин, цистин, цистеин.

Другие аминокислоты, получившие название незаменимых, не могут синтезироваться в организме вообще, или скорость их синтеза недостаточна для полного обеспечения ими потребностей животного. К незаменимым относят 10 аминокислот: лизин, метионин, триптофан, аргинин, валин, гистидин, изолейцин, лейцин, треонин, фенилаланин. Для цыплят незаменимой аминокислотой является и глицин.

Цистин является полузаменимой серусодержащей аминокислотой, так как она может заменить на 30–50 % в обмене белков организма незаменимую серусодержащую аминокислоту — метионин, поэтому в рационах определяют суммарную потребность в этих аминокислотах.

Лизин, метионин, триптофан являются наиболее дефицитными в питании животных, поэтому их называют критическими (лимитирующими), или особо незаменимыми. Долю незаменимых аминокислот также показывает аминокислотный индекс (отношение незаменимых аминокислот к заменимым), который для большинства травянистых кормов составляет от 0,70 до 0,95. Важно учитывать роль незаменимых аминокислот в животном организме и признаки их дефицита.

*Аргинин* связан с обменом нуклеиновых кислот и углеводов; катализирует синтез мочевины и влияет на воспроизводительную функцию животных, так как участвует в образовании спермы. Дефицит аргинина в рационе сопровождается нарушением белкового и углеводного обменов, а также сперматогенеза. Много аргинина в жмыхах и шротах (20–

57 г/кг), зерновых бобовых (14–30 г/кг), кормах животного происхождения (22–41 г/кг).

*Валин* необходим для образования гликогена из глюкозы и нормального функционирования печени, поджелудочной железы и нервной системы. Дефицит валина в рационах наблюдается редко, поскольку в кормах он содержится в достаточном количестве.

*Гистидин* принимает участие в регуляции обмена веществ, синтезе гемоглобина и эритроцитов. В практических условиях рационы свиней и птицы редко бывают дефицитны по гистидину.

*Изолейцин* принимает участие в синтезе белков из аминокислот рациона и углеводно-жировом обмене. При его недостатке снижается усвояемость аминокислот и протеина в целом.

*Лейцин* участвует в углеводно-жировом обмене и синтезе плазматических и тканевых белков организма. При дефиците лейцина наблюдается отрицательный баланс азота. Корма растительного и животного происхождения обычно обеспечивают организм животных лейцином.

*Лизин* необходим для регуляции азотного, кальциевого и углеводного обменов, синтеза важнейших белков — нуклеотидов, хромопротеидов. Лизин активизирует гемопоэз, влияет на формирование эритроцитов, способствует всасыванию кальция, ускоряет рост и развитие молодняка, поддерживает на высоком уровне молочную продуктивность у самок и яйценоскость у птицы. При дефиците лизина ухудшается аппетит, что приводит к потере массы тела и продуктивности животных; нарушается кальцификация костной ткани; развивается анемия; наблюдается обесцвечивание (альбинизм) шерстного, волосяного и перьевого покровов. Лизин содержится во всех белках, особенно много его в провитаминах. В кормах растительного происхождения лизина меньше, чем в кормах животного происхождения. Злаковые культуры более дефицитны по лизину по сравнению с бобовыми. Например, зерно злаков (кукуруза, овес, ячмень, рожь) содержит 2,8–4,5 г/кг лизина, в то время как бобовые (кормовые бобы, горох, кормовой люпин, соя) — от 14 до 21 г/кг. Много лизина в жмыхах и шротах (12–29 г/кг). Особенно богаты лизином корма животного происхождения. Например, в 1 кг кровяной муки содержится 38–55 г лизина, в кормовых дрожжах — 28–37 г. Передозировка лизина ведет к нежелательным последствиям из-за дисба-

ланса аминокислот. Высокие дозы кристаллического лизина замедляют рост, нарушают обмен аргинина и других веществ, ухудшают состояние здоровья животных.

*Метионин* — моноаминомонокарбоновая серусодержащая аминокислота. В процессе обмена способна связываться с другими соединениями, являясь источником метильных групп. Метионин принимает активное участие в белковом, углеводном и жировом обменах, окислительно-восстановительных процессах организма, необходим для синтеза гемоглобина. Обмен метионина тесно связан с холином и цистином. В рационе животных метионин может быть на 50 % заменен цистином. В нормах потребность определяют обычно суммарно — метионин + цистин. Дефицит метионина в рационах животных сопровождается потерей аппетита, атрофией мышц, ожирением печени и нарушением функции почек, а его избыток приводит к снижению использования азота организмом, увеличивает потребность в аргинине и глицине. Кроме того, наблюдаются дегенеративные изменения в печени, почках, поджелудочной железе. Содержание метионина в кормах различно. Например, в зерне злаковых и бобовых культур его содержится от 1,6 до 2,8 г/кг (за исключением кормового люпина и сои — 3,7–4 г/кг), в жмыхах, шротах и кормовых дрожжах — от 4,4 до 9, в рыбной муке — от 13 до 18 г/кг.

*Треонин* входит в состав многих белков корма, участвует в обмене лейцина и углеводно-жировом обмене, активизирует усвоение других аминокислот рациона. Дефицит треонина в рационах наблюдается редко, поскольку кукуруза, ячмень, шроты, мясокостная или рыбная мука обеспечивают достаточным количеством треонина.

*Триптофан* является предшественником никотиновой кислоты. Триптофан очень важен для организма, так как в процессе его превращения синтезируются такие важные соединения, как серотонин, обладающий мощным сосудосуживающим действием, никотиновая кислота и др. Триптофан и его производные принимают участие в регуляции эндокринного статуса, воспроизводительной функции, гемопоэза и молокообразования. Он необходим для синтеза гемоглобина и глазного пигмента. Триптофан тесно связан с обменом никотиновой кислоты, способствует снижению потребления корма. Недостаток триптофана в рационе не только сопровождается РР-гиповитаминозом, но и приводит

к снижению аппетита и упитанности, а также к атрофии эндокринных желез, в том числе семенников и яичников. Как правило, развивается анемия, снижается уровень белка и гемоглобина в плазме крови. При широком использовании в рационе животных кукурузы описанные симптомы развиваются очень быстро лишь потому, что в кукурузе триптофана содержится вдвое меньше, чем в ячмене или пшенице, а никотиновая кислота хотя и присутствует в достаточном количестве, но связана с другими соединениями и бывает недоступна для животных. Источники триптофана — кровяная и рыбная мука, жмыхи и шроты (5–7 г/кг).

*Фенилаланин* участвует в процессах кроветворения и образования гормонов щитовидной железы. В кормах содержится в достаточных количествах.

*Цистин* ( $\alpha$ -диамино- $\beta$ -дителиопропионовая кислота) — продукт окисления цистеина, относится к серусодержащим аминокислотам. Цистин участвует в белковом и углеводном обменах, в окислительно-восстановительных процессах организма, активизирует инсулин. Вместе с триптофаном участвует в синтезе желчных кислот, необходимых для всасывания ряда продуктов из кишечника. При недостатке в рационе метионина и цистина у животных наблюдается выпадение волос или пера, цирроз печени и предрасположенность к инфекционным заболеваниям. При составлении рационов учитывают потребность в цистине, который в организме животного может быть синтезирован из метионина. Поэтому при составлении рационов метионин учитывается часто вместе с цистином. Недостаток цистина в рационах свиней и птицы может быть восполнен кормовым метионином. Источники цистина — кровяная мука (1 г/кг), рыбная мука (9–13 г/кг), перьевая мука (35,8 г/кг), жмыхи и шроты (6–7 г/кг), зерно бобовых (3–5 г/кг).

В книге «Кормовые ресурсы животноводства» (Москва, ФГНУ «Росинформагротех», 2009), наряду с растворимостью и расщепляемостью протеина, приведены сведения о содержании суммы метионина с цистином в широком наборе кормов по регионам страны. Более подробно состав сырого протеина и содержание в нем незаменимых аминокислот можно получить из книги «Нормы потребностей молочного скота в питательных веществах» (Москва, 2007).

## **2. ЗНАЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ЖИЗНИ РАСТЕНИЙ И ЖИВОТНЫХ**

Микроэлементы в растениях и организме животных находятся в незначительных количествах, но их роль при этом очень велика. Они входят в состав многих ферментов, витаминов, принимают участие во многих обменных процессах в организме животных.

При недостатке или избытке микроэлементов в почве, в первую очередь, страдают растения, которые являются основными источниками кормов для животных.

Наибольшее значение для растений и животных имеют микроэлементы — медь, марганец, цинк, железо, кобальт.

### **2.1. МЕДЬ**

#### **2.1.1. Содержание меди в почвах**

Содержание меди в почвах может существенно различаться и непосредственно зависит от ее содержания в материнской породе и процессов почвообразования. Высокое содержание меди находится в почвах, образовавшихся на горных породах — базальте, андезите и в районах концентрации медных месторождений, а пониженное — на известняках и гранитах. Наибольшее распространение имеют первичные материалы — простые и сложные сульфиды меди. Они легко распространяются и высвобождают ионы меди. Катионы меди склонны к химическому взаимодействию с органическими и минеральными веществами и легко осаждаются анионами — сульфидом, карбонатом, гидроксидом. По этой причине медь в почве малоподвижна и аккумулируется в верхнем слое [56].

По валовому содержанию меди типы почв подразделяются на группы:

- наиболее богатые медью — желтоземы, красноземы, черноземы;
- с низким содержанием меди — дерново-подзолистые, серые лесные, каштановые, сероземы;
- бедные по содержанию меди — верховые торфяники, дерново-карбонатные, торфяно-болотные минеральные супесчаные и песчаные.

Кроме количественного показателя, который зависит от типа почвы, важна форма соединений меди и степень доступности растениям. Формы подразделяются на четыре группы:

- медь в кристаллической решетке первичных и вторичных минералов;
- медь в соединениях с органическим веществом почвы;
- медь в поглощенном состоянии на поверхности коллоидных частей почвы;
- водорастворимые формы меди.

Растения могут питаться только водорастворимыми или обменно-поглощенными формами меди. Водорастворимые соединения меди составляют около 1 % от общего ее количества в почве. Эти соединения легкоподвижны и подвержены вымыванию. Это особенно характерно для супесчаных и песчаных почв с низкой емкостью поглощения. Кроме водорастворимых соединений, хорошей доступностью для растений обладают обменно-поглощенные формы меди, поглощенной органическими и минеральными коллоидами или глинистыми минералами почв [54].

Содержание доступной для растений меди в торфяных и дерново-подзолистых почвах составляет 0,05–5 мг/кг. В черноземах, темно-серых, красноземах концентрация подвижных форм меди колеблется от 4 до 14 мг/кг [55].

В агрохимических исследованиях принята следующая шкала обеспеченности растений медью по содержанию ее подвижных соединений в почве (1N HCl), мг/кг: низкая — 1,5; средняя — 1,5–3; высокая — более 3.

Наибольшая доступность меди для растений наблюдается на кислых почвах. При известковании почв и увеличении pH до 6,0–7,0 подвижность ее снижается, так как медь выпадает в осадок в виде гидроокиси.

Значительное конкурирующее влияние на подвижность меди в почве и поступление ее в растения оказывают железо, цинк, молибден [60].

### **2.1.2. Роль меди в жизни растений**

Основной физиологической ролью меди в растениях является ее участие в качестве компонента ряда ферментов, связанных с окисли-

тельно-восстановительными процессами. Участие меди в метаболических процессах определяется ее физико-химическими свойствами. Ионы меди реагируют с аминокислотами, белками, ферментами, образуя более стабильные комплексы, чем остальные металлы. Ионы меди обладают каталитическими свойствами, которые усиливаются при связывании с белком. Благодаря способности менять свою валентность медь может выступать то как донор, то как акцептор электронов [54].

Установлено большое влияние меди на процесс фотосинтеза, на образование хлорофилла и его устойчивость против разрушения. Стабилизация хлорофилла при улучшении питания медью способствует удлинению фотосинтетической деятельности зеленых органов, задерживая процесс физиологического старения пластид. На большую роль меди в процессах фотосинтеза указывает также то, что почти вся медь зеленого листа сконцентрирована в хлоропластах [26; 32].

В опытах по влиянию меди на интенсивность фотосинтеза в условиях пониженных температур (+5 °С) в течение 16 дней и слабой обеспеченности растений медью выявлено, что растения, достаточно обеспеченные медью, в аналогичных условиях не только не снижали интенсивность фотосинтеза, а, напротив, увеличивали ее на 19 % по сравнению с растениями, имеющими дефицит меди.

Особая роль меди в обмене веществ в растениях заключается в том, что она может активировать самые разнообразные биохимические реакции неспецифическими белковыми компонентами. К такой категории процессов можно отнести, в первую очередь, азотный обмен в растениях [60].

По мнению некоторых исследователей, роль меди в азотном обмене сводится к восстановлению нитритов путем активирования нитритредуктазы и создания активного промежуточного комплекса «фермент–металл–субстрат».

Отмечено положительное влияние меди на фиксацию молекулярного азота. Механизм действия меди заключается в повышении активности медьсодержащего фермента полифенолоксидазы в клубеньках бобовых растений. Внесение меди под люпин на почвах с недостатком подвижной меди способствовало формированию клубеньков и увеличению содержания азота в клубеньках и надземных органах [88].

Медь является единственным элементом, улучшающим рост растений в условиях аммиачного питания. При ее недостатке задерживается включение азота в белок, пептоны, пептиды.

### **2.1.3. Содержание меди в основных видах кормов**

Кроме типа почвы и ее кислотности на содержание меди в растениях оказывают влияние и другие факторы — применение минеральных удобрений, видовые особенности растений, погодные условия.

В наших опытах по изучению влияния минеральных удобрений на накопление растениями меди установлено, что действие азотных удобрений на содержание меди в пастбищных травах зависит от обеспеченности почв этим элементом. На бедных подвижной медью дерново-подзолистых супесчаных почвах (1,2–1,3 мг/кг) внесение возрастающих доз азота от 60 до 300 кг/га приводило к снижению концентрации меди в пастбищных травах до уровня, не удовлетворяющего потребность растений и животных. Медные удобрения на таких почвах повышали урожай трав. На среднеобеспеченных подвижной медью дерново-подзолистых суглинистых почвах (1,5–2,0 мг/кг) содержание меди в травах практически оставалось без изменения. На богатых подвижной медью почвах (свыше 3,0 мг/кг) высокие дозы азотных удобрений увеличивали потребность пастбищных трав в меди, накапливая ее до величины, оптимальной для животных (6,5–8,7 мг/кг сухого вещества). Внесение медных удобрений не отражалось на величине урожая, но способствовало улучшению качества пастбищного корма [48].

Аналогичная реакция злаковых пастбищных трав на потребление меди под влиянием азотных удобрений наблюдалась и в опытах Otto Knabe.

Фосфорные удобрения при систематическом внесении уменьшали содержание меди в пастбищных травах независимо от обеспеченности почв подвижной медью, но на торфяно-болотной почве действие фосфорных удобрений было незначительным. Также не проявилось действие калийных удобрений и извести в первый год применения [48; 49].

Содержание меди в злаковых и бобовых травах зависит и от способа использования травостоя. При пастбищном использовании, при котором происходит трех–четырёхразовое отчуждение и отрастание мо-



лодой травы, концентрация меди в ней находилась в течение пастбищного периода на одном уровне. При сенокосном использовании трав содержание меди как в злаковых, так бобовых травах имеет тенденцию к снижению по мере их роста (табл. 12). Следовательно, корма, заготовленные с сенокосов в поздние сроки вегетации трав, могут быть бедны этим элементом.

**Таблица 12 – Изменение содержания меди с возрастом у разных видов растений, мг/кг сухого вещества**

Виды растений	Даты взятия проб			
	22/V	5/VI	19/VI	3/VII
Люцерна посевная	6,9	5,6	5,0	3,9
Овсяница луговая	6,1	3,7	3,3	2,0
Клевер луговой	7,0	5,9	4,6	4,2

На содержание меди в растениях оказывают влияние и их биологические особенности. Различные кормовые травы, выросшие на одной и той же почве, содержат далеко не одинаковое количество меди. Среди злаковых трав ежа сборная отличается способностью накапливать медь в большем количестве, чем другие злаки. Наряду с ежой сборной высокое содержание меди (10 мг/кг) определили у мятлика лугового и полевицы собачьей. Значительно меньше ее накапливали кострец безостый и пырей (3–4 мг/кг). Тимофеевка луговая и овсяница луговая характеризуются средней концентрацией меди (5,5–6,0 мг/кг) [90].

Концентрация меди в растениях специфична для каждого вида. Бобовые растения и разнотравье в целом богаче медью, чем злаки. Сложноцветные и лютиковые содержат больше меди, чем другие виды разнотравья.

В зависимости от видовых особенностей сельскохозяйственные кормовые культуры обладают неодинаковой отзывчивостью на медь при ее недостатке в почве. К наиболее отзывчивым в убывающем порядке относятся пшеница, ячмень, овес, кукуруза, свекла, люцерна, капуста. Средней отзывчивостью отличаются картофель, клевер красный, соя [48].

Отрицательное влияние на потребление меди злаковыми и бобовыми травами оказывают засушливые погодные условия. Это проявляется на торфяно-болотных и дерново-подзолистых супесчаных почвах.

Характерными признаками недостатка меди у злаковых культур является побеление кончиков молодых листьев, как следствие разложения хлорофилла.

Основным источником меди для животных, особенно в летний период, являются корма растительного происхождения. Принято считать, что полная потребность в меди животными удовлетворяется при ее содержании в растительных кормах на уровне 7–8 мг/кг сухого вещества. Представленные в приложении 2 данные показывают, что в большинстве кормов растительного происхождения ее содержание ниже этой величины. Значительно недостает меди до нормы в соломе, в травах и сене посевных злаков, корнеплодах, сенаже и силосе. В этих кормах содержание меди не превышает 4,0–5,5 мг/кг в сухом веществе. Не полностью удовлетворяет потребность животных в меди сено посевных бобовых (кроме люцерны), зерно, мучка кормовая [36].

Хорошим источником меди являются корма, полученные в процессе переработки зерна и масличных культур — отруби пшеничные и ячменные (8,5–13,0 мг/кг), жмыхи (16–29 мг/кг), шроты (15,0–25,0 мг/кг). Беден медью шрот рапсовый — 4,5 мг/кг в сухом веществе [79].

Наиболее высоким содержанием меди характеризуется сухая барда пшеничная — 122 мг/кг.

#### **2.1.4. Значение меди для животных**

Основной биохимической функцией меди в организме животных является активирование отдельных ферментативных реакций в составе медьсодержащих ферментов.

Медь необходима для кроветворения. Она катализирует включения железа в структуру гема и способствует созреванию эритроцитов на ранних стадиях развития. В составе медьсодержащих белков с ферментативной функцией медь катализирует процессы остеогенеза, защитных функций организма, пигментации и кератинизации шерсти и пера [11].

Медьсодержащие ферменты играют важную роль в окислительно-восстановительных процессах, активируя отдельные этапы тканевого дыхания, при этом атомы меди в ферментах выступают в качестве переносчиков электронов. В составе фермента цитохромоксидазы медь является катализатором реакции окисления органического вещества.

Медь входит в состав белков и ферментов, принимающих участие в регулировании минерального, водного, газоэнергетического обмена. В углеводном обмене медь ускоряет процессы окисления глюкозы, задерживает распад гликогена и способствует его накоплению в печени [24].

Медь необходима животным для нормального развития скелета, так как она стимулирует образование в костях и хрящах органического вещества — оссеина и способствует отложению в них кальция и фосфора.

Нормы потребления меди животными зависят от вида животного, его возраста, физического состояния, назначения. Некоторые исследователи считают, что жвачные животные удовлетворяют потребность в меди при ее содержании 7–8 мг/кг корма. Достаточно такого содержания меди в рационе и свиньям. Птице требуется 5–6 мг/кг корма (табл. 13) [52].

**Таблица 13 – Потребность сельскохозяйственных животных в меди, мг/кг рациона**

Жвачные	Потребность	Свиньи	Потребность	Птица	Потребность
Дойные коровы	8	Свиноматки	5	Цыплята	5
Нетели, телята	8	Поросята	8	Молодки	5
Откормочные быки	8	Свиньи на откорм	5	Куры несушки	5
Овцематки	7	—	—	Индюшата	6
Молодняк	7	—	—	Индейки	6

Более детальные нормы потребления меди для крупного рогатого скота, с учетом живой массы, суточного удоя и жирности молока, разработаны коллективом ученых ВИЖ. Так, дойной корове живой массой 500 кг при удое от 10 до 30 кг молока в сутки достаточно от 80 до 250 мг меди в 1 кг рациона. Если считать, что животные в среднем потребляют 3 кг сухого вещества на 100 кг живой массы, то допускается концентрация меди от 5,3 до 16,6 мг/кг рациона.

Согласно нормам минерального питания, действующим в РФ, в 1 кг сухого вещества рациона свиней должно быть 8–11 мг меди, а овец — 5–10 мг меди и при нормальном уровне серы, что согласуется с нормами питания, принятыми в других странах.

На нормы потребления и усвоения меди из рациона большое влияние оказывают ее антагонисты — сера, молибден, кадмий, цинк, железо. При нормальном содержании меди в растениях опасность медного голодания возможно на почвах, загрязненных серой. В таких местностях даже концентрация меди 15 мг/кг может быть недостаточной для покрытия потребностей КРС и овец, что вероятно связано с переходом меди в рубце животного в сернистое соединение  $\text{CuS}$  — сульфид меди, из которого она практически не усваивается [23].

Аналогичное неблагоприятное действие на усвоение меди из рациона оказывает избыток молибдена, который в организме животного образует  $\text{Cu-Mo}$  комплекс, в котором медь находится в трудноусвояемой форме.

Симптомы медной недостаточности разнообразны в зависимости от вида и возраста животного, но наиболее характерными для большинства животных являются анемия, нарушения роста и развития. Анемия проявляется у птиц и млекопитающих и сопровождается снижением уровня гемоглобина. В зонах, дефицитных по меди, крупный рогатый скот и другие животные страдают остеопорозом — лизухой, а у телят наблюдаются явления, напоминающие рахит. Характерными признаками недостаточности меди в рационе овец являются замедление роста шерсти, потеря ее извитости и блеска, депигментация [107].

Недостаток меди у свиней вызывает частичную деформацию конечностей с изменениями в суставах.

Предполагается, что проявление тех или иных симптомов медной недостаточности обусловлено конкуренцией за медь между отдельными ферментными системами организма, при которой одни системы «выпадают» раньше других.

## **2.2. МАРГАНЕЦ**

### **2.2.1. Содержание марганца в почвах**

Марганец — один из наиболее распространенных химических элементов. Его содержание в земной коре высокое — 0,8 %.

В почвах марганец находится в разнообразных соединениях:

- солей и водорастворимых соединений —  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnSO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;
- соединений с органическими кислотами — молочной  $\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; муравьиной  $\text{Mn}(\text{HCO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; уксусной  $\text{Mn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;
- оксидов и гидроксидов высшей степени окисления, которые, прежде чем стать доступными для растений, должны восстановиться до  $\text{Mn}^{2+}$  и перейти в форму обменных катионов или водорастворимых солей. Обменный марганец переходит в почвенный раствор при действии на почву нейтральных солей.

Содержание и формы марганца в почвах определяется различными факторами:

- составом почвообразующих пород;
- условиями миграции и трансформации первичных соединений в почве.

Под воздействием различных почвенных процессов марганец из почвообразующих пород перераспределяется по компонентам почвы. Он входит в состав кристаллической решетки минералов, адсорбируется на поверхности почвенной биоты, соединяется с оксидами и гидроксидами железа, находится в растворенном состоянии в почвенном растворе [31].

Доступные формы марганца для растений складываются из трех групп соединений — водорастворимого, обменного и легковосстанавливаемого.

Динамика подвижных форм марганца зависит от окислительно-восстановительных процессов, протекающих в почвах. Растениям доступны лишь соли двухвалентного марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ), который при окислении до степени ( $\text{Mn}^{4+}$ ) становится недоступен.

В зависимости от минералогического состава, степени разрушенности почвенных минералов в доступные для растений формы переходит не более 1 % марганца от его валового запаса.

Распределение марганца в толще почвы неоднородное. Концентрируется он не только в виде конкреций, но и в виде примазок, обогащенных другими элементами, что характерно почти для всех видов почв.

Наиболее высокое содержание марганца отмечается в почвах, развитых на основных породах, богатых железом и органическим веществом. Марганец в основном аккумулируется в верхнем слое почвы из-за его фиксации органическими веществами. Основными барьерами на пути перемещения марганца в почве является щелочная среда, карбонаты и повышенное содержание гумуса [53].

Различные виды почв значительно различаются по содержанию валового и обменного марганца (табл. 14).

**Таблица 14 – Содержание общего и подвижного марганца в почвах, мг/кг**

Почва	Содержание марганца	
	общего	подвижного
Дерново-подзолистая суглинистая	1270	50–150
Торфяно-болотная (верховая)	330	45
Сероземы	1000	1,5–125
Черноземы	740	10–75
Каштановые и бурые	960	1,5–125

На подвижность марганца влияют различные факторы. Подвижность марганца ниже в почвах, образовавшихся на карбонатных породах, имеющих высокое содержание обменных кальция и магния и высокую буферную способность. Это характерно для черноземов с рН 6,5–7,0. На почвах, образовавшихся на валунной мергелевой глине с малой подвижностью кальция и магния и низкой буферной способностью, наоборот, подвижность марганца возрастает. К этой группе относятся подзолистые, дерново-подзолистые типы почв с рН 5,0–5,5 [61].

Повышению подвижности марганца в кислой почве способствуют ее недостаточная аэрация и повышенное увлажнение. Концентрация подвижного марганца в таких почвах может превышать безопасный уровень для растений.

Повышение реакции почвенной среды от нейтральной до щелочной и недостаток влаги сдвигает равновесие в сторону более высоковалентных форм марганца, что ухудшает обеспеченность растений этим элементом.

Следовательно, наиболее важным фактором изменения подвижности марганца в почвах является реакция почвенной среды, которая поддается урегулированию. Группировка почв по содержанию подвижного марганца представлена в приложении 4.

### 2.2.2. Роль марганца в жизни растений

Марганец необходим для жизнедеятельности всем растительным организмам. Растения поглощают и распределяют марганец по органам в основном в результате метаболических процессов, хотя возможно его пассивное поглощение при высоких уровнях содержания в почвенном растворе.

В растения марганец поступает в виде двухвалентного катиона ( $Mn^{2+}$ ) и содержится в основном в меристематических тканях, поэтому его значительные концентрации обнаруживают в молодых органах растений.

Одной из наиболее важных физиологических функций марганца в растениях является его участие в окислительно-восстановительных процессах. Исходя из высокого окислительно-восстановительного потенциала марганца, можно предположить, что он выполняет такую же важную роль для растительных клеток, как железо — для животных [9].

Марганец входит в состав, либо активирует ряд ферментативных систем, таких как фосфаттрансферазы и аргиназы. Марганец способен замещать в других ферментах магний и регулировать отношение  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , тем самым влияя на окислительные процессы, совершающиеся с помощью железа.

Марганец служит катализатором процессов дыхания, в которых его роль обусловлена каталитическим действием в сочетании с пероксидазной системой растений [88].

Марганец участвует в процессе фотосинтеза в его кислородообразующей системе, в переносе электронов. Слабо связанная форма марганца в хлоропластах участвует непосредственно в выделении кислорода растениями, а прочно связанная — в переносе электронов. При любой степени недостаточности марганца в растениях угнетаются только те реакции фотосинтеза, которые связаны с образованием кислорода. Предполагается, что марганец действует на промежуточную реакцию между фотолизом воды и образованием кислорода.

Отмечено влияние марганца на азотный обмен растений. Марганец на фоне нитратного азота является восстановителем, а на фоне аммиачного азота выступает в роли окислителя. Роль марганца в реакциях

азотного обмена объясняется в незначительной степени его нахождением в составе фермента гидроксиламинредуктазы [60].

Марганец положительно влияет на физиологические процессы в растениях: ускоряет рост и развитие, способствует накоплению и передвижению ассимилятов, увеличивает число устьиц, уменьшает толщину пробковой ткани в сахарной свекле, способствует утолщению клеточных стенок и увеличивает прочность стебля злаков.

### **2.2.3. Содержание марганца в основных видах кормов**

Содержание марганца в растениях колеблется в широких пределах — от 10 до 1000 мг/кг и более, что зависит от многих факторов, но наиболее значимые из них — это тип почвы и ее кислотность [4].

В наших опытах изучение влияния минеральных удобрений на содержание марганца проводилось в условиях имитации пастбищного использования трав на дерново-подзолистых почвах с реакцией почвенной среды от pH 4,5 до pH 6,3 и с высокой обеспеченностью легкодоступными формами марганца (от 70 до 110 мг/кг почвы). Изучалось действие азотных, фосфорных и калийных удобрений в дозах от 60 до 300 кг/га действующего вещества. Результаты исследований показали, что как на кислой дерново-подзолистой почве, так и на дерново-подзолистой почве с pH 6,3 влияние удобрений в отдельности и при их совместном применении было минимальным, содержание марганца в травах было незначительным. Однако, несмотря на высокую подвижность марганца в дерново-подзолистой почве с pH 6,3 (70–80 мг/кг почвы), среднее содержание марганца в растениях в течение всего периода вегетации не превышало 200 мг/кг, в то время как на кислой дерново-подзолистой почве (pH 4,3) примерно с таким же содержанием подвижного марганца (80–100 мг/кг) трава накапливала этот элемент до 750 мг/кг сухого вещества [90].

Из этого можно сделать вывод, что на поступление марганца в растения большее влияние оказывает реакция почвенной среды, а не содержание подвижных форм марганца в почвах.

В условиях имитации пастбищного использования трав наблюдалось накопление растениями марганца от первого к последующему циклу стравливания на всех типах почв, и эта динамика не зависела от ки-



слотности, механического состава, форм и доз применяемых минеральных удобрений.

Некоторые исследователи объясняют это отставанием образования вещества урожая от скорости поглощения растениями марганца. Другие исследователи (Власюк П. А.) предполагают, что корневая система растений способна накапливать из почвы марганец до высокой степени насыщенности, а затем быстро высвобождать в надземную часть растений. Но так как вегетативная часть растений периодически отчуждается, а накопление марганца корневой системой продолжается, то после каждого скашивания пастбищного травостоя во вновь отрастающей травостой поступает большее количества марганца. К тому же и урожай зеленой массы к концу вегетационного сезона снижается.

Согласно многим литературным данным, приемом, оказывающим влияние на поступление марганца в растения, является известкование почв.

В опытах со злаковыми пастбищными травами (Милашкойте Б. С.) при снижении под действием извести кислотности почвы с рН 5,2 до рН 6,5 содержание марганца в травах уменьшилось с 280 до 130 мг/кг, в других опытах (Обухова З. Д. и др.) внесение извести в дозе, соответствующей 1,0 гидролитической кислотности, способствовало снижению содержания марганца в злаковых травах с 158 до 25 мг/кг. В наших опытах влияние извести на содержание марганца в пастбищных травах изучалось на дерново-подзолистой суглинистой почве с рН 4,5. Как показали результаты исследования, известь снижала содержание марганца в злаковых и бобовых травах. В последующие годы действие извести усиливалось, особенно на фоне фосфорно-калийных удобрений (табл. 15) [46; 47].

**Таблица 15 – Влияние извести на содержание марганца в травах, мг/кг в сухом веществе**

Вариант	Злаки	Бобовые	Злаково-бобовая травосмесь
Без извести и удобрений	325	212	308
Известь 3,5 т/га	157	165	157
Известь 7,0 т/га	142	150	144
P <sub>60</sub> K <sub>90</sub> (фон)	400	344	370
Фон + известь 3,5 т/га	312	236	360
Фон + известь 7,0 т/га	224	186	247

Существует мнение (Хенниг, Власюк П. А.), что отличительной способностью злаковых трав является более высокое потребление марганца по сравнению с бобовыми. Однако большинство этих данных было получено в опытах с дикорастущими травами, без применения удобрений. Результаты исследований, полученные в наших опытах, не всегда это подтверждают. Сравнивая концентрацию марганца в злаковых и бобовых травах, выращенных в варианте абсолютного контроля и при внесении извести, можно отметить, что на почвах, бедных фосфором и калием, злаковые травы могут быть богаче марганцем, чем бобовые. Однако применение фосфорно-калийных удобрений усиливает потребление марганца и, в первую очередь, бобовыми травами. Применение извести выравнивало содержание марганца в злаковых и бобовых пастбищных травах, но оставалось еще очень высоким, превышающим потребность животных в 2–4 раза [78].

Незначительного избытка марганца в растениях и рационе можно не опасаться, так как марганец, если даже учитывать его антагонизм с железом, относится к самым малоядовитым микроэлементам. Поэтому случаев отравления марганцем через корма в литературе не описано (Георгиевский В. И. и др.) [11].

В зависимости от места произрастания в растениях может наблюдаться и недостаток марганца. Симптомы недостатка марганца чаще проявляются в растениях на карбонатных, торфяных, пойменных, лугово-черноземных и переизвесткованных дерново-подзолистых почвах.

Минимальное содержание марганца в растениях колеблется от 10 до 25 мг/кг сухой массы.

Визуальные симптомы недостатка марганца в растениях различны. Признаки недостатка марганца проявляются, прежде всего, на молодых листьях, у их основания. У двудольных при недостатке марганца наблюдается межжилковый хлороз. У злаковых трав хлоротичные пятна имеют вид удлиненных полосок, а у свеклы листовая пластинка приобретает темно-красный цвет с пораженными бурыми участками. При острой недостаточности марганца у растений, характеризующихся высокой потребностью в нем, наблюдается полное отсутствие плодоношения [101].

При недостатке марганца наблюдается слабое развитие корневой системы.

Марганцевая недостаточность у растений обостряется при низкой температуре и высокой влажности.

По степени потребности в марганце растения подразделяются на группы: высокая потребность — озимая пшеница, яровая пшеница, овес, горох, озимый рапс, свекла; средняя — озимая рожь, яровая рожь, картофель, люцерна, кукуруза; низкая — бобы, люпин, горчица [88].

Основным источником кормов в летне-осенний период для КРС и других видов животных являются естественные и посевные травы лугов и пастбищ, которые являются хорошими источниками марганца. Содержание марганца в этих кормах колеблется от 50 до 200 мг/кг (приложение 2).

Низкой концентрацией марганца характеризуются корнеплоды — 10–20 мг/кг, зерно — 20–25 мг/кг, корма, полученные при переработке молока — 2–13,5 мг/кг [79].

#### **2.2.4. Значение марганца для животных**

Одной из основных биохимических функций марганца является его участие в окислительно-восстановительных процессах фосфорилирования, что подтверждается быстрым аккумулярованием его в митохондриях печеночных клеток.

Марганец является неспецифическим активатором многих ферментов: гидролаз, киназ, декарбоксилаз. Ионы марганца необходимы для активации цикла ди- и трикарбоновых кислот. Он также оказывает влияние на синтез гемоглобина в крови и образование росткового слоя костей. Действие марганца на костную ткань обусловлено его активирующим влиянием на щелочную фосфатазу и синтез мукополисахаридов в матрице кости и хрящах.

Марганец обладает специфическим липотропным действием, повышает утилизацию жиров в организме и противодействует жировой дегенерации печени.

Из всех микроэлементов марганцу отводится первостепенная роль в регуляции функции воспроизводства у жвачных животных. При этом его действие, вероятно, связано с участием в синтезе холестерина, который принимает непосредственное участие в образовании половых гормонов [11; 87].

Потребность животных в марганце не является постоянной величиной, так как она в некоторой степени зависит от действия синергистов и антагонистов. Жвачные животные в достаточной степени обеспечены марганцем при его содержании 60 мг/кг сухого вещества корма.

Потребность свиней в марганце меньше, чем у других домашних животных, так как они способны утилизировать из корма более высокий процент марганца, чем другие виды животных.

Потребность марганца у птицы зависит от породы и линии. В качестве надежной дозы рекомендуется 60 мг/кг сухого вещества рациона (табл. 16) [85].

**Таблица 16 – Потребность в марганце разных видов сельскохозяйственных животных**

Вид животных	Потребность, мг/кг
Крупный рогатый скот, овцы	60
Племенные свиньи, поросята до 20 кг	30
Откормочные свиньи свыше 20 кг	20
Утки	50
Цыплята, племенные куры	45–60
Племенные и откормочные индейки	70

Все виды животных усваивают марганец в ограниченных количествах. У жвачных животных всасывается около 1 % марганца корма, у свиней в зависимости от массы тела — 10–15 %, поэтому явление недостатка марганца отмечается, главным образом, у жвачных и птицы. Явление недостатка марганца у жвачных выражается в плохой оплодотворяемости и других нарушениях половой деятельности не только у самок, но и самцов.

Свиньи менее чувствительны к дефициту марганца. Только при очень низком его уровне в рационе (0,5 мг/кг) наблюдается замедление роста скелета, нарушение половых циклов, рождение слабых поросят.

Недостаток марганца в рационе может возникнуть, в первую очередь, при высококонцентратном типе кормления с включением жмыхов и шротов, а также при использовании кормов с лугопастбищных угодий, у которых рН почвы превышает 6,5, что наблюдалось при известковании и других приемах интенсификации.

Различные виды животных хорошо переносят значительные количества марганца в корме, поскольку всасывание марганца в пищеварительном тракте ограничено, но слишком большие дозы марганца — 250 мг/кг для овец и 2600–3000 мг/кг для телят — оказывают отрицательное влияние на рост, снижают уровень гемоглобина, изменяют состав микрофлоры рубца [30].

## 2.3. ЦИНК

### 2.3.1. Содержание цинка в почвах

Основным источником цинка в почве является материнская порода, из которой цинк поступает в почву в процессе выветривания, в результате чего образуется подвижный ион цинка ( $Zn^{2+}$ ), который может адсорбироваться как минералами, так и органическими соединениями. В большей части почв цинк аккумулируется в их верхних слоях, в соединениях гидроокиси железа и алюминия.

Основными потенциальными источниками цинка в почве являются все его гидроксиды и окислы, потому что их растворимость в  $10^5$  раз выше, чем цинка, адсорбированного твердой фазой почвы.

Растворимость цинка в почве, а следовательно, и его доступность растениями, зависит от кислотности почвенного раствора, содержания глинистых минералов и гидроксидов железа и алюминия. При кислотности среды ниже pH 7 цинк в почве находится в форме  $Zn^{2+}$ ; в диапазоне pH 7–10 — в форме  $Zn(OH)^+$ ; в среде свыше pH 10 доминирует форма  $Zn(OH)_2$ . В связи с этим в почвах различают формы цинка: водорастворимые обменные, легкорастворимые, кислоторастворимые, фиксированные и прочнофиксированные [53].

Наиболее подвижной формой цинка в почве считается  $Zn^{2+}$ , однако в почвах могут присутствовать и другие ионные формы [53].

Цинк наиболее подвижен и биологически доступен в кислых легких минеральных почвах. Фракция цинка, связанная с окислами железа и марганца, более доступна растениям.

Взаимодействие цинка с карбонатами представляет собой разновидность химического поглощения (хемосорбции). Реакция начинается с адсорбции цинка на поверхности карбоната ( $Zn_4Ca-3CO_3$ ) и заканчивает-

ся осаждением цинка в форме карбоната  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_3$ . Закрепление цинка в карбонатных почвах резко усиливается в присутствии окислов железа. На таких почвах растения часто испытывают дефицит цинка [64].

Недостаток доступного для растений цинка наблюдается в песчаных, карбонатных (черноземы), в значительной степени известкованных, богатых органическим веществом (торфяные) и с высоким содержанием фосфора почвах.

Достаточно распространенной причиной дефицита цинка у растений является высокое содержание фосфора в почве, который способен создавать с цинком труднорастворимые и комплексные соединения [57].

На кислых дерново-подзолистых почвах риск недостатка цинка из-за наличия фосфора возрастает с внесением фосфорных удобрений в комплексе с известкованием. Известкование подавляет отрицательное действие алюминия, что способствует росту корневой системы и побегов растений и, соответственно, для их роста и развития требуется дополнительное потребление цинка. Это приводит к еще большему дефициту цинка в почве.

В кислых дерново-подзолистых почвах содержание подвижных форм цинка (1,5–2,5 мг/кг) выше, чем в почвах с близкой к нейтральной и щелочной реакцией среды. В черноземах, каштановых и бурых почвах содержание подвижных форм цинка обычно не превышает 0,25 мг/кг. Дерново-подзолистые почвы Нечерноземной зоны в целом среднеобеспечены цинком. Среднестатистическое содержание подвижного цинка составляет 2,8 мг/кг почвы. Максимальное содержание цинка в почвах некоторых районов Московской области достигает 23 мг/кг. Это характерно при использовании в качестве удобрений осадков сточных вод.

Дополнительное поступление цинка в почву возможно в зонах различных промышленных производств и автомагистралей. С дождевыми осадками и ветром пыль, аэрозоли, мелкие частицы, содержащие цинк, могут переноситься на большие расстояния и оседать на поверхности почвы, листьях растений и деревьях. Пойменные почвы получают цинк и другие микроэлементы из потока воды и осаждающихся частиц [58].

Баланс цинка в поверхностных слоях почв в различных экосистемах показывает, что атмосферное поступление этого металла превышает его вынос за счет выщелачивания и образования биомассы.

Градации обеспеченности почв подвижным цинком представлена в приложении 4.

### **2.3.2. Роль цинка в жизни растений**

Цинк является необходимым элементом для роста и развития растений. Цинк не участвует в окислительно-восстановительных реакциях, потому что не меняет степень окисления. Все многообразие функций цинка в растениях, его роль в углеводном, фосфорном и белковом обмене определяется его наличием во многих ферментативных системах, в которых он выполняет каталитическую и структурную функции [88].

Каталитическую функцию цинк выполняет в ферменте карбоангидраза. В этом случае цинк координируется с тремя остатками аминокислот — гистидина, глутамина, аспарагина и молекулой воды. Карбоангидраза катализирует разложение гидроокиси углерода на воду и углекислый газ, способствуя его использованию в процессе фотосинтеза.

Структурную функцию цинк выполняет в алкогольдегидрогеназе и Zn-белках, включенных в ДНК.

Цинк принимает участие в образовании фитогормонов ауксина. Это связано с тем, что цинк, повышая активность триптофансинтетазы, влияет на образование аминокислоты триптофана, которая является предшественником ауксина. Цинк связан и с метаболизмом ауксина. При его недостатке в тканях уменьшается уровень индолилуксусной кислоты. Об этом в первую очередь указывает подавление роста в длину междоузлий, образование розеточных листьев на молодых побегах.

Цинк тесно связан с белковым синтезом, являясь структурным компонентом рибосом. Влияние цинка на белковый синтез осуществляется через регуляцию активности РНК-азы [60].

Цинк принимает участие в процессе окислительного фосфорилирования. При условиях недостатка цинка происходит нарушение этого процесса. Свидетельством этому является при недостатке цинка значительное увеличение неорганического фосфора в корнях, листьях, стеблях растений и уменьшение количества органических соединений фосфора — фосфора нуклеотидов, липидов и нуклеиновых кислот [88].

Наблюдается прямая зависимость между содержанием цинка в растениях, скоростью дыхания и ростом.

Нарушение деятельности ферментов дыхательного цикла сказывается на активности других, самых разнообразных ферментных систем. При этом в первую очередь изменяется деятельность окислительных ферментов.

Под влиянием цинка улучшается синтез сахаров и крахмала, увеличивается общее содержание углеводов, белковых веществ, аскорбиновой кислоты и хлорофилла, повышается засухоустойчивость, жаро- и холодостойкость растений [97].

### **2.3.3. Содержание цинка в основных видах кормов**

Основными источниками цинка для животных являются корма растительного происхождения. Содержание цинка в растениях варьирует в широких пределах и зависит от многих факторов.

Среднее содержание цинка в растениях колеблется от 10 до 300 мг/кг сухого вещества. Форма поступления цинка в растения точно не установлена, но мнения многих исследователей сходятся на том, что растения в основном поглощают цинк в форме иона  $Zn^{2+}$  и гидратированных форм —  $Zn(OH)_2$ . При низкой концентрации цинка в почвенном растворе поглощение происходит преимущественно через прямой корневой контакт, и оно метаболически контролируется.

Для каждой биогеохимической зоны характерны определенные типы почв, физико-химические свойства которых отражаются как на минеральном, так и видовом составе кормовых растений. Это особенно проявляется на лугах и пастбищах. Растения, произрастающие на карбонатных почвах, с реакцией почвенной среды pH 7 и выше, всегда беднее по содержанию цинка, чем на кислых дерново-подзолистых почвах и других типах почв, у которых почвообразующей породой являются базальт, лесс, моренные суглинки, различные сланцы, песчаники.

Согласно имеющимся литературным источникам, на поступление цинка в растения могут оказывать влияние минеральные удобрения и известь. Поскольку опыты проводились в различных условиях, то и выводы авторов по результатам исследований не всегда однозначны.

М. В. Каталымов и Я. В. Пейве отмечали, что концентрация цинка в растениях тесно связана с действием физиологически кислых азотных удобрений. В опыте на дерново-подзолистой суглинистой, среднеобес-



печенной цинком почве наблюдали увеличение содержания цинка в полевых культурах при внесении в почву аммиачной селитры. Повышение накопления цинка растениями авторы объясняют увеличением подвижности цинка в почве под влиянием аммиачной селитры [60].

Иное действие азота отмечено в опытах других исследователей (Ozanne P. G). На бедной цинком дерново-подзолистой песчаной почве при внесении высоких доз азота отмечались симптомы недостаточности цинка у клевера красного. Автор считает, что такое действие азота связано с образованием в корнях клевера лугового металлобелкового комплекса, прочно удерживающего цинк.

Не наблюдалось каких-либо изменений в содержании цинка в растениях при внесении азота в дозе до 450 кг/га в опытах Miller W. J. на дерново-подзолистой почве с рН 6,5–6,8.

В наших опытах действие азотных удобрений на содержание цинка в пастбищных травах изучали на дерново-подзолистых и торфяно-болотных почвах на фосфорно-калийных фонах. В опыте на кислой, слабообеспеченной дерново-подзолистой супесчаной почве внесение аммиачной селитры в дозах от 60 до 300 кг/га в течение трех лет способствовало увеличению подвижности цинка в почве с 1,16 до 1,84 мг/кг и содержания его в травах. Более заметное действие азота проявилось на высоком фоне —  $P_{90}K_{180}$  и высоких дозах азота (табл. 17).

**Таблица 17 – Влияние азотных удобрений на содержание цинка в злаковых пастбищных травах, среднее за три года, мг/кг в сухом веществе**

Варианты	Дерново-подзолистая супесчаная почва	Торфяно-болотная почва	
		старопахотная	вновь освоенная
$P_{60}K_{60}$ — фон	27,7	25,2	26,0
Фон + $N_{60}$	30,6	26,0	28,8
Фон + $N_{180}$	31,2	27,7	29,1
$P_{90}K_{180}$ — фон	29,9	24,0	24,1
Фон + $N_{240}$	34,4	28,6	35,9
Фон + $N_{300}$	36,1	30,2	36,5

В опыте на среднекислой старопахотной и вновь освоенной торфяно-болотных почвах с высоким содержанием органического вещества азотные удобрения способствовали увеличению поступления цинка в растения, но более заметное действие азота проявлялось только при

дозах N 240–300 кг/га. В этом случае отмечалась прямая зависимость между подвижностью цинка в почве и содержанием его в злаковых пастбищных травах.

Растения на изучаемых почвах накапливали примерно одинаковое количество цинка, которое колебалось от 25 до 36 мг/кг. Более высокая его концентрация наблюдалась в период с теплой погодой и умеренным количеством осадков.

О характере взаимодействия в растениях между фосфором и цинком существует несколько предположений.

Авторы многочисленных исследований объясняют снижение концентрации цинка в травах при систематическом внесении высоких доз фосфорных удобрений ростом урожайности трав и наблюдаемом при этом «эффекте разбавления» [57].

Сторонники другой гипотезы считают, что при внесении фосфорных удобрений, недостаток цинка в растениях возникает в связи с образованием малоподвижных труднорастворимых соединений цинка. Многие исследователи также не разделяют и это мнение и считают, что взаимодействие между фосфором и цинком в растениях не может быть объяснено исключительно взаимным ограничением миграционной способности [7].

В опытах ВНИИ кормов изучение влияния суперфосфата на содержание цинка в злаковых травах проводилось на азотно-калийном фоне на разных типах почв. В опыте на дерново-подзолистой супесчаной, бедной цинком почве, применение суперфосфата в течение двух лет в дозах от 30 до 90 кг/га не имело отрицательного действия на содержание в растениях цинка. Среднее содержание цинка в растениях оставалось на уровне фона (25–30 мг/кг). Концентрация цинка в злаковых травах в течение сезона колебалась без определенной закономерности, а по отдельным периодам стравливания наблюдалось незначительное увеличение его содержания [49].

Не проявилось отрицательное влияние фосфора на потребление растениями цинка и на кислой дерново-подзолистой суглинистой, бедной цинком почве (1,4–1,5 мг/кг). Можно предположить, что физиологически кислые азотные удобрения, на фоне которых испытывалось действие фосфора, или препятствуют фиксации цинка фосфором и со-

держание цинка остается без изменения, или способствуют незначительному накоплению его травами, как это отмечалось в опытах Wear J. J.

В опыте на богатой органическим веществом торфяно-болотной среднеобеспеченной подвижным цинком почве действия фосфорных удобрений на содержание цинка в злаковых травах в незначительной степени определялось погодными условиями. В сезон с засушливой погодой с ростом дозы фосфора растения меньше потребляли цинк, а во влажный вегетационный период с пониженной температурой растения вообще не реагировали на дозы фосфора. Его содержание оставалось на уровне фона.

Вероятно, между фосфором и цинком в растениях существует более широкий ареол взаимодействий, не исключая их физиологическую природу и взаимного влияния других элементов питания.

Согласно результатам многих исследований, известкование почв может оказать значительное влияние на накопление цинка растениями.

В опытах на дерново-подзолистых почвах с полевыми культурами с увеличением дозы извести наблюдалось пропорциональное снижение концентрации цинка в зерне и соломе овса, озимой пшеницы, в зеленой массе ярового рапса, клевера лугового (Клебанович Н. В.).

В наших исследованиях влияние извести на содержание цинка в пастбищных травах проводилось на кислой дерново-подзолистой суглинистой почве, слабо обеспеченной подвижным цинком (0,68 мг/кг). Внесение извести в дозе 3,5 т/га уменьшило только кислотность почвы с рН 4,7 до 5,6. Повышение дозы извести до 7 т/га не отразилось на кислотности почвы и подвижности цинка в почве. Слабо проявилось действие извести на содержание цинка в травах в первый год опыта. В последующие годы действие извести усиливалось и снижение концентрации цинка в травах наблюдалось по всем вариантам опыта, как в злаковых, так и бобовых травах, но оставалось на уровне 25–35 мг/кг [49].

Различные виды растений значительно различаются между собой по чувствительности к дефициту цинка (табл. 18).

Из таблицы видно, что кукуруза, бобовые культуры наиболее чувствительны к недостатку цинка, и только пшеница имеет самый низкий показатель, что является ее особенностью.

**Таблица 18 – Чувствительность растений к дефициту цинка**

Чувствительность		
высокая	средняя	низкая
Бобовые	Ячмень	Вика, люцерна
Кукуруза	Картофель	Клевер
Рис	Соя	Овес
Сорго	Суданская трава	Горох
Лен	Свекла	Рожь
Фруктовые деревья	Томат	Пшеница

Нередко, от недостатка цинка на дерново-подзолистых переизвесткованных почвах страдают растения с высокой врожденной чувствительностью к нему. Из полевых культур дефицит цинка чаще всего проявляется на кукурузе в виде образования белого ростка или побеления верхушки. Показателем цинкового голодания у бобовых является наличие хлороза на листьях или ассиметричное развитие листовой пластинки. При недостатке цинка рост побегов подавляется больше, чем рост корней, а урожай семян снижается сильнее, чем урожайность вегетативной массы.

В зависимости от местопроизрастания, ботанических особенностей и способа приготовления растительные корма могут значительно различаться по содержанию цинка (приложение 2).

Слабыми кормовыми источниками по содержанию цинка являются травы естественных угодий, посевных злаков, некоторых бобовых, корнеплоды, солома, в которых содержание цинка находится на уровне 7,5–20 мг/кг. Также слабо обеспечены цинком корма, полученные в процессе силосования (18–25 мг/кг). Сено всех видов трав достаточно обеспечено цинком и является хорошим его источником (25–37 мг/кг) [65].

Независимо от ботанических различий, зерновые культуры имеют свойство накапливать цинк в репродуктивном органе — зерне. Причем наиболее высоким содержанием отличаются растения, которые характеризуются низкой чувствительностью к его недостатку: горох — 40 мг/кг, овес — 35, пшеница озимая — 85 мг/кг сухого вещества [43].

Богаты цинком продукты переработки зерна: жмыхи — 30–54 мг/кг, шроты — 40–94, отруби — 31,5–59,0 мг/кг.

Высоким содержанием цинка характеризуются мясокостная мука, кормовые дрожжи, рыбопродукты (66–90 мг/кг).

#### 2.3.4. Значение цинка для животных

Цинк является незаменимым для животных микроэлементом. Функции его в организме очень многообразны. Он влияет на процессы развития костной ткани, воспроизводительную функцию, стимулирует обмен нуклеиновых кислот, белков, углеводов. Участие в этих процессах связано с действием ферментов, для которых цинк является активатором. Цинк косвенно влияет на биосинтез белков, поддерживая определенную конфигурацию РНК.

Основное значение цинка в организме — участие в процессе дыхания. Он служит катализатором в окислительно-восстановительных процессах, повышает физиологическую активность витаминов [87].

В качестве структурного компонента цинк входит в молекулы карбоангидразы, карбоксилпептидазы, дегидрогеназ глутаминовой и молочных кислот, а в качестве неспецифического катиона цинк активирует уриказу, дипептидазу кишечного сока.

Потребность крупного рогатого скота в цинке удовлетворяется при содержании 30–50 мг в 1 кг сухого вещества корма. Высокое содержание в рационе меди и кадмия увеличивает потребность животных в цинке. Минимальная потребность в цинке оценивается примерно в 20 мг/кг.

Согласно нормам кормления, разработанных учеными ВИЖ, для коров живой массой 500 кг и удоем от 20 до 30 кг молока в сутки при жирности 3,8–4,0 % необходимо 875–1560 мг цинка на голову в сутки.

Норма потребности цинка для свиней живой массой от 40 до 120 кг и суточным привесом от 550 до 800 г составляет для всех групп 50 мг в 1 кг сухого корма [59; 87].

Птица характеризуется высокой потребностью в цинке, особенно птица, предназначенная для воспроизводства (табл. 19).

При длительной пастьбе животных на бедных цинком естественных пастбищах или использовании рационов с содержанием цинка менее 4 мг/кг у животных наблюдаются случаи проявления цинковой недостаточности, которые характеризуются следующими признаками.

При исключительно бедных цинком рационах поедаемость корма уменьшается уже в первые дни. Как молодые, так и более взрослые животные уже через короткое время начинают отличать рацион с нормаль-

ным содержанием цинка, от рационов, бедных цинком. Некоторые исследователи предполагают, что снижение поедаемости корма связано с изменениями разной степени выраженности в тонком и толстом отделах кишечника, то есть происходит увеличение количества выделяемой слизи и изменение ее химического состава.

**Таблица 19 – Нормы потребности птицы в цинке**

Возрастная и производственная группы	Потребность в цинке, мг/кг
Цыплята (0–8 недель)	40
Молодки	40
Куры-несушки	45
Племенные куры	60
Бройлеры	50
Племенные индейки	70
Откормочные индейки	70
Откормочные утки	50
Племенные утки	60

Снижение поедаемости корма приводит к замедлению роста. Предположительно это связано с реакцией тканей (клеточных мишеней) на дефицит цинка в рационе.

У жвачных животных при недостатке цинка нарушается воспроизводительная функция, воспаляются слизистые оболочки рта и носа, огрубевает шерстяной покров, суставы становятся малоподвижны. Наблюдается характерное скрежетание зубами [52].

При недостатке цинка в рационе наблюдается поражение кожи. Это особенно выражено у свиней. Болезнь проявляется в виде типичных изменений кожи, начинающихся на внутренней стороне бедра и распространяющихся по всему телу. Этому заболеванию особенно подвержены молодые поросята при интенсивном содержании и кормлении вдоволь сухим рационом. Паракератоз у свиней возникает не только при низком содержании цинка в рационе, но и при высоком содержании в кормах кальция или веществ, подавляющих активность щитовидной железы, поэтому нельзя допускать снижения соотношения Ca : Zn ниже 125 : 1 и выше 250 : 1. Применение больших доз кальция может изменить распределение цинка у поросят еще в период внутриутробного развития.

При недостатке цинка в рационе птица отстает в росте, нарушает-

ся процесс оперения, наблюдается поражение конечностей — утончение трубчатых костей, искривление суставов. По мнению некоторых исследователей, разрастание костной ткани при недостатке цинка обусловлено недостаточным образованием фосфатазы в эпифизном хряще.

Зарегистрированы случаи недостаточности цинка у цыплят при использовании протеина соевого шрота, который, вероятно, переводит цинк в малоусвояемую форму [11].

Диапазон между биотической (необходимой) и токсической дозой цинка очень широк, поэтому в практических условиях избыток цинка маловероятен, но он может возникнуть при хранении кормов в оцинкованных емкостях или когда животным были даны слишком высокие дозы цинка. Это, в первую очередь, относится к таким кормам как силос, который содержит много органических кислот. Кислое молоко сильно обогащается цинком. Образующийся при этом лактат цинка более токсичен, чем другие цинкосодержащие соединения.

Острая форма отравления цинком маловероятна. Обычно животные поедают мало корма, если он обогащен цинком. К тому же цинк в организме не аккумулируется, а выводится.

Признаками отравления цинком являются снижение поедаемости корма, вялость, поносы, анемия.

Исходя из физико-химических свойств цинка, можно предположить, что избыток цинка вызывает нарушение обмена меди, происходит обеднение этим элементом печени, почек, крови и других органов животного [11].

Токсичной считается концентрация цинка в рационе более 0,1 %. Жвачные животные более чувствительны к избытку цинка, чем свиньи, птицы и лошади. Свиньи способны переносить до 0,5 % цинка в рационе длительное время. Токсикоз быстро исчезает при исключении из рациона цинка и дополнительном введении в рацион солей меди и железа [12].

## **2.4. ЖЕЛЕЗО**

### **2.4.1. Содержание железа в почвах**

Железо является одним из самых распространенных элементов в литосфере. Его общее содержание в почвах составляет около 4 % и за-

висит как от состава материнской породы, так и от характера процессов, протекающих в почвах [53].

В почвах железо подразделяют на силикатные и несиликатные формы. Силикатные формы входят в состав кристаллических решеток первичных и вторичных (глинистых) минералов, являясь компонентом почвообразующих пород — гематита, маггемита, гемита, пирита, сульфида железа.

Несиликатные формы железа подразделяются на:

- окристаллизованные оксиды и гидроксиды;
- аморфные соединения (железистые и гумус-железистые);
- подвижные соединения (обменные и водорастворимые).

Для питания растений наибольшее значение имеют подвижные формы железа, которые в основном представлены органоминеральными соединениями, а также присутствуют в виде оксидов и гидроксидов, связанных с поверхностью некоторых минералов.

Подвижность железа в почве определяется растворимостью его соединений и зависит от реакции почвенной среды, ее окислительно-восстановительного потенциала, процессов комплексообразования и гидролиза.

Подвижность железа в почвах во многом определяется растворимостью аморфных водных окислов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ . Растворимость гидроксида  $\text{Fe}^{3+}$  входит в число основных факторов, контролирующих подвижность железа в почве. С увеличением значений рН на единицу концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в почвенном растворе уменьшается в 1000 раз, достигая в диапазоне рН 6,5–8,0 самого низкого уровня —  $10^{-22}$  моль/л, в то время как концентрация растворимого железа, необходимая для нормального роста растений, должна составлять  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  моль/л.

Минимальное содержание растворимого железа отмечается при щелочных значениях рН, что характерно для чернозема и карбонатных почв.

В кислой и сильно кислой среде (рН < 3) подвижность гидроокиси железа в почвенном растворе увеличивается, образуются ионы железа ( $\text{Fe}^{3+}$ ). В восстановительных условиях окисное железо переходит в закисное с образованием растворимых соединений — углекислого железа, углекислого кислого железа, сернокислого железа, доступных для рас-



тений. Повышенная растворимость соединений железа, что характерно для дерново-подзолистых почв, угнетает растения [31].

Таким образом, поведение железа в почве во многом определяется его способностью изменять валентность в зависимости от физико-химических условий. Окислительные и щелочные условия способствуют осаждению железа, а кислые и восстановительные — растворению его соединений.

Соединения железа с органическим веществом почвы представляют важный резерв доступных соединений для растений.

В горизонтах почвы с высоким содержанием органического вещества, железо большей частью находится в хелатной форме, но при этом и минералы и органические соединения легко подвержены преобразованиям. С железом взаимодействуют в почве гуминовые вещества, органические кислоты, фульвокислоты.

Взаимодействие железа с гуминовыми веществами приводит к образованию как водорастворимых, так и нерастворимых в воде соединений, но, как правило, нерастворимые соединения железа преобладают.

Фульватные комплексы железа, в этой связи, представляются более важным фактором, определяющим и миграцию железа по профилю почвы и его доступность растениям.

Содержание железа в пахотном горизонте различных почв достигает значительных величин (табл. 20).

**Таблица 20 – Содержание валового железа в различных типах почв**

Почва	Железо, %
Чернозем южный	1,5–2,1
Перегноино-карбонатная	2,5—4,0
Дерново-подзолистая	0,2
Подзолы	0,02

Градации обеспеченности почв подвижным железом представлена в приложении 2.

#### **2.4.2. Роль железа в жизни растений**

Железо — один из важнейших среди микроэлементов, которые содержатся в растениях. Оно находится в них в более значительных количествах, чем другие элементы.

Железо входит в состав многих важных ферментных систем, в том числе цитохромов — переносчиков электронов, принимающих участие в дыхании растений, а также окислительных ферментов пероксидазы и каталазы. Во всех этих ферментах железо присутствует в простетической группе в виде гема, в котором центральный атом железа связан с четырьмя атомами азота пиррольных колец порфирина. При этом у атома железа остаются свободными два места для связи с молекулами других соединений [88].

Наличие в растениях форм железа с различной валентностью позволяет ему участвовать в основных окислительно-восстановительных реакциях фотосинтеза, дыхания, биосинтеза хлорофилла [106].

Без железа в листьях растений хлорофилл не образуется, хотя железо и не входит в состав его молекулы.

Установлено, что в биосинтезе хлорофилла принимают участие ферменты, содержащие железо. Их цитохромная система способствует ускорению реакции окислительного фосфорилирования, так как в основе системы имеются железопорфирины, способные переносить электроны при окислении и восстановлении. Одно из мест участия железа в биосинтезе хлорофилла связано с образованием белка хлоропластов, которые являются основным местом утилизации железа в растениях.

В фотосинтезе железо участвует в комплексе с металлопротеинами, в электрон-транспортной цепи тилакоида, посредством гема и железосерного кластера — ферродоксина, который является конечным переносчиком электронов фотосинтетической цепи. Последующие окисления ферродоксина служат источником энергии для протекания других реакций, которые приводят к расщеплению воды, диоксида углерода и, наконец, к синтезу глюкозы.

Ферродоксин — это кислый гидрофильный белок, содержит два или четыре атома  $Fe^{3+}$  и четыре атома серы в расчете на один каталитический центр. Он относится к группе Fe-S белков, в которой металл включен в кластеры тиоловыми группами цистина или неорганической серой.

Ферритин может быть восстановителем для ряда биохимических процессов. Он участвует в реакции восстановления нитрата до нитрита и нитрита до аммония в составе ферродоксиннезависимой нитрат-

и нитритредуктаз.

В цикле восстановления, катализируемом системой глутаминсинтаза — глутаминноксоглутарат-аминотрансфераза, образуются аминокислоты, вовлекаемые в синтез белка.

В составе пероксидазы и каталазы железо участвует в трансформации пероксида водорода. Гемовая часть фермента играет роль активного центра, участвующего в разложении или активации  $H_2O_2$ . Реакция с участием пероксидаз ведет к образованию многих активных форм кислорода, способных влиять на активность различных процессов или участвовать в передаче сигнала.

Железо аккумулируется в растениях в различных формах. Одной из них является ферритин, представляющий собой железо-фосфоросодержащий пептид. Ферритин в основном отлагается в бесцветных пластидах и амилопластах, в то время как в зеленых хлоропластах, где фотосинтетическая деятельность активна, его содержание очень низкое.

В растениях часть железа находится в составе негемовых белков. В них металл соединен в кластеры тиоловыми группами цистеина или неорганической серы, кислорода и азота — лигандами. Синтез Fe-S осуществляется в митохондриях и пластидах. Железо также участвует в фотосинтезе, входя в активный центр железосодержащего белка — ферродоксина. В процессе фотосинтеза также осуществляется восстановление  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  и одновременно происходит окисление марганца ( $Mn^{3+}$  в  $Mn^{2+}$ ). Этот комплекс участвует как в восстановлении  $CO_2$ , так и в выделении кислорода [98].

Негемовые формы белков отличаются от гемовых большей эластичностью окружения железа.

Железо поступает в растения в восстановленной двухвалентной форме. Поглощенное корнями растений железо транспортируется по ксилеме в другие органы растений. В сосудах ксилемы железо окисляется до  $Fe^{3+}$  и далее передвигается в форме железоцитратного комплекса. В листьях комплексы железа восстанавливаются железохелатредуктазами, связанными плазматическими мембранами [99].

Активность Fe-хелатредуктазы зависит от реакции среды апопласта и снижается с увеличением значений pH. Этот процесс сопровожда-

ется снижением скорости поступления железа в симпласт и, как следствие, появлением у растений признаков хлороза [102].

Хлороз растений может быть вызван различными причинами — увеличением щелочности среды, избытком тяжелых металлов, недостатком растениям калия, фосфора, кальция. Итогом любых вредных воздействий является нарушение деятельности железосодержащих ферментных систем, в результате которых растения теряют способность использовать энергию дыхания, что отрицательно отражается на их росте и развитии.

### **2.4.3. Содержание железа в основных видах кормов**

Основным кормовым источником для животных являются растительные корма, из которых они получают необходимое количество железа для своей жизнедеятельности.

Различные кормовые растения существенно различаются между собой по содержанию железа, которое зависит от многих факторов [79].

Одним из основных факторов, влияющих на поступление железа в растения, является тип почвы и ее агрохимическая характеристика. На кислых дерново-подзолистых суглинистых почвах с рН 4,5–5,0 железо имеет высокую подвижность и признаков его недостатка не стоит опасаться. Низкую подвижность железа обуславливает щелочной режим почвы с высоким значением рН 7,5–8,0, что часто встречается при избыточном известковании или при возделывании кормов на карбонатных почвах [53].

Симптомы железной недостаточности или карбонатный хлороз, проявляется в растениях при различных уровнях содержания железа в тканях растений. Характер их различен и зависит от обеспеченности другими питательными веществами, климатических факторов и видов растений. Первые признаки хлороза проявляются на молодых листьях, по причине слабой реутилизации железа старые листья остаются дольше зелеными. У травянистых растений верхние молодые листья приобретают желтый цвет, формируются мелкие соцветия.

Известно, что в надземной части растений до 90 % железа сосредоточено в листьях, в месте биосинтеза хлорофилла, поэтому соотно-

шение между долей листовой массы и стеблей будет определять содержание железа в корме.

На характере соотношения лист : стебель в значительной мере сказывается период вегетации растений. С возрастом растения обедняются железом, что связано с уменьшением площади листовой массы [43].

В значительной мере на содержание железа в растениях оказывают влияние видовые особенности растений. Бобовые травы и разнотравье всегда богаче железом, чем злаковые травы. Различие в содержании железа между ними может достигать 1,5 раз. Несмотря на то, что железо необходимо всем растениям, наиболее требовательны и чувствительны к его недостатку такие кормовые растения как овес, клевер, подсолнечник, картофель, свекла, бобовые [4].

Обычно при кормлении животных содержанию железа в кормах не уделяют особого внимания, так как считают, что большинство растительных кормов полностью удовлетворяют потребность животных (50 мг/кг). Однако считается, что для лучшего балансирования рационов необходимо иметь полное представление о содержании железа в кормовых источниках растительного и животного происхождения.

Из приложения 2 следует, что относительно бедны по содержанию железа все виды кормов животного происхождения. Слабым источником железа являются молоко, обрат сухой и другие продукты его переработки. Содержание железа в них не превышает 20 мг/кг сухого вещества.

Зеленые корма — травы естественных угодий, посевных злаков и бобовых, содержат 80–320 мг/кг и являются хорошим источником железа.

Все грубые корма — сено естественных угодий, посевных злаков и бобовых, травосмеси — очень хорошо обогащены железом. Содержание его в этих кормах составляет 120–200 мг/кг. Более высокой концентрацией железа характеризуется сено злаково-осоковое (500 мг/кг) и эспарцета — 578 мг/кг.

В кормах, полученных в процессе переработки зеленого сырья (сенаж, силос, травяная мука, гранулы) содержание железа превышало потребность животных в 4–6 раз. Более высокое содержание железа

в этих кормах, чем в исходной зеленой массе, вероятно связано с загрязнением почвой и контактом при заготовке с металлическими частями уборочной техники.

Итак, можно отметить, что все зеленые корма и все виды грубых кормов являются хорошими источниками железа. Много железа в жмыхах, шротах, других продуктах переработках зерна, дрожжах.

#### **2.4.4. Значение железа для животных**

Общее содержание железа в теле животных невелико и составляет около 0,005 % или примерно 45 мг/кг живой массы. Железо, хотя и в незначительных количествах, но необходимо всем животным.

Железо принадлежит к элементам с переменной валентностью и поэтому его соединения способны принимать участие в окислительно-восстановительных процессах.

В организме животных железосодержащие биомолекулы выполняют четыре основных функции [87]:

- транспорт и депонирование кислорода;
- транспорт электронов;
- формирование активных центров окислительно-восстановительных ферментов;
- транспорт и депонирование железа.

Железо входит в состав гемоглобина. Атом железа в гемоглобине способен связывать кислород, образуя оксигемоглобин. Эти превращения происходят в легких. К гемоглобину очень близок миоглобин, который является важным белком мышц. Он отличается от гемоглобина меньшей способностью к связыванию кислорода. В гемоглобине и миоглобине содержится до 75 % железа от всего количества в организме животных [85].

Известен ряд и других железосодержащих соединений. Так, в молоке обнаружен красный белок, содержащий  $Fe^{2+}$ , в ядрах всех клеток обнаружен аскорбинат железа, тесно связанный с ДНК. В плазме крови содержится  $\lambda$ -глобулин, в состав которого входит  $Fe^{3+}$  (трансферритин). На его долю приходится 25 % от белка плазмы. В качестве белка, депонирующего железо, функционирует ферритин, состоящий из бесцветно-

го апаферритина, который способен присоединить тысячи атомов железа. Ферритин сконцентрирован в печени и содержит до 23 % железа.

Железо входит в состав каталазы, которая является важнейшим участником процесса кроветворения, а также составной частью белка цитохрома и цитохромоксидазы. Этот фермент является последним в цепи тканевого дыхания и переноса электрона к кислороду.

В организме животных железо постоянно совершает кругооборот. При физиологическом распаде эритроцитов 90 % железа остаются в организме и используются для построения новых, а теряемые 10 % железа пополняются за счет корма. Это способствует временной независимости животного организма от поступления железа извне.

Железо поступает в организм животного в трехвалентной форме, в виде неустойчивых комплексов с белками, углеводами, органическими кислотами и подвергается в ЖКТ восстановлению в двухвалентную форму, а в кишечнике снова окисляется до  $Fe^{3+}$  и связывается с апоферритином. Часть всосавшегося железа поступает в кровь, связывается с  $\beta$ -глобулином, превращаясь в транспортную форму — трансферритин, и вновь откладывается в запас в печени в виде ферритина и гемосидерина.

Образование гемоглобина в организме идет непрерывно, в течение всей жизни и содержание в крови животных поддерживается на уровне 10–15 г/100 мл, поэтому железо в рационе должно присутствовать постоянно [11].

Существующие литературные данные по нормам потребления железа значительно расходятся. По предположению ряда исследователей, потребность крупного рогатого скота в железе удовлетворяется при содержании 50 мг/кг сухого рациона. Значительно меньше предлагают другие авторы. Данные о необходимом уровне содержания железа в рационе телят также разноречивы и колеблются от 40 до 150 мг/кг, что определяется доступностью железа из различных кормов. Нет единого мнения по нормам потребления железа для свиней [23].

В таблице 21 приведены нормы потребления железа разными видами животных и птицы по возрастным группам, разработанные зарубежными исследователями, из которой следует, что молочные коровы удовлетворяют потребность в железе при содержании 40 мг/кг сухого

вещества; телятам на откорме необходим рацион с содержанием железа до 80 мг/кг сухого вещества. Овцам и курам всех возрастных групп достаточно 40–50 мг железа в кг сухого рациона. Наиболее требовательны к железу молодые поросята-сосунки, которым необходим рацион с содержанием не менее 100 мг железа в кг сухого вещества.

**Таблица 21 – Потребность сельскохозяйственных животных в железе, мг/кг сухого вещества**

Группы животных	Потребность в Fe
Молочные коровы	40
Телки: 50–100 кг	70
свыше 100 кг	50
Молодые куры	40
Племенные куры	40
Откормочные телята	80
Откормочные быки	50
Свиноматки	40
Поросята: до 10 кг	100
10–20 кг	60
Откормочные свиньи: до 35 кг	40
свыше 35 кг	30
Овцематки	40
Растущие овцы	40
Овцы на откорме	50
Цыплята	40
Бройлеры	40
Племенные индейки, несущие яйца	50
Откормочные индейки	50
Утки	40

Для КРС учеными ВИЖ более детально разработана норма потребления железа с учетом суточного удоя и живой массы животного (табл. 22).

**Таблица 22 – Норма потребности полновозрастных дойных коров живой массой 500 кг, на голову в сутки**

Показатель	Суточный удой молока жирностью 3,6–4,0 %, кг										
	8	12	16	18	20	22	24	26	28	32	36
Железо, мг	702	847	1007	1092	1180	1271	1364	1459	1557	1759	1908

Нормы потребления железа, разработанные учеными ВИЖ, очень близки по значению нормам, применяемым в других странах [11].



Например, если считать, что животному необходим рацион массой 30 кг сухого вещества и при удое 22 кг молока требуется 1271 мг железа, то получаем, что в 1 кг рациона должно содержаться 42 мг железа.

Дефицит железа у животных и птицы наблюдается очень редко. Истинный недостаток железа возможен только у поросят. Причиной этого является ограниченность запасов железа в организме и низкое его содержание в материнском молоке. Другие виды животных и птицы значительно лучше обеспечены железом за счет запасов материнского организма (или яйца), что исключает проявление болезней недостаточности. Однако в отдельных случаях из-за низкой усвояемости железа из растительных кормов, которая составляет около 3–4 %, может встречаться его дефицит у жвачных животных. Биологическая доступность железа в растениях снижается из-за присутствия в них фитиновой кислоты.

У птицы симптомы недостаточности железа проявляются при содержании в корме 15 мг/кг.

Признаком дефицита железа у всех животных является анемия, возникающая вследствие недостатка синтеза гемоглобина. Симптомы анемии: исхудание, задержка роста, извращение аппетита, нарушение волосяного покрова [52].

Высокие дозы железа для животных токсичны, особенно, если их использовали в виде сернокислой соли. Опыт на овцах показал, что применение 0,5 г хлорного железа на 1 кг живого веса вызывает хроническое отравление и ведет к смерти животного. У откормочного крупного рогатого скота при применении сернокислого железа в дозе 400 мг на 1 кг корма наблюдалось снижение привеса, а при повышении дозы до 3200 мг/кг животные начинали худеть, а также ухудшалось усвоение фосфора, меди и уменьшалось отложение витамина А.

## **2.5. КОБАЛЬТ**

### **2.5.1. Содержание кобальта в почвах**

Кобальт — малораспространенный в природе элемент. Он не имеет собственных пороодообразующих минералов, поэтому содержание его в почвах зависит от состава материнских пород [53].

В природных средах кобальт имеет два состояния окисленности:  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ , а также может образовывать комплексный анион  $\text{Co}(\text{OH})_3$ .

По химическим свойствам кобальт близок к железу и обычно входит в состав минералов железа, а также мышьяка, селена, серы.

Содержание кобальта по горизонтам почвы зависит от распределения в профиле почвы физической глины, илистой фракции, органического вещества и оксидов железа. На долю этих соединений, фиксирующих кобальт в неподвижной или малоподвижной формах, приходится 95 % валового содержания этого элемента в почве.

В почвах, богатых минералами марганца, преобладают соединения кобальта с марганцем. Сорбция кобальта на кристаллической решетке марганца происходит по типу обменной реакции с образованием  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и зависит от pH почвенного раствора. С уменьшением кислотности почвы взаимодействие кобальта с минеральными и органическими веществами почвы усиливается, а его доступность растениям снижается. При pH 6,8 начинают выпадать в осадок гидрокарбонаты кобальта.

На содержание подвижных форм кобальта в почвах оказывают влияние применение минеральных удобрений, химическая мелиорация почв и производственная деятельность человека. Окультуренные почвы, как правило, имеют хороший запас гумуса, слабокислую реакцию почвенной среды, средне или высоко обеспечены кобальтом [3].

Уровень подвижного кобальта в почве зависит от интенсивности использования сельскохозяйственных угодий. В литературе приводятся отдельные сведения о более низком содержании подвижного кобальта в пахотных почвах, чем в луговых.

В почвах лугопастбищных угодий, благодаря развитию травяной растительности, более активно проявляются процессы биогенной аккумуляции кобальта, а плотная дернина способствует его фиксации. По данным различных источников, содержание подвижного кобальта в луговых почвах на 5–14 % больше, чем в пашне [29].

Известно, что известкование кислых почв приводит к увеличению pH почвенной среды и снижению подвижности ряда микроэлементов, в том числе и кобальта, обуславливая торможение его поступления в растения. Снижение потребления кобальта растениями зависит от дозы извести и проявляется у разных культур в течение одного–двух лет

при дозе извести 3,5 т/га. С увеличением дозы извести до 7 т/га депрессия может наблюдаться три–четыре года. Впоследствии, по мере стабилизации почвенных процессов после известкования, улучшаются условия корневого питания, основные агрохимические свойства почв достигают оптимального уровня, и, как правило, происходит повышение подвижности кобальта (в среднем на 5–14,5 %) и потребления его растениями [46; 49].

О влиянии минеральных удобрений на подвижность кобальта в почве существуют различные мнения. Некоторые исследователи отмечали очень незначительное увеличение под действием азотных, фосфорных и калийных удобрений кислотности почвы и подвижности кобальта на кислой дерново-подзолистой почве с рН 4,5, а на слабокислой такой же почве с рН 5,5 и выше действие минеральных удобрений совсем не проявлялось [56].

Близкие результаты получены в наших исследованиях на дерново-подзолистой супесчаной, среднеобеспеченной кобальтом почве при пастьбищном использовании травостоя. Применение в течение трех лет аммиачной селитры в дозах до 300 кг/га на фоне  $P_{60}K_{90}$  не отразилось на кислотности почвы, а подвижность кобальта в некоторых вариантах опыта в горизонте 0–5 см оставалась без изменения или уменьшалась с 1,08 до 0,95 мг/кг. Заметно уменьшалось содержание подвижного кобальта в менее гумусированном слое почвы 5–10 см и по всем вариантам опыта до 0,40–0,42 мг/кг, что свидетельствует об аккумуляции кобальта органическим веществом почвы [90].

Характеристика почв по содержанию подвижного кобальта представлена в приложении 3.

Содержание подвижных (1N  $HNO_3$ ) форм кобальта составляет в дерново-подзолистых почвах 0,13–3 мг/кг, черноземах — 1,1–2,2; сероземах — 0,9–1,5; в каштановых — 1,1–6,0; в бурых лесных — 0,6–2,2 мг/кг почвы.

### **2.5.2. Роль кобальта в жизни растений**

В отличие от других микроэлементов кобальт долгое время не считался необходимым для растений, так как не удавалось получить реакций растений на внесение его в питательную среду. Впервые сообще-

ния о положительном действии кобальта на процессы роста и развития растений появились в 60 годах XX века, хотя важная роль кобальта для животных и человека была установлена значительно раньше. Положение резко изменилось после появления работ о необходимости кобальта для симбиотической и молекулярной фиксации азота бобовыми растениями. В бобовых растениях кобальт способствует созданию условий для развития бактерий в клубеньках и листьях бобовых культур. Растения, как и животные, сами не синтезируют витамин В<sub>12</sub>. Он вырабатывается бактериоидами клубеньков бобовых растений и участвует в синтезе метионина [4; 88].

Установлено влияние кобальта на формирование и функционирование фотосинтетического аппарата растений, вызывая концентрацию хлоропластов и пигментов в листьях [75; 93].

Кобальт влияет на накопление в растениях азотистых веществ и углеводов и усиливает их отток из вегетативных органов в генеративные, усиливает интенсивность дыхания и фотосинтеза, способствуя образованию хлорофилла и уменьшая его расход в темное время суток, участвует в ауксиновом обмене, что усиливает процесс роста растений [108].

Участие кобальта в жизни высших растений, не способных к фиксации азота, — специфическое или косвенное. Кобальт стимулирует клеточную репродукцию листьев путем увеличения толщины и объема их мезофилла, размеров и числа клеток столбчатой и губчатой паренхимы листа.

Кроме этого кобальт повышает общее содержание воды в растениях, особенно в засуху, чем способствует засухоустойчивости растений [94].

Имеются сведения о положительном влиянии предпосевного опрыскивания семян 2,5%-ным раствором сернокислого кобальта на урожай гороха и внекорневой подкормки кормовых бобов 0,05%-ным раствором азотнокислого кобальта. В первом случае прибавка составила 3,2 ц/га (21 %), а урожай массы кормовых бобов увеличился на 18,8 ц/га (20 %) за счет дополнительного числа побегов и листьев [13].

### **2.5.3. Содержание кобальта в основных видах кормов**

Содержание кобальта в растительных кормовых источниках не-

высокое, составляет в среднем 0,05–0,80 мг/кг сухого вещества и зависит в основном от типа почвы, рН почвенной среды, видового состава травостоев [36].

Почвообразующая порода дерново-подзолистых почв имеет незначительный запас соединений кобальта, поэтому растительные корма на таких почвах накапливают кобальта в среднем 0,04–0,65 мг/кг. Примерно столько же содержат растения, произрастающие на нейтральных и щелочных почвах. Низким содержанием кобальта характеризуются растительные корма на переизвесткованных почвах.

Действие на поступление кобальта в растения оказывает внесение удобрений. Физиологически щелочной цианамид кальция проявлял подавляющее действие на содержание кобальта в растениях, в то время как сернокислый аммоний способствовал накоплению элемента в вегетативной части пастбищных растений. Противоречивы данные о влиянии аммиачной селитры на содержание кобальта в растениях. В опытах с ежой сборной в чистом посеве концентрация кобальта только в начале вегетации увеличивалась пропорционально количеству внесенной аммиачной селитры. В травостое с различным видовым составом, при тех же условиях, накопление кобальта имело тенденцию к снижению, что авторы объясняют более высоким урожаем вегетативной массы (Кальмер Р.). Отмечалось уменьшение содержания кобальта при внесении аммиачной селитры и в других опытах, или оно оставалось без изменения (Wright J. R.) [29].

В наших опытах на дерново-подзолистых и торфяно-болотных почвах изучалось влияние азотных удобрений на содержание кобальта в пастбищных травах. Исследования на кислой (рН 4,5) дерново-подзолистой супесчаной, слабообеспеченной кобальтом почве показали, что внесение аммиачной селитры способствовало повышению концентрации кобальта в растениях с 0,084 до 0,215 мг/кг, причем действие азота усиливалось с повышением дозы. По мнению Б. А. Ягодина, повышение потребности в кобальте у растений связано с усилением синтеза белка при высоких дозах азота. При этом отсутствовала зависимость между подвижностью кобальта в почве и его содержанием в растениях, как и в опытах других исследователей (Latteur J. P.).

На среднеобеспеченной кобальтом дерново-подзолистой глееватой супесчаной почве с рН 6,4 повышение потребности в кобальте у растений проявилось только при дозе азота 500 кг/га.

Более слабое влияние азотных удобрений на содержание кобальта в пастбищном корме на дерново-подзолистой глееватой супесчаной почве (рН 6,4), по сравнению с действием его на дерново-подзолистой супесчаной почве (рН 4,6), по-видимому, связано с кислотностью почвенного раствора. На кислой дерново-подзолистой супесчаной почве, несмотря на более низкое содержание подвижного кобальта в почве (0,4–1,0 мг/кг), средняя концентрация его в растениях была значительно выше, особенно при высоких дозах азота, чем на более богатой кобальтом (1,3 мг/кг) дерново-подзолистой глееватой супесчаной почве [90].

На обратную зависимость между содержанием кобальта в травах и реакцией почвенного раствора указывают также результаты опытов Г. Я. Ринькиса [74].

Действие азотных удобрений на потребление кобальта пастбищными травами на вновь освоенной торфяно-болотной почве также зависело от дозы азотных удобрений. Только высокие дозы азота —  $N_{240-300}$  кг/га способствовали увеличению содержания кобальта в пастбищных травах до оптимального для животных уровня — 0,1–0,3 мг/кг.

Сравнивая содержание кобальта в травах на минеральных почвах и на вновь освоенной торфяно-болотной почве с высоким содержанием органического вещества, можно отметить, что хотя дерново-подзолистые почвы содержали меньше подвижного кобальта (от 0,4 до 1,3 мг/кг), чем вновь освоенная торфяно-болотная (1,56 мг/кг), однако пастбищные травы на минеральных почвах были в среднем богаче кобальтом, особенно на высоких дозах азота, чем на вновь освоенной торфяно-болотной.

Можно предположить, что наряду с кислотностью почвы на концентрацию кобальта в травах оказывает влияние и содержание органического вещества в почве, что отмечали в своих работах другие авторы (Бамберг К. К.) [4].

На содержание кобальта в кормах могут оказывать существенное влияние место произрастания растений и их видовые различия. Бобовые растения всегда богаче кобальтом, затем идет разнотравье и злаковые,

наиболее бедные. Внутривидовые различия в содержании кобальта незначительны, хотя между этими группами они весьма существенны. Поэтому при потреблении кормов с постоянных пастбищ, в которых преобладают злаковые травы, возникновение недостатка кобальта более вероятно [87].

Низкое содержание кобальта в кормах может возникнуть и при поздней заготовке зеленой массы, так как содержание кобальта к концу вегетационного сезона уменьшается (табл. 23).

**Таблица 23 – Содержание кобальта в растениях различных видов по мере вегетации, мг/кг сухого вещества**

Вид растений	22/V	5/VI	19/VI	3/VII
Клевер луговой	0,12	0,11	0,03	0,02
Люцерна посевная	0,10	0,07	0,02	0,02
Одуванчик	0,13	0,12	0,08	0,05
Овсяница луговая	0,07	0,04	0,02	0,01

Многие исследователи считают, что нижней границей потребности для всех жвачных животных является содержание кобальта в кормах, равное 0,07 мг/кг сухого вещества, а оптимальной нормой, обеспечивающей хорошую продуктивность, — 0,1–0,3 мг/кг.

Согласно данным, представленным в приложении 2, многие виды растительных кормов имеют низкое содержание кобальта. К ним в первую очередь, следует отнести корма с естественных угодий, травы посевных злаков и бобовых. Содержание кобальта в них колеблется в пределах 0,02–0,12 мг/кг. Мало кобальта накапливается в зерне овса и проса (0,04–0,06 мг/кг).

Достаточным количеством кобальта характеризуются: сено из разных видов трав, сенаж, солома, травяная мука, гранулы, продукты переработки зерна — мука, дерть, отруби, жмыхи (0,15–0,25 мг/кг).

Богаты кобальтом шроты — льняной, рапсовый, хлопковой, а также дрожжи гидролизные сухие, барда пшеничная сухая, патока кормовая. В этих кормах содержание кобальта достигает 0,35–0,46 мг/кг, сухого вещества [36].

#### 2.5.4. Значение кобальта в жизни животных

Кобальт является жизненно необходимым микроэлементом для функционирования животных.

Биологическая активность кобальта определяется его участием в построении молекулы витамина В<sub>12</sub> и его коферментных форм, фермента транскарбоксилаза. Наибольшее значение для животных имеет кобальт, входящий в витамин В<sub>12</sub>. Витамин В<sub>12</sub> в организм животных поступает либо с кормом, либо синтезируется бактериями желудочно-кишечного тракта. Как стимулятор роста бактерий и для бактериального синтеза В<sub>12</sub> кобальт необходим, прежде всего, жвачным животным. Нежвачные животные удовлетворяют недостаток кобальта за счет копрофагии и, как правило, не реагируют на его недостаток в рационе [87].

Действие кобальта на обменные процессы не исчерпывается его участием в синтезе витамина В<sub>12</sub>. Он активирует ряд ферментов, влияет на синтез белка и нуклеиновых кислот, обмен жиров и углеводов, способствует лучшему усвоению азота.

Кобальт — мощный активатор кроветворения и синтеза эритропоэтинов, активно участвует в образовании гормонов щитовидной железы, способствует выведению воды почками, повышает усвоение железа и синтез гемоглобина. Процесс кроветворения у животных может осуществляться только при взаимодействии трех биоэлементов: кобальта, меди и железа [11].

По сравнению с другими элементами потребность всех животных в кобальте невелика. Для крупного рогатого скота максимальное количество кобальта составляет 1,0 мг/кг, для телят — 0,5; для овец — 2–3; для цыплят — 3,0–3,5 мг/кг живой массы в сутки.

Овцы обладают большей устойчивостью к высокому уровню потребления кобальта, чем КРС. Безопасным содержанием кобальта в рационе овец считается доза до 50 мг/кг сухого вещества. Довольно легко переносят высокие дозы и поросята. Добавка в рацион кукурузно-соевого типа кобальта до 200 мг/кг сухого вещества не отразилась на состоянии здоровья животных (Кальницкий Б. Д.), не наблюдались признаки токсикоза и при увеличении дозы кобальта до 350 мг/100 кг живой массы.



В практике кормления животных, особенно жвачных, наиболее часто отмечается дефицит кобальта, а не его токсикоз.

Признаки кобальтовой недостаточности проявляются в разных формах. Первыми признаками считаются уменьшение аппетита и вялость, остановка роста и исхудание. К этим признакам присоединяются анемия и связанное с ней побледнение кожных покровов. У овец шерсть утрачивает блеск, укорачивается и загрязняется.

У жвачных животных, страдающих от недостатка кобальта, уменьшается содержание витамина В<sub>12</sub> и количество доступного белка и энергии за счет ослабления бактериального переваривания корма.

В целях профилактики явлений недостаточности кобальта у жвачных животных рекомендуется давать вволю минеральные смеси с добавкой зерна на пастбище, или включать в рацион по 150 г минеральной смеси на корову и 15 г на овцу [24].

Заболевание животных от недостатка кобальта наблюдается в районах с дерново-подзолистыми, подзолистыми, песчаными, заболоченными и торфяными почвами, содержащими 1,5–2,0 мг подвижного кобальта в 1 кг почвы.

У всех животных резкий избыток кобальта в рационе вызывает полицитемию крови, гиперплазию костного мозга, потерю аппетита, нарушение роста. В волосяном покрове резко увеличивается содержание кобальта, он принимает взъерошенный вид.

Несмотря на то, что токсическое воздействие кобальта доказано, молекулярные механизмы его токсичности до конца не идентифицированы.

### **3. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ — КАДМИЙ, СВИНЕЦ, МЫШЬЯК. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ В ЖИЗНИ РАСТЕНИЙ И ЖИВОТНЫХ**

Тяжелые металлы — это группа химических элементов с атомной массой свыше 50.

Появление термина «тяжелые металлы» было связано с токсичностью некоторых металлов и опасностью их для животных организмов. В группу «тяжелые металлы» вошли: медь (Cu), цинк (Zn), кобальт (Co), молибден (Mo), йод (I), ванадий (V), селен (Se), марганец (Mn), фтор (F), кремний (Si), железо (Fe), жизненная необходимость и широкий спектр действия которых доказаны. Вошли в эту группу металлы и с более легкой атомной массой (6,9 и 9,0) — литий и бериллий, которые также опасны для живых организмов при определенных концентрациях.

Термин «тяжелые металлы» и сегодня чаще рассматривают не с химической точки зрения, а с медицинской и природоохранной. При включении металла в эту категорию учитываются не только химические и физические свойства элемента, но и его биологическая активность, токсичность и воздействие на загрязнение окружающей среды.

Кадмий, свинец, мышьяк считаются условно необходимыми, так как они, вероятно, не очень важны для животных и растений и опасны для человека даже при относительно низкой концентрации.

#### **3.1. СОДЕРЖАНИЕ В ПОЧВАХ КАДМИЯ, СВИНЦА, МЫШЬЯКА**

##### **3.1.1. Кадмий**

Кадмий относится к редким рассеянными элементам. Распространенность в магматических и осадочных породах составляет не более 0,3 мг/кг. Содержится в минералах с большей концентрацией цинка, так как близок к нему по химическим свойствам, но отличается от цинка высокой подвижностью в кислой среде и доступностью растениям.

В почвообразующих породах содержание кадмия в среднем составляет: в глинах и глинистых сланцах — 0,15 мг/кг, лессовидных суг-

линках — 0,08, песках и супесях — 0,03 мг/кг. Почвы, которые подстилают граниты, гнейсы содержат больше кадмия, чем известняки.

Для кадмия характерно закрепление в верхнем гумусовом горизонте. В пахотном горизонте дерново-подзолистой почвы содержание кадмия в среднем составляет 0,20–0,25 мг/кг, в черноземной — 0,08–0,14 мг/кг.

Кадмий легкоподвижен и в условиях повышенной влажности инфильтруется с промывными водами в нижние горизонты почвы. В почвах легкого механического состава и обедненных гумусом процессы миграции кадмия усиливаются. Независимо от типа почв активность кадмия определяется кислотностью почвенной среды и величиной окислительно-восстановительного потенциала. В кислых почвах, кроме кислотности, на подвижность кадмия могут оказывать влияние органическое вещество и полуторные окислы [27].

На мобильность кадмия и биологическую доступность влияют формы его нахождения в почве:

- подвижная (включает водорастворимые, обменные и непрочно сорбированные) — наиболее доступная для растений фракция;
- фиксированная (кислоторастворимая фракция) — трудно доступная;
- прочнофиксированная — недоступная для корневой системы растений в реальных условиях.

Кадмий наиболее подвижен в кислых почвах в интервале рН 4,5–5,5. При уменьшении кислотности до щелочных значений (рН 7,5–7,7) сорбированный почвой кадмий становится менее подвижен. В почвенном растворе кадмий, в основном, присутствует в форме  $\text{Cd}^{2+}$ , но может образовывать и другие комплексные ионы ( $\text{CdCl}^-$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdCl}^{3-}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})^{3-}$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ ) и органические хелаты. В очень кислой почвенной среде кадмий способен образовывать собственные минералы  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdCO}_3$ , а также накапливаться в фосфатах и биогенных осадках [81].

Соединения кадмия характеризуются неустойчивостью в почвах, что способствует быстрому перераспределению ионов кадмия, поступивших в почву в любой физико-химической форме, между почвенными компонентами и легкому высвобождению ионов под действием ряда природных и антропогенных факторов. С этим связана высокая подвижность кадмия в почве.

Существенным источником пополнения запаса кадмия в почве является антропогенный фактор, связанный с добычей полезных ископаемых, выбросом в атмосферу продуктов от деятельности предприятий цветной металлургии, использованием осадков сточных вод, применением фосфорных удобрений.

Не однозначны мнения о фосфорных удобрениях как источнике накопления кадмия в почве. Анализ удобрений СНГ, проведенных НИУИФ, показал, что суперфосфат из Кольского апатита содержит 0,7 мг/кг кадмия, а из фосфорита Каратау — 2,2 мг/кг.

Поскольку кадмий в удобрениях находится в подвижном состоянии, он легкодоступен возделываемым культурам. С фосфорными удобрениями в почву в течение года вносится кадмия больше, чем потребляется растениями, поэтому ежегодный прирост кадмия в почвах от применения фосфорных удобрений составляет около 0,15 %. Гигиенически опасным уровнем содержания кадмия в почве считается 3 мг/кг, и чтобы его достичь, при систематическом внесении фосфорных удобрений в дозе 100 кг/га с содержанием 10 мг/кг кадмия, потребуется несколько тысяч лет [77].

Длительные опыты многих исследователей с удобрениями в виде суперфосфата, с содержанием кадмия в нем 5 мг/кг и 3,9 мг/кг, показали, что не наблюдалось достоверного увеличения содержания кадмия как в почве, так и в выращенных на ней полевых культурах, и оно укладывалось в диапазон фоновых концентраций кадмия в почве 0,5 мг/кг.

Вносит свой вклад в накопление кадмия почвами эксплуатация автотранспорта. Кадмий выделяется в атмосферу, а затем и в почву, при сгорании масел, при истирании шин об асфальтобетон [25].

В соответствии с гигиеническими нормативами (ГН 2.1.7.2042-06) содержание подвижного кадмия в почвах не должно превышать 1 мг/кг (1N раствор HCl). Кадмий сравнительно быстро накапливается в почве и крайне медленно из нее выводится — до 1100 лет [95].

Самыми простыми способами снижения кадмия в почве признаны внесение органических удобрений и известкование, хотя известкование рассчитано на ослабление поглощения кадмия при снижении кислотности почвы и не может быть эффективным для некоторых почв и растений [83].

### 3.1.2. Свинец

Содержание свинца в почвах зависит от состава материнских пород. Почвы, образованные на кислых магматических породах и глинистых осадках, имеют концентрацию свинца в среднем до 10 мг/кг.

Свинец обладает сильными халькофильными свойствами, то есть «любящий» медь и склонен к образованию природных сульфидов, поэтому в природных условиях его главная форма  $PbS$  — галенит, а состояние окисления —  $Pb^{2+}$ .

В почве большая часть свинца существует в виде твердых соединений, но встречается и в форме твердого раствора сульфидов и формирует большое число разнообразных сульфидов [77].

Формы нахождения свинца в различных почвах могут существенно различаться. В кислых почвах существует фракция (70 %), способная обмениваться на другие ионы. В нейтральных почвах преобладают фракции, связанные оксидами железа, марганца и органическим веществом. В слабощелочных и щелочных почвах свинец распределен между карбонатной и органической фракциями.

Среди многих тяжелых металлов свинец отличается малоподвижностью в почве и, в основном, аккумулируется в верхнем, богатом органическим веществом, горизонте почвы [28].

Согласно многочисленным данным, наибольшая часть свинца поступает от предприятий цветной металлургии (минеральные формы:  $PbS$ ,  $PbO$ ,  $PbSO_4$ ) и от выхлопных газов автомобилей в виде галогенных солей —  $PbBr_2$ ,  $PbBrCl$ ,  $Pb(OH)Br$ . Эти соли не устойчивы и легко превращаются в оксиды, карбонаты, сульфиды. Суммарное поступление свинца в атмосферу, в том числе и в почву, в год в среднем составляет около 4 тысяч тонн.

В минеральных удобрениях свинец является естественной примесью и его содержание зависит от сырья и технологии его переработки. Наиболее опасным из применяемых удобрений является суперфосфат, в котором содержание свинца колеблется от 2 до 90 мг/кг. В меньших количествах свинец содержится в концентрированных калийных ( $KCl$ ,  $K_2SO_4$ ) и сложных удобрениях — азофоска, нитрофоска [25].

Наблюдения над балансом свинца в различных экосистемах показывает, что накопление его в почвах существенно превышает его вынос,

и этот процесс в основном имеет необратимый характер.

О концентрации свинца в почве, при которой он становится токсичным для растений, разные авторы дают близкие величины в пределах 100–150 мг/кг [77].

Согласно гигиеническим нормам ГН 2.1.7.204706, ориентировочные допустимые концентрации валового содержания свинца составляют для песчаных и супесчаных почв — 3,2 мг/кг, кислых ( $\text{pH KCl} < 5,5$ ) — 6,0, близких к нейтральным и нейтральных ( $\text{pH KCl} < 5,5$ ) — 130 мг/кг.

Предельно допустимое содержание подвижной формы свинца в почве (1N раствор HCl) составляет 60 мг/кг [12].

### 3.1.3. Мышьяк

В основных горных породах металлоид мышьяк распределен однородно и его содержание колеблется в пределах 0,5–2,5 мг/кг, а глинистые осадки и сланцы его накапливают до 13 мг/кг.

Мышьяк образует собственные минералы, из которых до 60 % приходится на долю арсенитов. Минералы и соединения мышьяка легкорастворимы, но миграция по профилю почвы невелика из-за активной сорбции, и соответственно накоплению его глинистыми частицами, гидроксидами и органическим веществом почвы. В почве мышьяк может находиться в состоянии окисления — 3, 0, +3, +5, в которых  $\text{As}^0$  и  $\text{As}^{3+}$  характерны для восстановительных условий. Наиболее подвижными формами мышьяка являются комплексные анионы  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{HASO}_4^{2-}$ .

Низким уровнем содержания мышьяка характеризуются песчаные почвы — 5,0 мг/кг, а максимальные концентрации связаны с аллювиальными почвами (8,0 мг/кг) и почвами с высоким содержанием органического вещества (8,8 мг/кг) [28].

Токсичность мышьяка в значительной степени зависит и от механического состава почвы. В опыте на тяжелых почвах при внесении мышьяка 1000 мг/кг рост и развитие растений снизился на 90 %, а на легких почвах аналогичный результат достигался при концентрации 100 мг/кг.

Максимально допустимое содержание мышьяка на орошаемых почвах не должно превышать 15 мг/кг [12].

Основные антропогенные источники мышьяка связаны с промышленной деятельностью химических заводов по переработке минералов серы и фосфора, сжиганием угля, использованием мышьяксо­держащих пестицидов.

Существуют различные способы снижения мышьяка в почвах. Эффективно применение веществ, которые связывают и способствуют осаждению мышьяка — это известь и сернокис­лое железо. Снижает доступность для растений мышьяка применение фосфорных удобрений, смягчающее действие оказывает сера [70].

Согласно гигиеническим нормам ГН 2.1.7–2042–06, ориентировочная допустимая концентрация валового содержания мышьяка для песчаных и супесчаных почв составляет 2 мг/кг, для кислых почв ( $\text{pH KCl} < 5,5$ ) — 5,5, для нейтральных — до 10 мг/кг.

## **3.2. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ КАДМИЯ, СВИНЦА И МЫШЬЯКА ДЛЯ РАСТЕНИЙ И СОДЕРЖАНИЕ ИХ В КОРМАХ**

### **3.2.1. Кадмий**

Для высших растений значение кадмия не установлено, но имеются сведения о важном биохимическом свойстве ионов кадмия образовывать комплексы с металлотионеинподобными протеинами и сродство к боковым цепочкам протеинов и фосфатным группам.

Кадмий известен как токсичный элемент для растений и основной причиной его токсичности является нарушение ферментативной деятельности, торможение фотосинтеза, нарушение транспирации и фиксации  $\text{CO}_2$ , и ингибирование биологического восстановления  $\text{NO}_2$  до  $\text{NO}$ . Кроме этого, в метаболизме растений он является антагонистом ряда элементов питания (Zn, Cu, Mn, Co, Mg, P) [105].

Дегра­дацию процессов фотосинтеза некоторые авторы связывают с изменением фотохимической активности хлоропластов, обусловленной влиянием кадмия на активность ферментов и синтез АТФ [100].

До настоящего времени не проводились систематические исследования по содержанию кадмия в различных видах растений и кормах, но установлено, что концентрация кадмия зависит от вида растений, места произрастания, типа почвы и ее кислотности. По мере увеличения

кислотности почвы растения лучше усваивают кадмий, чем на нейтральных и щелочных почвах [83].

Содержание кадмия также зависит от видовых особенностей растений. Бобовые травы имеют более высокое содержание кадмия, чем злаковые. Разнотравье также накапливает его больше злаковых трав (табл. 24).

**Таблица 24 – Содержание кадмия в растениях различных видов**

Вид растений	Содержание Cd, мг/кг сухого вещества
<b>Бобовые травы</b>	
клевер луговой	1,34
клевер ползучий	1,10
клевер ползучий	0,86
<b>Разнотравье</b>	
подорожник ланцетный	0,65
герань луговая	0,58
горец змеиный	0,75
одуванчик	0,57
щавель кислый	0,45
лютик едкий	0,43
<b>Злаковые травы</b>	
белоус	0,32
ежа сборная	0,31
овсяница красная	0,30
мятлик луговой	0,30
душистый колосок обыкновенный	0,28
лисохвост	0,25

Фоновые уровни кадмия в зерне злаков и в кормовых растениях, по данным разных стран, близки и весьма низкие. Среднее значение для зерна всех злаков лежит в пределах 0,013–0,22 мг/кг, злаковых трав — 0,07–0,27, бобовых культур — 0,08–0,28 мг/кг [65].

Кадмий легко всасывается растениями из почвы корневой системой, а также листьями из атмосферы. Поглощенный кадмий локализуется в основном в корнях и, в меньшей степени, в листьях, черешках и главных жилках листьев.

Поскольку растения легко извлекают кадмий как из почвенных, так и воздушных источников, его концентрация в них на загрязненных территориях может возрасти в несколько раз и составлять 400 мг/кг и более.



В отличие от других тяжелых металлов кадмий накапливается в больших количествах в генеративных органах. В семенах на загрязненных территориях содержание кадмия может достигать 4 мг/кг, против 0,2 мг/кг на «чистых» территориях [28].

К загрязненным территориям следует относить и территории вдоль автотрасс до 1 км в обе стороны и не рекомендуется использовать их для выращивания растений на пищевые цели.

По чувствительности к кадмию растения располагаются в следующей восходящей последовательности: овес — луговые травы — бобовые зерновые.

Возможность накапливать кадмий сельскохозяйственными культурами до фитотоксического уровня невелика, но эта опасность возникает при содержании его в почве 5 мг/кг.

При повышенном содержании кадмия у растений наблюдается хлороз листьев, красно-бурый цвет их краев и прожилок, задержка роста и повреждение корневой системы.

Допустимая концентрация кадмия в некоторых кормах, согласно проекту технического регламента таможенного союза «О безопасности кормов и кормовых добавок» (ТР 201/00 ТС), приведена в таблице 25.

**Таблица 25 – Допустимая концентрация токсичных минеральных элементов в кормах**

Элемент	Вид корма				
	сено	сенаж	силос	зеленые корма	искусственно высушенные корма
	мг/кг не более				
Кадмий	0,25	0,3	0,3	0,1–0,07	0,5
Свинец	2,0	5,0	0,8	0,6–0,3	5,0
Мышьяк	0,5	0,5	0,5	0,5	2,0
Ртуть	0,1	0,05	0,05	0,05	0,1

### 3.2.2. Свинец

Согласно имеющимся научным исследованиям свинец не является жизненно необходимым элементом для роста и развития каких-либо растений, хотя встречаются отдельные сообщения о стимулирующем действии невысоких концентраций некоторых солей свинца ( $Pb(NO_3)_2$ ) на их рост. Вероятно, это взаимодействие связано со способностью

свинца при взаимодействии с компонентами почвы вытеснять из органо-минеральных комплексов биофильные элементы, улучшая этим питание растений. Есть также предположение, что слаботоксичные дозы свинца стимулируют механизмы увеличения биомассы растений [95].

Взаимодействие свинца с другими элементами в различных условиях среды не позволяет надежно определить, какие его концентрации токсичны для растений. Некоторые авторы считают, что токсическое влияние свинца на растения возникает при содержании его в почве от 100 до 1000 мг/кг.

Токсическое действие свинца связано с нарушением основных биологических процессов, таких как подавление процесса фотосинтеза, ингибирование дыхания, снижение поступления Zn, Ca, P, ухудшение качества продукции. Более высокой токсичностью обладают органометаллические соединения свинца по сравнению с его неорганическими формами. На степень токсичности свинца в значительной мере оказывают влияние механический состав почвы и видовые особенности растений.

Растения овса, произрастающие на легких супесчаных почвах, накапливали до 30 % больше свинца, чем в опыте на среднесуглинистой почве. Высокой чувствительностью к свинцу обладают: из зерновых — ячмень, овес, и, особенно, пшеница; из овощных — морковь, картофель, из трав — злаковые. Бобовые виды трав менее чувствительны к избытку свинца, чем злаковые [22].

Фоновые уровни содержания свинца в кормовых растениях составляют в среднем для злаковых трав 2,1 мг/кг, для клевера — 2,5 мг/кг. Необъяснимо пока сезонное возрастание содержания свинца осенью в кормовых растениях. Естественные уровни содержания свинца в растениях на незагрязненных территориях лежат в пределах 2 мг/кг.

Растения поглощают свинец из двух источников — почвы и воздуха и концентрируют его, в основном, на поверхности корней и только при очень высоком содержании свинца поступает в листья. Корневая система в условиях избытка свинца в почве может накапливать его в значительных количествах, выполняя защитные механические функции — адсорбируя свинец на стенках клеток, внутри клеток, частично переводят в малоподвижное состояние [1; 10].

Неоднозначны литературные данные о влиянии минеральных удобрений на потребление свинца. Благоприятный фосфорный режим понижает токсическое действие свинца, что связано со способностью свинца к образованию нерастворимых фосфатов в растительных тканях и почве [70].

Однако в опыте с козлятником восточным на выщелоченном черноземе фосфорно-калийные удобрения и, на их фоне, азотные способствовали увеличению содержания свинца в биомассе с 0,58 до 0,98 мг/кг.

Анализируя имеющиеся литературные данные о загрязнении почв этим элементом, можно отметить, что сельскохозяйственная производственная деятельность оказывает очень слабое влияние на накопление свинца растениями. Допустимая концентрация свинца в некоторых кормах представлена в таблице 25.

### **3.2.3. Мышьяк**

Биологические функции мышьяка в растениях до настоящего времени неизвестны, хотя он входит в состав многих растений. Его фоновое содержание в растениях составляет 0,005–1,5 мг/кг сухой массы.

Некоторые исследователи отмечали стимулирующее действие невысоких доз мышьяка на рост, развитие и урожайность зерновых и злаковых трав, положительное влияние на активность почвенных микроорганизмов и на усвоение растениями фосфора из почвы, однако мышьяк более известен как ингибитор обменных процессов растений [28].

Мышьяк — элемент слабого накопления в растениях. Его доступность растениям из почвы значительно ограничена образованием твердой фазы, в которой As-ионы связаны с Fe, Al, Ca, Mg.

Основной путь поступления мышьяка в растения — всасывание корнями из почвы и зависит от ее механического состава. На песчаных почвах растения больше поглощают и накапливают мышьяк, чем на суглинистых почвах. В этой связи содержание мышьяка в растениях не везде соответствует его концентрации в почве [34].

Содержание мышьяка в кормовых растениях изучено крайне слабо. Люцерна посевная и клевер луговой в естественных условиях накапливают 0,25 мг/кг мышьяка, луговое сено — 0,40–0,55 мг/кг. Картофель

очень беден мышьяком — 0,07 мг/кг. В районе рудных месторождений мышьяка в кормах содержится значительно больше — 0,85–0,90 мг/кг.

Загрязнение окружающей среды мышьяком происходит в результате выбросов предприятий, работающих на ископаемом топливе, в процессе переработки сульфидных руд цветных металлов и сернистого колчедана.

Специальные исследования содержания мышьяка в кормах и органах КРС, районах промышленных разработок угольных месторождений и Щекинской ГРЭС Тульской области показали, что в сене содержалось 0,30 мг/кг, в траве и силосе — 0,25 мг/кг. В органах и тканях животных этого района обнаружено мышьяка в пять раз больше по сравнению с аналогичными кормами, выращенными в «чистых» районах. Высокое содержание мышьяка в легких животных указывает на его поступление аэрогенным путем [50].

Поглощенный растениями из почвы мышьяк в основном концентрируется в корневой системе, а поступивший из корней в надземную часть — накапливается в старых листьях. Минимальное его количество поступает в цветки, соцветия, плоды и зерно. В одних и тех же условиях некоторые растения обладают способностью накапливать мышьяк из почвы более других. К таким растениям относятся зеленые листовые овощи, а во фруктах его содержание характеризуется очень низким значением (0,05–0,07 мг/кг) [10].

Согласно литературным данным, концентрация мышьяка в растениях, не влияющая на его развитие, составляет 0,1–1,7 мг/кг, токсичная или избыточная доза — 5–20 мг/кг, критическая концентрация мышьяка в листьях сельскохозяйственных культур, снижающая продуктивность на 10 %, — более 20 мг/кг [1].

Об отравлениях растений мышьяком свидетельствуют такие признаки, как увядание листьев, фиолетовое их окрашивание за счет увеличения содержания цианида, а также снижение темпа роста и урожайности. При достаточной обеспеченности почв фосфором мышьяк становится менее токсичным для растений.

Допустимая концентрация мышьяка в некоторых кормах представлена в таблице 25.

Допустимое содержание токсичных элементов в зерне на кормовые цели, согласно техническому регламенту ТР «О безопасности зерна» (ТР ТС 015/2011), приведено в таблице 25а.

**Таблица 25а – Допустимое содержание токсичных элементов в зерне, мг/кг**

Элемент	Соя, рапс, подсолнечник	Злаковые
Ртуть	0,1	0,1
Кадмий	0,5	0,5
Свинец	5,0	5,0
Мышьяк	2,0	2,0

Контроль содержания токсичных элементов особенно актуален в районах, имеющих экологически опасные производства, а также в регионах с почвенно-геологическими свойствами, обуславливающими высокое содержание токсичных элементов.

### **3.3. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ КАДМИЯ, СВИНЦА И МЫШЬЯКА В ЖИЗНИ ЖИВОТНЫХ**

#### **3.3.1. Кадмий**

В настоящее время в научной литературе не обнаружено исследований о положительном влиянии кадмия на какие-либо биологические процессы в организме крупных и мелких домашних животных, но достаточно много работ о его токсичности и отрицательном влиянии на жизнедеятельность животных.

В современном представлении кадмий не относится к числу жизненно необходимых элементов. Кормовые рационы с недостатком кадмия не влияли отрицательно на состояние животных и продолжительность их жизни.

В специальных опытах по изучению отрицательного влияния кадмия на животных отмечалось, что большие его дозы вызывали тяжелые расстройства у животных. Отмечено, что, попадая в организм с кормом, кадмий оказывает ингибирующее действие на целый ряд ферментов, разрушая их. Его действие основано на связывании группы SH цистеи-

новых остатков в белках и ингибирование SH-ферментов. У цыплят подкормка кадмием в дозе 3 мг/кг живой массы подавляла активность цитохромоксидазы.

Кадмий взаимодействует и с аминными и карбоксильными группами, в результате чего протеины утрачивают многие физико-химические свойства, нарушается белковый, углеводный и жировой обмен [87].

Кадмий оказывает влияние и на минеральный обмен животных, например Zn, Fe и Cu. Влияние кадмия на обмен цинка, заключается в том, что у различных видов животных происходит перераспределение цинка в организме. Основное его количество накапливается в печени и почках, а мышцы, костяк, волосы, оперение, в которых содержится основная масса цинка, обедняются. Вероятно, влияние кадмия на обмен цинка в организме животных осуществляется через системы транспортировки цинка, в которых кадмий частично всасывается в кровь вместо цинка.

Нарушается и обмен железа при высоких дозах кадмия. В этом случае железо в значительных количествах депонируется в печени, что приводит к снижению синтеза гемоглобина в костном мозге. Степень недостаточности железа определяется дозой и продолжительностью подкормки кадмием.

Животные страдают и погибают также и от антагонизма в организме между кадмием и медью. Причиной этому является конкуренция между ионами кадмия и меди за транспортную систему, в которой кадмий блокирует способность дуоденального белка к связыванию меди путем ее замещения в белке. Всасывание меди белком при этом снижается [11].

Антагонизмом между кадмием и медью и их содержанием в организме объясняется различная чувствительность животных и птицы к избытку кадмия в рационе. В печени уток в 10 раз больше меди, поэтому, чтобы уткам вызвать такие же симптомы отравления как у кур, уткам требуется доза кадмия в пять раз выше. Аналогичные различия отмечены и у других видов животных.

Отравления кадмием встречаются у животных обоих полов и проявляются, в первую очередь, при кормлении рационами, бедными ме-

дью или цинком. При этом симптомы болезни схожи при недостатке в рационе этих элементов. Опасность кадмия состоит в том, что период полувыведения его из организма составляет 16 и более лет, и он, накапливаясь в организме, вызывает хронические отравления без выраженных клинических симптомов или таких, которые схожие с симптомами, характерными для отравления другими металлами.

Сведений о токсичности кадмия в литературных источниках довольно много, но они противоречивы. Известны случаи смертельного отравления парами и соединениями кадмия, но случаев смертельного отравления кадмием, попавшего в организм животных с кормом, науке неизвестны [87].

Кадмий поступает в организм животных в основном с кормом (80–85 %), с водой (5–10 %), с воздухом (около 1 %). По уровню токсичности кадмий стоит на третьем месте, после ртути и свинца. Токсичной дозой для животных принято считать дозу в интервале 150–600 мг, летальной — 1500–9000 мг/кг рациона.

### **3.3.2. Свинец**

Биологическая роль свинца для животных мало изучена, однако в литературе встречаются данные, подтверждающие, что этот металл необходим животным. Они испытывают его недостаток в корме при содержании 0,05–0,5 мг/кг, поэтому свинец сегодня относят к классу вероятно жизненно необходимых элементов [24].

В незначительных количествах свинец в организме выполняет немаловажную роль:

- участвует во всех внутренних процессах развития и роста клеток различных органов;
- укрепляет костные ткани совместно с кальцием;
- поддерживает в крови нормальный уровень гемоглобина, оказывая такое же действие, как и железо;
- способствует усилению активности некоторых ферментов.

При излишнем поступлении свинца с рационом его действия на организм животных могут быть противоположными. Токсическое действие свинца во многом обусловлено его способностью образовывать

связи с большим числом анионов-лигандов, к которым относятся сульфгидрильные группы, производные цистеина, имидазольные и карбоксильные группы, фосфаты. В результате связывания ангидридов со свинцом подавляется синтез белков и активность АТФ-азы. Свинец нарушает синтез гемоглобина. Гемоглобин разрушается, накапливается свободный билирубин, который нарушает окислительное фосфорилирование в клетках головного мозга. Свинец накапливается в костях, головном мозге и паренхимных клетках.

Наиболее чувствительны к соединениям свинца крупный рогатый скот, овцы, птица. При остром отравлении в поведении животных наблюдается беспокойство, отказ от корма, судороги; у жвачных животных — тимпания, колики, понос. У лактирующих коров наблюдается снижение удоев, нарушение координации движения [87].

В целях уменьшения попадания свинца с кормами не рекомендуется заготавливать корма и выпасать животных вдоль автомагистралей, в зоне которых почва, вода и растения могут накапливать свинец до 200 мг/кг.

Допустимый уровень содержания свинца в мясных продуктах составляет 0,5 мг/кг, в субпродуктах — 0,6, в рыбе — 10, в яйцах — 0,3, в молоке — 0,1 мг/кг [12].

### **3.3.3. Мышьяк**

Биологическая роль мышьяка в жизни животных изучена недостаточно, так как он не относится к жизненно необходимым и является одним из наиболее токсичных элементов.

Однако экспериментальные опыты на животных показали, что при скармливании бедных по содержанию мышьяка рационов наблюдалось уменьшение массы приплодов, увеличение их смертности, снижение воспроизводительной функции [52].

Эффект воздействия мышьяка напрямую зависит от дозы. В малых количествах в форме органических соединений мышьяк очень полезен, в больших дозах способен серьезно навредить.

Добавками в рацион мышьяка в дозах 5,0–8 мг/кг удавалось повысить яйценоскость и прирост птицы, рост поросят и телят на 5 %. При



увеличении дозы мышьяка до 500 мг/кг приостанавливался прирост у животных, а доза 15000 мг/кг была уже токсична.

Мышьяк в небольших дозах необходим животным для более полного усвоения фосфора и азота. Кроме этого, мышьяк является активным участником некоторых ферментативных реакций. Являясь активатором фермента, мышьяк выступает в роли фосфора. Доказано, что мышьяк улучшает кроветворение, стимулирует обмен веществ, взаимодействует с тиоловыми группами белков, цистеином, глутатионом, липоевой кислотой [10].

Однако, несмотря на некоторые положительные функции мышьяка в организме животных, ученые не дают исчерпывающей информации о его биологическом значении и относят мышьяк к категории иммуно-токсичных элементов.

Животные по-разному реагируют на избыток мышьяка. Некоторые животные чувствительны к высоким его дозам, поэтому в кормлении свиней, ягнят, телят добавки мышьяка полностью исключены, но для улучшения качества инкубационных яиц птицам рекомендуется доза 50 мг/кг в форме 3-нитро-4-оксифениларсеновой кислоты (НАФА) [87].

Признаки отравления животных мышьяком выражаются в потере аппетита, поражениях кожи, поносах, параличах. У овец доза 0,75 мг на 1 кг живой массы, при постоянном приеме в течение 18 дней, вызывала тяжелые отравления. Язык и десна при этом приобретали черную окраску.

При отравлении мышьяком наиболее доступным противоядием является молоко. Белок молока — казеин образует с мышьяком нерастворимое соединение, которое не всасывается в кровь.

Содержание кадмия, свинца, мышьяка в некоторых видах кормов приведено в приложении 5.

## 4. ОТБОР ПРОБ КОРМОВ

Одним из условий правильной оценки кормов и получение достоверных данных об их химическом составе и питательности является своевременный и качественный отбор проб на анализ. По химическому составу и основным свойствам отобранная проба корма должна представлять собой в небольшом масштабе точную копию всего исследуемого корма.

В зависимости от назначения отобранной из партии корма массы пробы подразделяют на точечные, объединенные и средние.

Точечную пробу берут из одного места всей массы. Объединенную составляют из точечных проб, взятых из разных мест определенной партии корма. Среднюю отбирают из общей пробы после тщательного перемешивания. Для небольшой партии корма объединенная проба одновременно является и средней [37].

Каждая средняя проба представляет одну партию корма. При определении однородности партии учитывают площадь сбора, технологию заготовки, культуру или смесь культур, условия и сроки хранения.

*Аппаратура и материалы:*

- Пробоотборник типа ПГК-7 или ПУК-8.
- Пробоотборник типа ПВК-1.
- Пробоотборник типа ПОС-2 или ПСЭ-1.
- Щуп мешочный.
- Измельчитель проб растений ИПР-2.
- Мельница проб растений МПР-2.
- Мешки тканевые и бумажные.
- Банки вместимостью 2–5 дм<sup>3</sup> с крышками.
- Сушильный шкаф с регулируемой температурой до 60–65 °С.

### 4.1. ВЗЯТИЕ СРЕДНЕЙ ПРОБЫ КОРМА

Образцы кормов для анализа отбирают специалисты хозяйств, опытных станций, агрохимических лабораторий и других сельскохозяйственных учреждений.

Средняя проба корма, отобранная для анализа, должна иметь паспорт качества, содержащий следующие сведения:

1. Организация (почтовый адрес).
2. Название корма.
3. Дата взятия образца.
4. Ботанический состав, фаза вегетации (для растений).
5. Технология и сроки заготовки.
6. Условия хранения корма.
7. Масса пробы, направленная на анализ.

#### **4.2. ОТБОР ПРОБ ЗЕЛЕННОЙ МАССЫ**

Пробы зеленой массы кормовых культур на химический анализ отбирают с целью определения сроков скашивания их при заготовке кормов или непосредственном скармливании животным.

На каждом однотипном участке разбивают 10 делянок размером 1 м<sup>2</sup>. Траву этих делянок скашивают (косой, серпом) на высоте около 5 см. Пробы берут в сухую погоду, после схода росы или захода солнца. Точечные пробы с каждой учетной площадки складывают и отбирают среднюю способом квартования (выемки). Для составления средней пробы, масса которой должна быть 1,5–2,0 кг, траву из расстеленной объединенной пробы берут порциями по 150–200 г из 10 разных мест. Пробу помещают в полиэтиленовый пакет и сразу же отправляют в лабораторию для подготовки и проведения анализа.

#### **4.3. ОТБОР ПРОБ СЕНА**

Пробы сена отбирают не ранее трех–четырёх недель после укладки на хранение. Для этого используют пробоотборники ПГК-7 или ПГК-8. Если пробоотборники отсутствуют, пробы отбирают вручную. К однородной партии сена относится сено одного вида, одного ботанического состава, заготовленное с одного поля, в одни сроки, с использованием одинаковой технологии, при одинаковых погодных условиях и хранящееся в одном хранилище, одном или нескольких стогах или скирдах.

Точечные пробы из партий непрессованного сена, хранящихся в скирдах, стогах, берут по периметру скирд, стогов на высоте 1,0–1,5 м от поверхности земли, с глубины не менее 0,5 м.

Изъятые из штабеля тюки прессованного сена освобождают от проволоки или шпагата, не нарушая целостности массы, и из каждого тюка берут по одному пласту в определенной последовательности: из первого — с края, из второго — рядом с крайним, третьего — следующий и так далее.

Масса контролируемой партии сена не должна превышать 100 т. Из точечных проб, взятых по установленному методу, составляют объединенную. Для этого их раскладывают тонким слоем (3–4 см) на брезенте или пленке и осторожно перемешивают, не допуская ломки растений и образования трухи.

Из объединенной пробы отбирают среднюю для анализа не менее чем из 10 разных мест по всей площади и толщине слоя. Пучки сена массой 60–90 г отбирают таким образом, чтобы осыпавшиеся части растений были включены в пробу. Отобранную пробу упаковывают в плотную бумагу, бумажный или полиэтиленовый пакет и вместе с паспортом качества отправляют в лабораторию.

#### **4.4. ОТБОР ПРОБ СИЛОСА И СЕНАЖА**

Пробы силоса и сенажа для анализа отбирают не позднее, чем за 15 дней до скармливания животным или передачи другим хозяйствам, но не ранее чем через четыре недели после закладки массы на хранение.

Используют пробоотборники ПОС-2, ПСЭ-1. Можно применять и другие конструкции, прошедшие испытания в установленном порядке и обеспечивающие высококачественное выполнение этих работ.

Пробы берут из траншей на глубине 1,5–2,0 м, а если слой законсервированной массы меньше, то по всей толщине. Число точечных проб, отбираемых из траншеи, зависит от количества заложеной массы. Число точечных проб и соответствующее им количество массы партий для силоса следующее:

Масса партии, т	Число точечных проб
До 500	2
500–1000	3
1000–1800	4
1800–2800	5
2800–4000	6
Более 4000	7

Число точечных проб и соответствующее им количество массы партии для сенажа следующее:

Масса партии, т	Число точечных проб
До 500	3
500–1000	5
Более 1000	7

Первую пробу берут в центре траншеи, вторую — в месте перехода горизонтальной поверхности массы в наклонную на расстоянии 0,5 м от стены в траншеях с прямыми стенами, на расстоянии 1,0 м — с наклонными стенами, а последующие — в точках, выбранных произвольно по ширине и равномерно расположенных по длине траншеи.

В местах отбора удаляют слой укрытия до пленки. Массу силоса или сенажа, взятого из траншеи в верхнем (20-сантиметровом) слое, в пробу для анализа не включают.

Из точечных проб составляют объединенную. Для этого их собирают вместе на полог, расположенный на ровной площадке, и тщательно перемешивают. В объединенной пробе определяют цвет, запах и наличие плесени. Результаты записывают на этикетке.

Из объединенной пробы способом квартования отбирают среднюю пробу силоса и сенажа массой 1–2 кг. Ее помещают в пакет из плотной полиэтиленовой пленки или в стеклянную банку с плотно закрывающейся крышкой, добавляют антисептик (5 мл), внося его равными частями на дно пакета или банки, в середину пробы и сверху с помощью ватных тампонов. Пакет завязывают, предварительно вытеснив воздух. Пробы в банках тщательно уплотняют. Среднюю пробу с этикеткой отправляют в лабораторию на анализ.

Пробы силоса и сенажа должны поступать на анализ в течение 24 ч с момента отбора. Законсервированные пробы можно хранить в холодильнике до трех суток с момента поступления в лабораторию [42].

#### **4.5. ОТБОР ПРОБ ИСКУССТВЕННО ВЫСУШЕННЫХ КОРМОВ**

Однородная партия искусственно высушенных кормов — масса, заготовленная в одну смену, из одного сырья и хранимая в одних условиях.

Для контроля технологических процессов во время работы сушильного агрегата точечные пробы искусственно высушенных кормов отбирают путем пересечения ковшом потока продукции три–четыре раза через равные промежутки времени (не менее 15 мин) до получения объединенной пробы массой 1,5–2,0 кг. Для оценки качества искусственно высушенных кормов, оставляемых для хранения в хозяйствах, используют накопительный метод. При этом пробы берут из расчета 0,2–0,5 % массы продукции, произведенной за контролируемый период. Пробы, отобранные по периодам, последовательно ссыпают в крафт-мешки до окончания заготовки однородной партии корма.

Точечные пробы кормов, перевозимых насыпью специализированным автотранспортом и железнодорожными вагонами, берут во время их погрузки (разгрузки) ковшом или механическим пробоотборником по всему сечению потока с интервалом времени в зависимости от скорости потока. Пробы с автотранспорта берут щупом с укороченной ручкой и широким конусом из пяти разных мест по всей глубине насыпи, отступив 0,5 м от бортов.

Пробы продуктов, упакованных в тканевые мешки, отбирают мешочным щупом из верхней и нижней частей мешка. Перед введением щупа в мешок выбранное место должно быть очищено мягкой щеткой. Щуп вводят по диагонали желобком вниз, поворачивают на 180° и вынимают. Отверстие в мешке затягивают.

Пробы рассыпных продуктов, упакованных в бумажные мешки, отбирают из предварительно распоротых мешков.

Пробы травяной, резки, гранул из насыпей отбирают с помощью пробоотборников для сыпучих кормов из разных мест поверхности. При высоте насыпи до 1,5 м — из трех: верхнего, среднего и нижнего.

Пробы брикетов, хранящихся насыпью, отбирают вручную по всей поверхности насыпи: два–три брикета из каждой точки на глубине 20–25 см. Расположение точек должно быть равномерное, произвольное.

#### **4.6. ОТБОР ПРОБ КОМБИКОРМОВ, БВД, ПРЕМИКСОВ, МУКИ РЫБНОЙ, МУКИ ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Точечные пробы продуктов отбирают с транспортеров, из-под силосов, бункеров, весов или технологического оборудования путем пересечения падающей струи ковшем, автоматическим или механическим пробоотборником через равные промежутки времени. Время отбора точечных проб устанавливают в зависимости от скорости перемещения продукта, но с таким расчетом, чтобы общая масса объединенной пробы от партии составила для муки животного происхождения и рыбной муки не менее 2 кг; для остальных продуктов — не менее 4 кг.

Точечные пробы рассыпных продуктов, хранящихся в складе, отбирают вагонным щупом при высоте насыпи до 1,5 м, а при высоте насыпи свыше 1,5 м применяют щуп с навинчивающимися штангами.

Перед отбором проб поверхность насыпи разделяют на шесть условно равных секций. В каждой секции точечные пробы отбирают из пяти различных мест по схеме конверта. При высоте насыпи до 0,75 м из двух слоев: из верхнего слоя на глубине 10–15 см от поверхности насыпи и нижнего слоя — у самого пола. При высоте насыпи свыше 0,75 м — из трех слоев: из верхнего — на глубине 10–15 см от поверхности насыпи, среднего и нижнего — у самого пола.

Во всех случаях точечные пробы отбирают сначала из верхнего, затем среднего, и, наконец, нижнего слоя. Точечные пробы гранулированных продуктов отбирают ковшем или щупом с укороченной ручкой и широким конусом на глубине не менее 30 см. Масса объединенной пробы — 4 кг.

Точечные пробы рассыпных или гранулированных продуктов, хранящихся в силосах, отбирают при перемещении части или всей массы продуктов в другой силос или вместимость путем пересечения падающей струи ковшом.

Точечные пробы рассыпных продуктов, упакованных в бумажные и тканевые мешки, отбирают мешочным щупом из верхней и нижней частей мешка. Перед введением щупа в мешок выбранное место должно быть очищено мягкой щеткой. Щуп вводят желобком вниз, затем поворачивают на 180° и вынимают. Отверстие в ткани мешка затягивают при помощи щупа.

Из расшитых мешков точечные пробы рассыпных продуктов отбирают щупом с укороченной ручкой и широким конусом в трех местах: вверху, в середине и в нижней части мешка, а точечные пробы гранулированных продуктов отбирают ковшом из верхней части расшитых мешков.

Для составления объединенной пробы, отобранные точечные образцы продукта помещают в чистую тару и перемешивают.

Среднюю пробу рассыпного и гранулированного продукта выделяют из объединенной пробы с помощью делителя ДЗК-1 или вручную путем квартования. Для выделения средней пробы объединенную пробу высыпают вручную на деревянный поднос или поднос из органического стекла с гладкой поверхностью и разравнивают в виде квадрата двумя деревянными планками со скошенными ребрами. Затем одновременно с двух противоположных сторон продукт подгребают к середине таким образом, чтобы получился валик. После этого продукт захватывают с концов валика и также подгребают к середине. Перемешивание повторяют три раза, после чего объединенную пробу разравнивают тонким слоем и планкой делят по диагонали на четыре треугольника. Продукт, находящийся в двух противоположных треугольниках, удаляют, а в двух оставшихся — соединяют вместе и перемешивают. Деление продукта продолжают до тех пор, пока масса оставшейся части (средняя проба) составит для муки животного происхождения и рыбной муки не менее 1 кг, для остальных продуктов — не менее 2 кг.

Среднюю пробу продукта делят на две равные части. Одну из них используют для анализа, а другую помещают в чистую сухую банку



с плотно закрывающейся крышкой. Банку опечатывают или пломбируют и хранят не менее одного месяца на случай разногласий в оценке качества контрольных испытаний.

К банке со средней пробой продукта прикрепляют этикетку, на которой должны быть обозначены: наименование продукта, рецепт, наименование предприятия изготовителя, номер транспортного документа, масса партии, дата отбора пробы и подпись лица, отбравшего пробу.

#### **4.7. ОТБОР ПРОБ ЖИДКИХ КОРМОВ**

Перед отбором проб водянистых кормов их тщательно перемешивают. Точечные пробы отбирают из 10 разных мест черпаком или пробоотборником ПВК-1 с различной глубины.

Точечные пробы затем смешивают и из объединенной пробы массой не менее 10 дм<sup>3</sup> отбирают среднюю пробу в таком количестве, чтобы воздушно-сухого вещества в пробе было около 150 г.

#### **4.8. ОТБОР ПРОБ ЗЕРНА**

Перед отбором проб всю поверхность зерна на складе разделяют визуально на секции площадью около 100 м<sup>2</sup> каждая. Пробы зерна отбирают в пяти точках каждой секции (в середине и в четырех точках по углам), отстоящих примерно на 1 м от границы следующей секции из трех слоев — верхнего, среднего и нижнего.

Масса объединенной пробы из каждой секции должна составлять не менее 2 кг. Если зерно одного вида, то все пробы смешивают и методом квадрата отбирают среднюю пробу массой около 1 кг. Если зерно разных видов, то каждую однородную часть считают отдельной партией и берут от нее среднюю пробу.

Пробы зерна в автомашинах или на возах берут от каждой транспортной единицы в четырех точках кузова, а также с поверхности и из нижних слоев или по всей глубине насыпи в полуметре от бортов. Средний образец помещают в полиэтиленовый пакет, оформляют на него паспорт качества и отправляют в лабораторию [66].

## 5. ПОДГОТОВКА ПРОБ КОРМОВ К АНАЛИЗУ

В лабораторию обычно поступает средняя проба кормов массой от 0,5 до 4,0 кг. Начальная стадия подготовка пробы — это получение испытываемой пробы, которая представляет репрезентативную часть средней пробы. Для этого средняя проба подвергается делению при помощи делителя или вручную. Испытуемую пробу готовят из такого расчета, чтобы хватило для всех предполагаемых анализов, но не менее 100 г после высушивания.

Среднюю пробу сена, соломы, силоса, сенажа и зеленых кормов измельчают на измельчителе проб растений ИПР-2, ножницами или ножом на отрезки длиной 1–3 см, корнеплоды и клубнеплоды измельчают на пластинки (ломтики) толщиной до 0,8 см. Измельченную среднюю пробу тщательно перемешивают и методом квартования выделяют испытываемую пробу.

Испытуемую пробу, в которой предполагается определять содержание сырых питательных веществ (протеин, клетчатка, жир, зола) и минеральных элементов высушивают в сушильном шкафу при температуре 60–65 °С до воздушно-сухого состояния. Следует отметить, что при этом наблюдаются некоторые изменения органических веществ сырой клетчатки и сырого жира. Но считается, что они незначительные и при анализе кормов принят такой способ сушки. Недопустима сушка при более высокой температуре, так как при этом имеет место, так называемое тепловое повреждение. Оно заключается в образовании нерастворимых соединений вследствие взаимодействия продуктов распада структурных углеводов с аминокислотами. Образование этих соединений приводит к искажению результатов определения содержания структурных углеводов, в том числе клетчатки и, особенно, лигнина. Кроме того, в этом случае увеличивается содержание нерастворимого протеина, который в основном входит в состав лигнина [71].

Особо следует отметить подготовку влажных проб для анализа сахаров. Корма лучше анализировать в натуральном или лиофильно-высушенном состоянии или после фиксации спиртом. Если нет таких возможностей, то для анализа используют воздушно-сухой материал. При этом, чтобы предотвратить потери, желательно в течение короткого

времени снизить влажность пробы до такого уровня, при котором активность ферментов значительно ослабевает. Для этого пробу следует раскладывать тонким слоем (1,5–2 см) и сушить в шкафу с принудительной вентиляцией.

Высушенную пробу размалывают на лабораторной мельнице до размера частичек 1 мм. Лучше использовать мельницы с встроенными ситами. Если такой возможности нет, то размолотый материал просеивают через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Остаток на сите после измельчения ножницами или растирания пестиком в фарфоровой ступке добавляют к просеянной части и тщательно перемешивают.

Из средней пробы комбикормов, комбикормового сырья, жмыхов, шротов, травяной муки методом квартования выделяют испытуемую пробу, которую также размалывают до размера частичек 1 мм.

Среднюю пробу трудноразмалывающихся кормов (брикетированные и гранулированные корма, некоторые виды кормов животного происхождения) перед размалыванием измельчают пестиком в фарфоровой или металлической ступке.

Размалывание во всех случаях должно проводиться как можно быстрее с тем, чтобы проба ограниченное время подвергалась воздействию атмосферы. Сразу же заполняют всю емкость контейнера, выбранного для пробы, и плотно закрывают. Испытуемую пробу хранят в таких условиях, чтобы свести к минимуму ее изменения, избегая воздействия света и температуры.

Для ускорения сушки вегетативной массы свежих растительных проб, особенно в сочетании с экспресс-методами анализов (спектроскопия в ближней инфракрасной области, атомная абсорбция, нейтронно-активационный анализ и т. д.) перспективно использование для сушки энергии электромагнитного поля сверхвысокой частоты (СВЧ) или, микроволновой энергии. Обычно для этих целей используют бытовые микроволновые печи мощностью 0,6–2 квт. Микроволновую сушку целесообразно проводить в том случае, когда требуется экспресс-анализ небольшого количества образцов и для высушивания проб до влажности 5–10 %. При этой влажности пробы хорошо измельчаются на лабораторной мельнице и могут быть использованы для анализов. Под действием микроволновых лучей за несколько секунд происходит инакти-

вация дыхательных ферментов. В связи с этим микроволновая обработка привлекает внимание и как способ фиксации проб для определения содержания в них неструктурных углеводов и каротиноидов, которые при сушке горячим воздухом в большинстве случаев частично разрушаются.

Среднюю пробу жидких кормов перемешивают при помощи механической мешалки или гомогенизатора, чтобы получить однородное распределение имеющихся твердых частичек, жира и т. д. При встряхивании переносят от 50 до 100 см<sup>3</sup> пробы в контейнер при помощи посуды с широким горлом (отверстием): ковш, мензурка.

Жидкие корма для выполнения таких анализов, как клетчатка, жир, протеин, зола, минеральные элементы желательнее также по возможности высушить при температуре 60–65 °С. В этом случае перед размалыванием их необходимо измельчить в ступке. Содержание жира, протеина и минеральных веществ могут быть определены и при анализе пробы в жидком состоянии.

Средняя проба иногда может быть неоднородной, например, по распределению масляной кислоты в силосе, зерен в зерносенаже, микотоксинов в зерновых кормах или добавок отдельных медицинских, кормовых препаратов. В этом случае следует измельчить, высушить и размолоть всю пробу.

Некоторые виды анализов требуют специальной подготовки проб. Приемы подготовки проб в этом случае приводятся в методах на эти виды анализов.

## 6. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СУХОГО ВЕЩЕСТВА

Показатель «сухое вещество» является общепринятым и весьма важным показателем качества кормов. На практике этот показатель часто заменяют показателем «влажность», что в связи с широким диапазоном содержания влаги в кормах, особенно в объемистых, не дает возможности их учета и сравнения между собой. Корма по содержанию питательных веществ также оцениваются в расчете на сухое вещество. Рационы кормления животных составляют по содержанию сухого вещества [37].

Сухим веществом принято считать остаток после удаления влаги и летучих веществ путем высушивания пробы при 105 °С до постоянной массы — это основной способ. Ниже приводится несколько методов определения содержания сухого вещества, отличающихся между собой режимом сушки. Однако полученные при этом результаты не должны отличаться от данных основного метода. Выбор метода зависит от наличия оборудования и кадров в лаборатории, режима поступления образцов на анализ и других факторов. На практике в лабораториях по анализу кормов одновременно с определением сухого вещества проводится и подготовка проб к анализу, которая для большинства влажных кормов и кормовых растений заключается в их высушивании до воздушно-сухого состояния при температуре не выше 60 °С. При использовании двухступенчатого метода отпадает необходимость отдельно готовить пробу для анализов, что является преимуществом этого метода. Его также лучше использовать при анализе неоднородных проб, состоящих из частичек разной крупности и с разным содержанием сухого вещества (крупностебельные растения, различные органы растений). В этом случае для обеспечения необходимой точности желательно сушить сравнительно большие навески, что и обеспечивается при использовании двухступенчатого метода. Однако при этом требуется, чтобы определение воздушно-сухого вещества и гигроскопической влаги происходили друг за другом без временных промежутков. Результаты определения содержания гигроскопической влаги в этом случае также могут быть использованы не только для определения содержания сухого

вещества, но и для перерасчета результатов анализов воздушно-сухих образцов на сухое вещество. Но для этого химические анализы должны проводиться одновременно с определением гигроскопической влаги, так как при хранении пробы в лаборатории может изменяться содержание в ней гигроскопической влаги. Например, увеличиваться от 3–4 до 7–9 %.

Проба, высушенная при 105 °С, непригодна для анализов и поэтому при использовании основного метода нужно отдельно готовить образец для химических анализов, при проведении которых необходимо определять содержание гигроскопической влаги в пробе для перерасчета результатов на сухое вещество.

Подготовка испытуемой пробы сена, соломы, силоса, сенажа, зеленых кормов заключается в измельчении средней пробы на отрезки длиной от 1 до 3 см; корнеплоды, и клубнеплоды нарезают ломтиками толщиной до 0,8 см или измельчают на мезгообразователе.

Средние пробы комбикормов, комбикормового сырья, зерна, жмыхов и шротов, дрожжей, брикетов, гранул, кормов животного происхождения, искусственно высушенных кормов размалывают на лабораторной мельнице.

Метод высушиванием при температуре 105 °С — основной метод.

Сущность метода заключается в высушивании навески корма до постоянной массы при температуре 105 °С.

*Аппаратура и материалы:*

- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и  $\pm 0,01$  г.
- Сушильный шкаф с регулируемым нагревом и основной погрешностью стабилизации температуры  $\pm 2$  °С.
- Очищенный кварцевый песок. Для очистки кварцевый песок сначала промывают водопроводной водой, затем заливают разбавленной соляной кислотой 1 + 1 и оставляют на сутки. После этого песок промывают водопроводной водой до исчезновения кислой реакции по лакмусу, затем дистиллированной водой и высушивают. Прокаливание проводят в течение двух часов при температуре от 250 °С до 300 °С и после остывания песок просеивают через сито диаметром отверстий 1 мм.

Ход анализа. Для высушивания навески пробы используют посуду из негигроскопического материала с плотно закрывающейся крышкой,

чтобы предотвратить поглощение влаги из атмосферы во время остывания навески после сушки. При анализе влажных объемистых кормов со сравнительно неоднородным распределением частичек пробы (зеленых кормов, силоса, сенажа, сена, а также соломы, корнеплодов, клубнеплодов, жидких кормов, сенной резки, травяных гранул и брикетов) используют алюминиевые бюксы высотой 6–7 см и диаметром 10–12 см. Навеска пробы силоса, сенажа, зеленых кормов, корнеплодов, клубнеплодов составляет 50–100 г, сена, соломы, сенной резки — 25–30 г.

Для анализа комбикормов, комбикормового сырья, жмыхов и шротов, зерна, зернопродуктов, травяной муки, используют стеклянные или алюминиевые бюксы высотой и диаметром 3–5 см. Величина навески этих кормов — 1–3 г.

Стеклянные или алюминиевые бюксы высушивают при температуре  $(105 \pm 2)$  °С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Для анализа корнеплодов и клубнеплодов, а также жидких и пастообразных кормов, в пустой бюкс перед высушиванием помещают стеклянную палочку и 10–15 г кварцевого песка и после высушивания и охлаждения бюкс взвешивают вместе с песком и палочкой. Во взвешенные бюксы помещают навеску испытуемой пробы и взвешивают. Навески корнеплодов и клубнеплодов тщательно перемешивают с песком стеклянной палочкой, которую оставляют в бюксе. Бюксы с навеской помещают в сушильный шкаф. Крышку снимают и ставят рядом. Высушивание проводят при температуре  $(105 \pm 2)$  °С в течение 6 ч. После сушки бюксы закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры. Взвешивание пустого бюкса, навески пробы, а также бюкса с высушенной навеской проводят с точностью  $\pm 0,01$  г. При анализе комбикормов, комбикормового сырья, зерна и зернопродуктов, жмыхов, шротов и травяной муки взвешивание проводят с точностью  $\pm 0,0001$  г.

Пробы повторно подсушивают в течение 1 ч и после охлаждения снова взвешивают. Массу считают постоянной, если разница между первым и вторым взвешиваниями высушенной и охлажденной пробы не превышает 0,5 % массы высушенной пробы.

Массовую долю сухого вещества  $y$ , %, в испытуемой пробе вычисляют по формуле:

$$y = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $m_1$  — масса бюкса (при определении содержания сухого вещества в корнеплодах и клубнеплодах, а также жидких и пастообразных кормах масса бюкса включает и массу кварцевого песка и стеклянной палочки), г;

$m_2$  — масса тары с пробой до высушивания, г;

$m_3$  — масса тары с пробой после высушивания, г;

100 — коэффициент пересчета в %.

Результаты вычисляют до второго десятичного знака и округляют до первого десятичного знака.

За окончательный результат определения принимают среднеарифметическое значение двух параллельных определений массовой доли сухого вещества, полученных в условиях повторяемости, если выполняется условие приемлемости:

$$(y_1 - y_2) \leq r_{\text{абс}}, \quad (2)$$

где  $y_1$ ,  $y_2$  — результаты двух параллельных определений, %;

$r_{\text{абс}}$  — значение предела повторяемости, %.

Значение предела повторяемости вычисляют по формуле:

$$r = 0,052\bar{y} - 0,0053\bar{y}^2 + 0,243 \quad (3)$$

где  $\bar{y}$  — среднеарифметическое значение содержания сухого вещества, %.

Поскольку при термической сушке силосованных и зеленых кормов теряется часть летучих веществ (летучие жирные кислоты, аммиак, спирты и т. д., а у зеленых кормов — потери от дыхания, особенно в начальный период сушки), вносят поправки на эти потери по формулам:

$$y_n = 0,96\bar{y} + 2,22 \text{ (для силоса из кукурузы)} \quad (4),$$

$$y_n = 0,975\bar{y} + 2,08 \text{ (для других видов силоса)} \quad (5),$$

$$y_n = \bar{y} + 0,66 \text{ (для зеленых кормов)} \quad (6),$$

где  $y_n$  — значение содержания сухого вещества, скорректированного с учетом потерь.



## **6.1. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СУХОГО ВЕЩЕСТВА ВЫСУШИВАНИЕМ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 130 °С**

Сущность метода заключается в высушивании навески испытуемой пробы при температуре  $(130 \pm 2)$  °С в течение 40 мин. Метод распространяется на комбикорма, комбикормовое сырье, зерно и зернопродукты, сено, солому, сенную резку, жмыхи и шроты, корма травяные искусственно высушенные, брикеты и гранулы [37].

Ход анализа. Открытые стеклянные или алюминиевые бюксы с крышками высушивают в сушильном шкафу при температуре  $(130 \pm 2)$  °С в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью  $\pm 0,001$  г. Затем в бюксы помещают навеску испытуемой пробы массой 3–15 г. Открытые бюксы с пробой и крышками помещают в сушильный шкаф, нагретый до 130 °С, и сушат в течение 40 мин. Затем бюксы вынимают муфельными щипцами из сушильного шкафа, закрывают крышками, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Массовую долю сухого вещества (%) в испытуемой пробе вычисляют по формуле (1).

## **6.2. МЕТОД ДВУХСТУПЕНЧАТОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СУХОГО ВЕЩЕСТВА**

Метод распространяется на силос, сенаж, зеленые корма, корнеплоды и клубнеплоды, жидкие и пастообразные корма, то есть корма со сравнительно высоким содержанием влаги. Комбикорма, комбикормовое сырье, зерно, зернопродукты, травяная мука, травяные брикеты и гранулы не подлежат анализу двухступенчатым методом.

Сущность метода заключается в последовательном определении в испытуемой пробе сначала содержания воздушно-сухого вещества путем высушивания пробы при температуре  $(60 \pm 2)$  °С. Высушенную пробу доводят до воздушно-сухого состояния в течение 1 ч на лабораторном столе и взвешивают. Затем определяют содержание гигроскопической влаги в воздушно-сухой пробе ее высушиванием при температуре  $(105 \pm 2)$  °С. Массовая доля сухого вещества в испытуемой пробе оп-

ределяется расчетным путем, исходя из массовой доли воздушно-сухого вещества и гигроскопической влаги.

Ход анализа. Фарфоровую чашку или кювету (далее емкость) взвешивают на лабораторных весах с точностью  $\pm 0,01$  г. Во взвешенную емкость помещают навеску испытуемой пробы массой 250–500 г. Емкость с навеской пробы взвешивают и помещают в сушильный шкаф. Высушивание проводят при температуре  $(60 \pm 2)$  °С до воздушно-сухого состояния, пока вещество не будет на ощупь сухим. При сушке в шкафах с принудительной вентиляцией и на лотках с сетчатым дном для большинства кормов и растений это время составляет 4–5 ч; для кукурузы, корнеплодов и жидких кормов — до 10–12 ч. Пробы охлаждают на лабораторном столе в течение 1 ч. и взвешивают.

Для проверки полноты высушивания емкость с пробой повторно ставят в сушильный шкаф при температуре  $(60 \pm 2)$  °С на 1 ч. Затем снова взвешивают. Массу считают постоянной, если разница между первым и вторым взвешиванием высушенной и охлажденной пробы не превышает 0,5 % массы высушенной пробы.

Затем определяют содержание гигроскопической влаги в воздушно-сухой пробе. Открытый стеклянный или алюминиевый бюкс с крышкой высушивают в сушильном шкафу при температуре  $(105 \pm 2)$  °С в течение 1 ч, закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью  $\pm 0,001$  г. После этого в бюксы помещают навеску воздушно-сухой пробы массой 2–3 г и снова взвешивают. Бюксы с навеской помещают в сушильный шкаф, крышку бюкса снимают и ставят рядом или кладут на бюксы ребром. Высушивание проводят при температуре  $(105 \pm 2)$  °С в течение 3 ч. Затем бюкс закрывают крышкой, вынимают из шкафа, охлаждают в течение 40–50 мин в эксикаторе и взвешивают.

Массовую долю гигроскопической влаги ( $y_2$ , %), и воздушно-сухого вещества ( $y_3$ , %) вычисляют по формуле (1).

Массовую долю сухого вещества ( $y_1$ , %) в испытуемой пробе вычисляют при двухступенчатом определении по формуле:

$$y_1 = \frac{(100 - y_2)y_3}{100} \quad (7)$$

где  $y_3$  — массовая доля воздушно-сухого вещества, %;

$y_2$  — массовая доля гигроскопической влаги, %.

## 7. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КОРМАХ И КОРМОВЫХ РАСТЕНИЯХ

В настоящее время имеется достаточно большое количество методов элементного анализа биологических объектов, куда относятся кормовые растения и корма. Многие из них стандартизованы (приложение б).

Их можно разделить на химические (весовые, объемные методы) и физико-химические (электрохимические, хроматографические и спектрометрические методы). Хотя это деление несколько условно. Например, спектральные методы требуют подготовки анализируемого раствора с применением химических методов, а фотометрические методы основаны на измерениях с использованием спектральных приборов.

Почти все методы требуют предварительной минерализации пробы сухим или мокрым способом. При сухой минерализации проба сжигается и затем переводится в раствор. Мокрая минерализация осуществляется под действием концентрированных серной или азотной кислот с добавлением окислителя, катализаторов и нагрева до 450 °С [42].

В небольших лабораториях, где не имеется сложного оборудования для физико-химических методов, находит широкое применение фотокolorиметрия — анализ, основанный на измерении поглощения окрашенными растворами монохроматического излучения видимой области спектра. Если исследуемое вещество не окрашено, его необходимо перевести в окрашенное соединение, проведя химическую реакцию с определенными реагентами (фотометрическую аналитическую реакцию). В соответствии с законом о светопоглощении (Бугера-Ламберта-Бера) существует зависимость между поглощением излучения раствором и концентрацией в нем поглощающего вещества, выраженную логарифмом отношения интенсивности светового потока, падающего на раствор ( $I_0$ ) и прошедшего через раствор ( $I_t$ ). Эту величину называют оптической плотностью (ОП) и выражают буквой  $D$ . ОП может принимать любые положительные величины от 0 до  $\infty$ . Содержание элемента определяют при помощи градуировочного графика, построенного на основе фотокolorиметрирования стандартных растворов определяемого элемента.

Измерения проводят с помощью фотоэлектроколориметров, снабженных узкополосными светофильтрами. Эти методы также используются в проточных анализаторах.

Современные фотоколориметры обладают достаточно высокой чувствительностью и воспроизводимостью, просты в исполнении и используют относительно несложные приборы.

Однако наибольшее распространение при анализе минерального состава получили спектральные аналитические методы — атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и масс-спектральный. Эти методы производительны, обладают достаточной чувствительностью при широком диапазоне содержания элемента в растворе.

### **Атомно-абсорбционная спектроскопия**

Атомно-абсорбционный анализ — это метод количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения в диапазоне 190–850 нм. В результате поглощения квантов света атомы под действием высокой температуры в атомизаторе переходят в возбужденное состояние. Этим переходом в атомных спектрах соответствуют резонансные линии, характерные для каждого элемента. Мерой концентрации элемента служит оптическая плотность  $A = \lg(I_0/I)$ , где  $I_0$  и  $I$  интенсивности излучения от источника, полученные до и после прохождения через поглощающий слой атомного пара.

Связь между видами спектров атомного поглощения и испускания и химическим составом нагретого газа была установлена немецким ученым Робертом Бунзеном в 1859 г. Позднее, в 1861 г., немецкий ученый Роберт Кирхгоф определил законы атомной абсорбции и установил линейную зависимость между величиной поглощения света и концентрацией поглощающих атомов [71].

Приборы для атомно-абсорбционного анализа получили название атомно-абсорбционных спектрофотометров (ААС).

Основными элементами прибора ААС являются: источник света, изучающий узкую спектральную линию анализируемого элемента (анализатор для перевода анализируемого вещества в атомный пар); спектральный прибор для выделения характерной линии спектра (монокроматор), электронная система для детектирования, усиления и обработки аналитического сигнала, либо график.

Источник света. Существуют несколько видов источников света, но наиболее часто применяют лампы с полым катодом. Лампа представляет собой цилиндрический стеклянный баллон, наполненный инертным газом неона с давлением 1–3 мм рт. ст. Катод лампы выполнен из определяемого элемента, а анод — из вольфрамовой проволоки. Когда между катодом и анодом проходит постоянный ток в 500–600 В, газ в баллоне ионизируется. Положительно заряженные ионы газа с огромной скоростью ударяют в катод и выбивают из него атомы определяемого элемента и возбуждают их термически до высокого энергетического уровня. Через  $10^{-7}$  с возбужденные атомы, возвращаясь в исходное состояние, излучают свет определенной волны, который поглощается в атомизаторе атомами определяемого элемента.

Атомизатор. В атомно-абсорбционном методе анализа аналитический сигнал получают от невозбужденных атомов, поэтому одним из важнейших узлов прибора является атомизатор. В качестве атомизатора могут быть использованы лишь те источники, энергии которых хватает для распада веществ на атомы, но не для возбуждения атомов. Количество возбужденных атомов не должно превышать 0,02–0,1 % от их общего числа. Эти требования удовлетворяют пламенные и электротермические атомизаторы, в которых используется тепловая энергия.

Пламенная атомизация. Этот метод атомизации характеризуется тем, что источником высокой температуры служит пламя.

Атомизатор представляет собой горелку и распылительную камеру. Раствор пробы впрыскивают с помощью газа-окислителя (воздух) в камеру. Облако капелек в камере направляется на механическое препятствие — импактор, о который большие капли разбиваются на мелкие. Маленькие капли уносятся потоком воздуха в горелку, где смешиваются с горючим газом ацетиленом. При поджигании этой смеси образуется пламя. Наиболее распространенными в атомной абсорбции являются следующие составы смеси:

- пропан — бутан — воздух: пламя с температурой в интервале 1500–1900 °С,
- ацетилен — воздух: пламя с температурой в интервале 2200–2300 °С,
- ацетилен — оксид азота: высокотемпературное пламя до 2900 °С.

Воздушно-ацетиленовое пламя применяется для определения щелочных и щелочно-земельных металлов (Ca, K), микроэлементов (Cu, Mn, Zn, Fe, Cu) и благородных металлов.

Чувствительность атомно-абсорбционного анализа с атомизацией в пламени ограничена происходящими в нем побочными реакциями и кратким временем пребывания частиц ( $\sim 10^{-3}$  с). Предел обнаружения некоторых минеральных элементов приведен в таблице 26.

**Таблица 26 – Аналитические характеристики некоторых элементов, определяемых методом пламенной атомизации**

Элемент	Наиболее чувствительная линия, нм	Предел обнаружения, мкг/мл	Газовая смесь
Кальций	422,7	0,0065	Ацетилен + оксид азота
Калий	766,5	0,002	Ацетилен + воздух
Магний	285,2	0,0001	
Марганец	279,5	0,002	
Медь	324,8	0,002	
Кобальт	240,7	0,01	
Кадмий	228,8	0,001	
Мышьяк	193,7	0,02	Ацетилен + оксид азота
Свинец	283,3	0,1	Ацетилен + воздух
Цинк	213,9	0,001	Ацетилен + воздух

Непламенная атомизация. При определении следовых количеств элементов, когда требуется высокая чувствительность, используется непламенная атомизация. Непламенный атомизатор — это графитовая трубка длиной до 50 мм и  $\varnothing$  4–5 мм с отверстием в середине трубки для внесения микропипеткой жидкой пробы. Автором графитовой кюветы — непламенного атомизатора — является советский исследователь Б. В. Львов. Графитовая трубка помещена в закрытый металлический охлаждаемый водой кожух. На концы графитовой трубки подается электрический ток напряжением до 10 В, но с высокой силой тока — до 400 А. Для нагрева печи до максимальной температуры требуется мощность 5–15 кВт. Вокруг графитовой трубки с постоянной скоростью пропускается инертный газ аргон для ее защиты от воздействия кислорода воздуха и удаления испаренной и атомизированной пробы. Атмосфера аргона исключает побочные реакции, время пребывания атомов в кювете увеличено до 1–1,5 с. Графитовая трубка с пиролизным покрытием выдерживает до 1000 определений, без покрытия разрушается

после 20 определений. Максимальная рабочая температура в печи колеблется в интервале 2600–2700 °С.

Применение метода непламенной атомизации позволяет понизить порог чувствительности на два–три порядка, но вряд ли он заменит пламенный атомно-абсорбционный метод. Относительное стандартное отклонение в оптимальных условиях измерений достигает для пламени — 0,2–0,5 %, а для печи — 0,1–1,0 %. В автоматическом режиме пламенный спектрофотометр позволяет анализировать до 500 проб/час, а спектрометр с графитовой печью — до 30 проб. Непламенный метод требует более высокой квалификации оператора.

После атомизатора световой поток попадает на детектор. Взамен ранее применявшихся в качестве детектора фотоэлектронных умножителей сейчас используются твердотельные полупроводниковые детекторы. Одновременно на детектор, в обход атомизатора, поступает от источника света световой поток сравнения. Детектор преобразует падающую на него световую энергию в электрический сигнал.

Для получения значения поглощения  $A = \lg(J_0/J)$  сигнал детектора усиливается, логарифмируется и преобразовывается в цифровую форму для повышения правильности и воспроизводимости отчета [71].

С 1977 г. и в настоящее время все атомно-абсорбционные спектрофотометры оснащены микропроцессором для обработки сигнала.

Атомно-абсорбционный анализ применяют для определения около 70 элементов, в основном металлов. Этот метод не позволяет определять газы и неметаллы, резонансные линии которых лежат в вакуумной области спектра, длина волны которых менее 190 нм.

Ограничение метода — невозможность определения одновременно нескольких элементов при использовании линейных источников излучения и, как правило, пробу необходимо переводить в раствор.

Среди отечественных моделей наибольшее распространение получили спектрофотометры, совмещающие пламенный вариант и электротермическую атомизацию, это МГА-915; Квант 2МТ со спектральным диапазоном 185–860 нм.

Новое поколение атомно-эмиссионных спектрометров с микроволновой плазмой представляет МП-АЭС, для работы которого требуется из газов только воздух.

## **Атомно-эмиссионная спектроскопия**

Атомно-эмиссионная спектроскопия основана на измерении интенсивности спектра излучения атомов. Пламенная фотометрия — один из видов эмиссионной спектроскопии, в которой источником возбуждения является газовое пламя. В большинстве случаев интенсивность излучения пропорциональна концентрации элемента в растворе. Однако эта зависимость соблюдается только в определенном интервале концентраций. Поэтому анализ проводят методом градуировочного графика.

Процедура анализа заключается в следующем. Анализируемый раствор в виде аэрозоля вводят в пламя горючей смеси воздух–пропан–бутан или ацетилен. В пламени происходит испарение раствора и распад солей определяемых элементов на свободные атомы. При достаточной температуре пламени атомы элементов переходят в возбужденное состояние, которое характеризуется перемещением наружных электронов на более высокие энергетические уровни. В возбужденном состоянии атомы находятся доли секунды ( $10^{-7}$ – $10^{-8}$  с), после чего возвращаются в исходное состояние. Процесс возврата сопровождается выделением порций энергии, совокупность которых образует световой поток или излучение определенной длины волны, характерной для каждого элемента. Излучение окрашивает пламя, а интенсивность его окраски пропорциональна содержанию его в растворе.

Из всего спектра испускания с помощью светофильтра или монохроматора выделяют характерную для определяемого элемента аналитическую линию и фотоэлектрически определяют ее интенсивность, которая является мерой концентрации элемента.

Применяется для определения щелочных, щелочноземельных и некоторых других элементов, для атомизации которых и возбуждения спектров достаточно температуры пламени (табл. 27). Пламенная фотометрия находит широкое применение в агрохимических лабораториях в связи с тем, что она является относительно дешевым и достаточно точным методом. В настоящее время выпускается пламенный фотометр ПФА-378.

Методом пламенной фотометрии можно определить следующие щелочные и щелочно-земельные элементы (табл. 27).



**Таблица 27 – Аналитические характеристики некоторых элементов, определяемых пламенно-фотометрическим методом**

Элемент	Предел обнаружения, мг/мл	Чувствительная длина волны, нм	Цвет пламени	Горючая смесь
Калий	0,01	766,5	фиолетовый	пропан–бутан–воздух
Кальций	0,06	422,7	кирпичный	ацетилен–воздух
Натрий	0,001	589,0	желтый	пропан–бутан–воздух

Недостатком пламенно-фотометрического метода является зависимость показаний прибора от температуры пламени и наложения друг на друга спектра минеральных элементов матрицы, особенно когда концентрация мешающих элементов в растворе превышает концентрацию определяемого элемента. Для устранения влияния мешающих элементов используются различные добавки [71].

В настоящее время пламенные фотометры постепенно заменяются атомно-абсорбционными спектрофотометрами, работающими в эмиссионном режиме.

Атомно-эмиссионная спектроскопия получила дальнейшее мощное развитие в связи с использованием индуктивно-связанной плазмы (ИСП) как высокотемпературного источника возбуждения атомов пробы. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) основана на определении элементов по оптическим спектрам излучения атомов анализируемой пробы под действием источника возбуждения — плазмы.

Плазма возникает за счет пропускания потока аргона через спираль-индуктор, по которому проходит ток высокой частоты. Аргон нагревается до очень высокой температуры, в нем возникает электрический разряд-искра, которая срывает электроны с атомов аргона. Искра запускает цепную реакцию выбивания электронов с атомов аргона. В результате происходит ионизация аргона и образование индуктивно-связанной плазмы.

ИСП используется в таких приборах, как АЭС-ИСП и ИСП-МС.

Ниже приводятся сущность методов и принципиальные узлы для их осуществления, но их виды могут быть разные.

Сущность анализа в АЭС-ИСП методе состоит в том, что анализируемый раствор вводится в поток аргона, где подвергается воздейст-

вию высоких температур, достаточных для разложения вещества на атомы и для возбуждения атомов за счет энергии плазмы. При этом их электроны перескакивают на более дальние энергетические орбиты. Улетая в более холодный участок плазмы, возбужденные атомы возвращаются в нормальное состояние с испусканием полихроматического света (эмиссии), содержащего в себе уникальное характеристическое излучение каждого элемента впрыснутого раствора со строго определенной длиной волны. Эти длины волн называются аналитическими линиями. Их может быть несколько, в разных участках спектра. Они уже давно известны, хорошо измерены и содержатся в справочниках спектральных линий. Как правило, они обладают большой интенсивностью. Эмиссионное полихроматическое излучение, возникающее в плазме с раствором, улавливается посредством фокусирующей оптики спектрометра, затем разделяется на отдельные участки спектра диспергирующим устройством. В ранних спектрометрах использовались дифракционные решетки, в современных приборах это эшелье решетки. Они способны выделять очень узкие участки спектра, почти равные длине аналитической линии, что превратило метод эмиссионной спектроскопии в селективный многоэлементный метод. Зная из справочников длины аналитических линий отдельных элементов, можно настроить прибор на вывод сигнала определенной длины волны после разделения полихроматического света. Полученный таким образом световой сигнал с узкого участка спектра дальше попадает в фотоэлектронный умножитель, после преобразования его в электрический сигнал и усиления, выводится на экране прибора в виде цифровой величины электрического сигнала.

АЭС-ИСП приборы представляют собой сложные современные устройства и состоят из следующих узлов:

Распылители. Первый этап анализа любой пробы с помощью метода АЭС-ИСП — это введение ее в горелку. Жидкости обычно распыляют. Распылители — устройства для введения жидких образцов в спектрометр в виде тонкого аэрозоля. Распылители, используемые с ИСП, для диспергирования жидкостей в аэрозоль — пневматические (наиболее удобны, но не самые эффективные) и ультразвуковые.

Распылительные камеры. После образования распылителем аэрозоля, его следует транспортировать к горелке так, чтобы его можно было инжектировать (впрыскивать) в плазму. Для получения более стабильных условий впрыскивания между распылителем и горелкой помещают распылительную камеру. В распылительной камере удаляются из аэрозоля крупные капли и сглаживается пульсация.

Плазма и горелки. Плазма, куда впрыскивается анализируемый раствор, представляет собой газ, в котором атомы аргона находятся в ионизированном состоянии. Она возникает в горелках, помещенных в катушку индуктивности высокочастотного генератора. При протекании токов высокой частоты по катушке индуктора внутри катушки возникает переменное (пульсирующее) магнитное поле, которое воздействует на проходящий по горелке ионизированный аргон, разогревая его. Такое взаимодействие ионизированного аргона и пульсирующего магнитного поля называется индуктивная связь, а разогретая плазма называется ИСП «пламя» с температурой 6000–10000 К.

Устройство разделения света по длинам волн.

При попадании анализируемого раствора в область плазмы, называемой нормальной аналитической зоной, происходит распад молекул анализируемого вещества на атомы, их возбуждение и последующая эмиссия полихроматического света атомами анализируемого вещества. Свет собирается фокусирующей оптикой, потом подается на входную щель диспергирующего устройства (или спектрометра). Различие эмиссии одного элемента от эмиссии других элементов осуществляется дисперсией различных длин волн дифракционными решетками. Можно использовать для этих целей призмы, фильтры и интерферометры. В современных приборах чаще всего используют для разделения полихроматического света по длинам волн эшелле решетки.

Детекторы. После выделения аналитической линии эмиссии определяемого элемента для измерения ее интенсивности используется фотоэлектронный умножитель. Он содержит светочувствительный материал, выбрасывающий электроны при ударе по нему фотонов света, которые ускоряются, выбивая от двух до пяти вторичных электронов. Количество возникающего электричества пропорционально количеству эмиссии.

Преимуществом метода АЭС-ИСП является возможность одновременного определения 20–40 элементов за то же время, за которое определяется один элемент. Метод имеет очень низкие пределы обнаружения с диапазоном обнаружения 1–100 мкг/л; для анализа требуется малый объем анализируемого раствора. Метод имеет достаточно помех матричного, спектрального характера. Но все они устранимы за счет оптимизации условий анализа в зависимости от вида определяемых элементов, диапазона концентрации и других факторов.

Метод масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) основан на использовании ИСП для получения ионов и масс-спектрометра для их разделения и детектирования.

Сущность метода заключается в том, что исследуемый раствор с помощью перистальтического насоса подается в распылитель, в котором потоком аргона превращается в аэрозоль. Аэрозоль через центральный канал плазменной горелки попадает в плазму, где под действием высокой температуры (7000–8000 К) вещества, содержащиеся в пробе, диссоциируют на атомы и ионизируются. Образовавшиеся положительно заряженные ионы проходят через систему ионной оптики в анализатор, где происходит фильтрация ионов по отношению массы к заряду ( $m/z$ ) и детектирование интенсивности ионного потока. В результате спектрометр выдает интенсивность сигнала на заданном  $m/z$ .

Основные узлы ИСП-МС:

- система ввода пробы, состоящая из перистальтического насоса и распылительной камеры, снабженной пневматическим распылителем;
- блок плазменной горелки, который подключается к вытяжной вентиляции для удаления озона, образующегося из кислорода воздуха под действием ультрафиолета, продуктов разложения образца и выделяющегося тепла;
- интерфейсная часть, служащая для отбора ионов из плазмы и их транспорта в высоковакуумную часть масс-спектрометра;
- система ионной оптики;
- квадрупольный масс-фильтр;
- детектор ионов.

Система ввода пробы. Ввод образца в виде раствора осуществляется путем его распыления с последующим переносом аэрозоля в плаз-

му. Для распыления в подавляющем большинстве случаев используются пневматические распылители, среди которых наиболее простым и эффективным является концентрический распылитель (распылитель Мейнхарда, Meinhard). Концентрический распылитель представляет собой две трубки, помещенные одна в другую. По центральному тонкому капилляру подается образец, а по внешней трубке — распылительный газ. Концентрический распылитель — самый эффективный среди пневматических распылителей. Используются и другие.

Аэрозоль из распылителя попадает в распылительную камеру, в которой происходит отсев слишком крупных капель и конденсация паров растворителя при использовании системы охлаждения. Чем больше доля мелких капель в аэрозоле, тем быстрее капли высыхают в плазме, тем быстрее содержащиеся в них вещества атомизируются и ионизируются, повышая чувствительность анализа. В идеале размер капель аэрозоля должен быть меньше 10 мкм. Применение находят различные камеры: циклонные, двухходовые и одноходовые, в т. ч. с импактором. В циклонной камере крупные капли удаляются из потока за счет центробежной силы, сталкиваясь со стенками камеры, как это происходит в обычном циклонном фильтре. В камере с импактором на некотором расстоянии от распылителя устанавливается препятствие — шар, при столкновении с которым крупные капли остаются на импакторе, а мелкие — огибают его. В двухходовой камере аэрозоль изменяет направление движения на 180°, в результате чего крупные капли удаляются из потока, сталкиваясь со стенками камеры.

Для получения аэрозоля с меньшим размером капель и более узким распределением по размерам используют комбинацию камер, например, циклонной и двухходовой. Такой подход позволяет существенно снизить флуктуацию сигнала, но одновременно снижается чувствительность. Этот подход используют в изотопных масс-спектрометрах с индуктивно связанной плазмой.

Блок плазменной горелки. В спектрометрии ИСП поддерживается в горелке, состоящей из трех концентрических трубок, обычно изготовленных из кварца. Конец горелки расположен внутри катушки индуктивности, через которую протекает радиочастотный электрический ток. Между двумя внешними трубками продувается поток аргона (обычно

14–18 л/мин). Для появления в потоке газа свободных электронов на короткое время пропускается электрическая искра. Эти электроны взаимодействуют с радиочастотным магнитным полем катушки, ускоряясь то в одном, то в другом направлении, зависящем от направления поля (обычно 27,12 млн циклов в секунду). Ускоренные электроны сталкиваются с атомами аргона, и иногда эти столкновения приводят к потере аргоном одного из своих электронов. Образовавшийся электрон также ускоряется в быстро меняющемся магнитном поле. Процесс продолжается до тех пор, пока число вновь образовавшихся электронов не компенсируется рекомбинацией электронов с ионами аргона (атомами, от которых уже оторвался электрон). В результате образуется среда, преимущественно состоящая из атомов аргона с довольно небольшим содержанием свободных электронов и ионов аргона. Температура плазмы довольно велика и достигает 10000 К.

ИСП может удерживаться внутри горелки, поскольку поток газа между двумя внешними трубками удерживает ее в стороне от стенок горелки. Второй поток аргона (около 1 л/мин) обычно пропускается между центральной и средней трубами, что удерживает плазму в стороне от конца центральной трубы. Третий поток газа (опять же около 1 л/мин) пропускается внутри центральной трубы. Этот поток газа проходит сквозь плазму, где формирует канал более холодный, чем окружающая плазма, но все еще существенно горячий, обычно в виде аэрозоля, полученного при пропускании жидкости через распылитель.

Аэрозоль исследуемой пробы вводится через инжектор горелки в центральную часть плазмы. В первый момент происходит испарение растворителя, затем под действием высоких температур атомизация и последующая ионизация с образованием положительно заряженных ионов, так как атомы теряют наименее связанный электрон.

Интерфейсная часть. Задача интерфейса — перенос ионного потока из плазмы, находящейся под давлением около 0,1 бар, в вакуумную часть масс-спектрометра, в которой давление  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  мбар. Интерфейс состоит из двух металлических конусов. Плазма с ионами сначала проходит через первый конус, попадая в область низкого давления. После второго конуса находится вакуумная часть, в которой давление составляет  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  мбар.

Система ионной оптики. Основное назначение системы — сфокусировать, оптимизировать ионный поток и поддержать его кинетическую энергию для прохождения фильтрации по массам и детектирования, предотвращение прямого прохода ионного луча в систему детектирования.

Квадрупольный масс-фильтр. Сфокусированный и оптимизированный по кинетической энергии поток ионов попадает в квадруполь, где проходит фильтрацию по отношению масса к заряду.

Детектор ионов. На выходе квадрупольного масс-фильтра установлен детектор, в качестве которого используется вторичный электронный умножитель. Умножитель состоит из набора электродов (динодов), представляющих собой пластины с нанесенным покрытием определенного состава. Попадание ионов в материал покрытия вызывает эмиссию одного или более электронов. Эмитированные электроны устремляются в направлении следующего динода, ускоряясь под действием потенциалов, приложенных к динодам и, соударяясь с материалом покрытия, вызывают второй акт эмиссии. Таким образом, по мере продвижения от динода к диноду количество электронов лавинообразно нарастает. В тыльной части детектора электроны улавливаются коллектором, вследствие чего при участии считывающей электроники генерируется сигнал.

Метод ИСП-МС является многоэлементным методом и характеризуется исключительно низкими пределами обнаружения, позволяет определять даже следовые содержания элементов в пробе. Диапазоны пределов обнаружения составляют от 1 до  $< 0,001$  мкг/л. Разработаны способы устранения помех при использовании ИСП-МС и получения точных результатов.

Таким образом, имеются различные спектральные методы и необходимо выбрать тот, который наиболее подходит для решения тех или иных задач. Методы хорошо дополняют друг друга, поэтому иногда трудно какому из них отдать предпочтение. Для этого надо четко понимать, с какой целью выполняются анализы. Для облегчения этой задачи в таблице 28 приводятся основные потребительские свойства спектральных аналитических методов.

**Таблица 28 – Основные потребительские свойства спектрально-аналитических методов (по М. П. Забокрицкому, В. В. Сабурову)**

Метод	Преимущества	Ограничения	Применение
ААС	Очень прост в эксплуатации; широко распространен; доступна обширная информация по приложениям; относительно недорог	Низкая чувствительность; одноэлементный анализ; невозможность работы без оператора (горючий газ)	Предназначен для лабораторий, анализирующих большое число образцов при ограниченном количестве элементов; пригоден для определения основных компонентов и высоких концентраций элементов
ЭТААС	Исключительные пределы обнаружения; хорошо разработанные приложения; возможна автономная работа	Ограниченный рабочий диапазон; производительность несколько ниже, чем у других методов	Предназначен для лабораторий, определяющих ограниченное количество элементов с высокими требованиями к пределам обнаружения
ИСП-ОЭС	Наилучший многоэлементный спектральный метод в целом; высокая производительность; очень широкий аналитический диапазон; хорошо разработанные приложения; возможна автономная работа; прост в эксплуатации	Более высокие начальные вложения	Предназначен для лабораторий, определяющих множество элементов при умеренном и высоком потоке образцов
ИСП-МС	Исключительные возможности по многоэлементному анализу; возможность изотопного анализа; хорошо разработанные методы компенсации помех; быстро растущий объем информации по приложениям; пределы обнаружения на уровне ЭТААС или лучше с гораздо более высокой производительностью; возможна автономная работа	Самые высокие начальные вложения; разработка методик более сложна по сравнению с другими методами; ограничение по валовому солевому составу растворов	Предназначен для лабораторий, определяющих множество элементов при высоком потоке образцов в случае низких и сверхнизких концентраций элементов

Выбор того или иного спектрального метода и необходимого для него оборудования зависит от определяемых видов элементов, диапазо-



нов их содержания, пределов обнаружения, матрицы анализируемых проб, наличием помех. Пределы обнаружения для большинства элементов периодической системы элементов Д. И. Менделеева для разных методов спектрального анализа приводятся в приложении 23.

При анализе кормов необходимо уделять особенное внимание методам определения токсичных минеральных элементов — кадмия, свинца, ртути и мышьяка, содержание которых нормируется в технических регламентах по безопасности кормов.

В таблице 29 приведены краткие характеристики стандартных методов, рекомендуемых для определения токсичных элементов. Они все удовлетворяют требованиям диапазона концентраций, но весьма различаются по используемым приборам и их стоимости. Дорогостоящие приборы, основанные на применении ИСП, целесообразно использовать при необходимости многоэлементного анализа, а не только токсичных элементов, и при высоких требованиях к пределам обнаружения.

**Таблица 29 – Характеристика стандартов на методы определения токсичных элементов**

Элемент	Наименование стандарта	Сущность метода	Диапазон концентраций, мг/кг
Кадмий, свинец	ГОСТ-30692-2000 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Атомно-абсорбционный метод определения содержания меди, свинца, цинка и кадмия	Получение минерализата пробы в закрытой системе под давлением с использованием микроволнового излучения; электротермическая атомизация минерализата в графитовой печи в среде инертного газа	Кадмий: 0,05–0,5 свинец: 0,5–5,0
Мышьяк	ГОСТ Р 53101-2008 Средства лекарственные для ветеринарного применения, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли мышьяка методом атомно-абсорбционной спектроскопии	Получение минерализата пробы в закрытой системе под давлением с использованием микроволнового излучения; электротермическая атомизация минерализата в графитовой печи в среде инертного газа	0,1–20
Ртуть	ГОСТ Р 54639-2011 Продукты пищевые и корма для животных. Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии на основе эффекта Змеемана	Метод атомной абсорбции после термической деструкции пробы с коррекцией неселективного поглощения на основе эффекта Змеемана	0,0025–5,0

Элемент	Наименование стандарта	Сущность метода	Диапазон концентраций, мг/кг
Ртуть	ГОСТ 31650-2012 Средства лекарственные для животных, корма и кормовые добавки. Определение массовой доли ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии	Кислотная минерализация пробы в закрытой системе для минерализации проб в микроволновой печи, восстановление до металлической ртути. Измерение атомного поглощения ртути методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (метод холодного пара)	0,025–0,6
Кадмий, свинец, мышьяк	ГОСТ Р ИСО 27085-2012 Корма для животных. Определения содержания кальция, натрия, фосфора, магния, калия, железа, цинка, меди, марганца, кобальта, молибдена, мышьяка, свинца и кадмия методом ИСП-АЭС	Минерализация пробы азотной кислотой и анализ атомно-эмиссионной спектроскопией с использованием индуктивной плазмы	Предел количественного определения — 3 мг/кг
Кадмий, свинец, мышьяк, ртуть	ГОСТ Р 55447-2013 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение содержания кадмия, свинца, мышьяка, ртути, хрома, олова методом атомно-абсорбционной спектроскопии	Минерализация пробы способами, подходящими для каждого элемента и измерение атомного поглощения после электрохимической атомизации в среде инертного газа	Кадмий: 0,01–1,0 свинец: 0,05–10,0 мышьяк: 0,05–10 ртуть: 0,0025–1 мышьяк: 0,05–10
Кадмий, свинец, ртуть, мышьяк	ГОСТ 34141-2017 Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой	Минерализации пробы азотной кислотой в микроволновой печи под давлением, анализ минерализата с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой	Кадмий — 0,005–100; свинец — 0,01–500; мышьяк — 0,01–500; ртуть — 0,1–20

Для удобства пользователей настоящей книги в ней приводятся методики анализов минеральных элементов, которые наиболее часто определяются во многих агрохимических лабораториях при оценке качества кормов.

## 7.1. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЫРОЙ ЗОЛЫ

Сущность метода заключается в определении сырой золы после сжигания и последующего прокаливания пробы [37].

*Аппаратура:*

- Весы с погрешностью взвешивания  $\pm 0,001$  г и  $\pm 0,01$  г.
- Печь муфельная.
- Тигли фарфоровые № 3–4.
- Эксикатор.

*Подготовка к испытанию:*

*Подготовка проб к анализу (раздел 5).*

*Подготовка тиглей.* Тигель прокаливают в печи при температуре  $(500 \pm 25)$  °С в течение 2 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Взвешивания здесь и далее выполняют с точностью  $\pm 0,001$  г. Этот процесс повторяют (прокаливая тигель в течение 30 мин) до достижения постоянной массы тигля (разность результатов двух последовательных взвешиваний не должна превышать 0,001 г). Прокаленный и доведенный до постоянной массы тигель хранят в эксикаторе над хлористым кальцием.

*Проведение испытания.* В тигель, доведенный до постоянной массы, помещают навеску испытуемой пробы массой 0,5–2 г (масса определяемой золы должна составлять не менее 50 мг). Пробу укладывают в тигель без уплотнения для того, чтобы в ее нижние слои поступал кислород воздуха. Пробой заполняют не более половины тигля.

Тигель с пробой помещают в холодную муфельную печь и повышают температуру до 200–250 °С (до появления дыма).

После прекращения выделения дыма температуру печи доводят до  $(500 \pm 25)$  °С и ведут прокаливание в течение 3 ч. Отсутствие частичек угля и равномерный серый цвет золы указывает на полное озоление материала.

При наличии углистых частиц тигель с золой охлаждают на воздухе, золу смачивают водой или 3%-ным раствором перекиси водорода. Воду выпаривают (в сушильном шкафу, на электроплитке или другим способом), тигель помещают в печь и прокаливают при температуре  $(500 \pm 25)$  °С в течение 1 ч. По окончании прокаливания тигель с золой

охлаждают в выключенной печи, затем в эксикаторе и взвешивают. Далее тигель с золой прокаливают в течение 30 мин при температуре  $(525 \pm 25)^\circ\text{C}$ , охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы тигля с золой. Постоянство массы считается достигнутым, если разность результатов двух последовательных взвешиваний составит не более 0,001 г.

*Обработка результатов:*

Массовую долю сырой золы ( $X\%$ ) в испытуемой пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100,$$

где  $m_2$  — масса тигля с золой, г;

$m_0$  — масса тигля, г;

$m_1$  — масса тигля с пробой до озоления, г.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений  $d$  и между результатами, полученными в разных условиях (в разных лабораториях, в разное время, с применением разной аппаратуры и т. д.),  $D$  не должны превышать следующих значений:

$$d = 0,14 + 0,04\bar{X},$$

$$D = 0,14 + 0,11\bar{\bar{X}},$$

где  $\bar{X}$  — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений;

$\bar{\bar{X}}$  — среднее арифметическое результатов двух определений, выполненных в разных условиях.

Результаты определения вычисляют с точностью до второго десятичного знака и округляют до первого десятичного знака.

Для отдельных видов продуктов допускаемые расхождения между результатами параллельных определений и определений, проведенных в разных условиях, могут иметь иное выражение, которое должно быть оговорено в нормативно-технической документации на данный вид продукта.

Массовую долю сырой золы ( $X_1$ ) в сухом веществе испытуемой пробы  $X_1, \%$ , вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{X \cdot 100}{100 - W},$$

где  $X$  — массовая доля сырой золы в испытываемой пробе, %;

$W$  — содержание влаги в испытываемой пробе, %.

## **7.2. МЕТОДЫ ОЗОЛЕНИЯ ПРОБ КОРМОВ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ МИНЕРАЛИЗАТОВ**

### **7.2.1. Приготовление зольных растворов после сухого озоления**

Сущность метода заключается в сожжении органического вещества пробы при высокой температуре. Оставшиеся в золе минеральные элементы после обработки соляной кислотой переводятся в минерализат [37].

*Аппаратура, материалы, реактивы:*

- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и 0,01 г.
- Печь муфельная с регулируемой температурой нагрева.
- Водяная баня или песчаная.
- Щипцы для тиглей.
- Тигли фарфоровые № 3 или № 4.
- Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100 см<sup>3</sup>.
- Дозатор вместимостью 1 см<sup>3</sup>.
- Палочки стеклянные.
- Воронки стеклянные.
- Фильтры беззольные с белой лентой.
- Кислота соляная концентрированная, разбавленная водой в 2 раза (1 + 1).
- Вода дистиллированная.
- Перекись водорода 30%-ная.

*Проведение испытания.* В предварительно прокаленный, охлажденный и взвешенный фарфоровый тигель помещают шпателем 1–5 г воздушно-сухой пробы и снова взвешивают с точностью до 0,001 г.

Чтобы избежать потерь при сжигании, а также для свободного доступа кислорода воздуха, навеску укладывают рыхло, а объем ее не должен превышать половины тигля.

Тигли с навеской помещают в холодную муфельную печь и повышают температуру до 200–250 °С. После прекращения выделения

дыма температуру муфельной печи увеличивают до  $500 \pm 25$  °С и ведут прокаливание в течение 4–5 ч. При этой температуре равномерный серый цвет золы указывает на полное озоление пробы. Расплавление золы или ее спекание с фарфором указывает на превышение температуры. При наличии несгоревших частиц угля, тигель с золой охлаждают на воздухе, прибавляют несколько капель дистиллированной воды и 1–3 см<sup>3</sup> раствора перекиси водорода, разбавленной в 10 раз (1 + 9). Содержимое тигля выпаривают на песчаной бане и снова прокаливают в муфельной печи в течение 1 ч. Охлажденную золу смачивают несколькими каплями воды, приливают 1 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной в отношении 1 + 1 (20 %) и 5–10 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды, помешивая содержимое тигля стеклянной палочкой. Солянокислый раствор переносят через воронку с беззольным фильтром в мерную колбу вместимостью 25–50 см<sup>3</sup>. Тигель и стеклянную палочку тщательно смывают горячей водой в ту же колбу. После охлаждения раствора колбу доливают до метки дистиллированной водой.

Для определения макроэлементов, как правило, отбирают навеску 1 г и конечный объем минерализата 100 см<sup>3</sup>, для определения микроэлементов — меди, марганца, железа, цинка — соответственно 2,5 г и 25 см<sup>3</sup>.

### **7.2.2. Приготовление зольных растворов методом мокрого озоления**

Метод основан на сожжении органического вещества после добавления окислителя (перекиси водорода) в горячей серной кислоте с катализатором. Содержащие в образце минеральные вещества и азот переводятся в раствор.

*Аппаратура и реактивы:*

- Электроплитка.
- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  и 0,01 г.
- Нагревательный блок для пробирок с регулируемой температурой до 400 °С, пробирки мерные вместимостью 50 см<sup>3</sup> из термостойкого стекла.

*Приготовление селеносодержащей серной кислоты.* К 1000 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты добавляют 5 г селена металличе-

ского аморфного и нагревают в колбе из термостойкого стекла до полного обесцвечивания раствора.

*Подготовка пробы к анализу.* В колбу или пробирку для сжигания вместимостью 50–100 см<sup>3</sup> отвешивают 0,15–0,3 г исследуемой пробы. Добавляют 2 см<sup>3</sup> перекиси водорода и через 1,5–2 мин — 3 см<sup>3</sup> селено-содержащей серной кислоты и слегка встряхивают. Затем колбы (пробирки) нагревают при температуре 340–360 °С до полного обесцвечивания растворов. Если через 30 мин в колбах и через 1,5 ч в пробирках не происходит обесцвечивания растворов, их охлаждают до 60–80 °С, добавляют 1 см<sup>3</sup> перекиси водорода и снова озоляют в течение 30 мин. После обесцвечивания растворы охлаждают, количественно переносят в мерные колбы (или пробирки), доводят объем дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Полученный минерализат является исходным для определения азота, фосфора, калия, кальция, натрия, магния.

### **7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА, ФОСФОРА И КАЛИЯ В ОДНОЙ НАВЕСКЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АВТОАНАЛИЗАТОРА ЦИАК-К**

Метод основан на минерализации органического вещества навески серной кислотой, содержащей селен, и перевод в раствор азота в виде иона аммония, а фосфора и калия — в виде минеральных элементов. Содержащие в испытуемом растворе азот и фосфор определяются на автоанализаторе фотометрически, а калий — пламеннофотометрически. Электрические сигналы с фотоколориметров и пламенного фотометра поступают на многоканальный аналогово-цифровой преобразователь и выводятся на дисплей компьютера в цифровом (в %) и графическом виде [37; 42].

#### **7.3.1. Азот. Приготовление реактивов и образцовых растворов**

*Основной окрашивающий раствор.* 56,7 г салицилового натрия, 17 г калия-натрия виннокислого, 27 г гидроокиси натрия растворяют в 700 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и кипятят 20 мин для удаления следов аммиака. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой

до 1 дм<sup>3</sup>. Реактив хранят в холодильнике в течение месяца, в темной посуде, закрытой пробкой.

*Рабочий окрашивающий раствор.* В стакан вместимостью 1 дм<sup>3</sup> вносят 400 см<sup>3</sup> основного окрашивающего раствора, добавляют 540 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 0,1 г нитропруссид натрия. Раствор перемешивают и используют в день проведения анализа.

*Основной раствор гипохлорита натрия.* В стакан вместимостью 1 дм<sup>3</sup> помещают 150 г хлорной извести, приливают 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают. В другом стакане вместимостью 500 см<sup>3</sup> растворяют 105 г углекислого натрия в 255 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После растворения содержимое этого стакана при постоянном перемешивании переносят в первый стакан. Масса обоих растворов сначала густеет, затем разжижается. Суспензию отстаивают в течение одних–двух суток, затем прозрачную жидкость сливают и фильтруют.

В полученном растворе определяют концентрацию активного хлора. Для этого 1 см<sup>3</sup> прозрачного фильтрата вносят в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, разбавляют дистиллированной водой до 40–50 см<sup>3</sup>, прибавляют 2 г йодистого калия и 10 см<sup>3</sup> 1N раствора соляной кислоты. Образовавшийся йод оттитровывают 0,1N раствором тиосульфата натрия, приготовленного из фиксанала, до исчезновения вишневой окраски. При расчетах учитывают, что 1 см<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия соответствует 0,00355 г хлора.

Пример: на титрование 1 см<sup>3</sup> гипохлорита натрия пошло 22,2 см<sup>3</sup> 0,1N раствора тиосульфата натрия. Если 1 см<sup>3</sup> 0,1N раствора тиосульфата натрия соответствует 0,00355 г хлора, следовательно, 22,2 см<sup>3</sup> тиосульфата натрия соответствует 0,0788 г хлора, то есть получаем 7,88%-ный раствор.

Концентрацию активного хлора  $C_{Cl}$  (%) рассчитывают по формуле:

$$C_{Cl} = 0,00355 \cdot V \cdot 100 = 0,355 \cdot 22,2 = 7,88 \%,$$

где  $V$  — количество 0,1N тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см<sup>3</sup>;

0,00355 — количество активного хлора, соответствующее 1 см<sup>3</sup> 0,1N раствора тиосульфата натрия.

Основной раствор гипохлорита натрия хранят в стеклянной посуде из темного стекла в течение года в холодильнике.



*Рабочий раствор гипохлорита натрия.* Рабочий раствор с концентрацией активного хлора 0,10 % готовят в день анализа, разбавляя основной раствор дистиллированной водой. Требуемое количество основного раствора рассчитывают по формуле:

$$V_1 = \frac{C_{Cl_2} V}{C_{Cl_1}} = \frac{0,10 \cdot 100}{7,88} = 1,27 \text{ см}^3,$$

где  $V_1$  — количество основного раствора гипохлорита натрия, которое необходимо взять для приготовления рабочего раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V$  — требуемое количество рабочего раствора,  $\text{см}^3$ ;

$C_{Cl_1}$  — концентрация активного хлора в основном растворе, %;

$C_{Cl_2}$  — требуемая концентрация активного хлора в рабочем растворе, %;

*Приготовление стандартного раствора аммония.* 1,910 г хлористого аммония растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1  $\text{дм}^3$ .

Раствор содержит 0,5 мг азота в 1  $\text{см}^3$  и является запасным. Этот раствор используется для приготовления шкалы градуировочного раствора.

### **7.3.2. Фосфор. Приготовление реактивов и образцовых растворов**

*Приготовление реактивов.*

1. Азотная кислота, разбавленная: один объем кислоты разбавляют двумя объемами дистиллированной воды.
2. 2,5 г ванадиевокислого аммония растворяют в кипящей дистиллированной воде, охлаждают, добавляют 20 мл концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1  $\text{дм}^3$ .
3. Раствор молибденовокислого аммония с массовой долей 5 %. 50 г соли растворяют в 950  $\text{см}^3$  горячей дистиллированной воды.

Реагирующая смесь: растворы 1; 2; 3; в перечисленном порядке смешивают в отношении 1 : 1 : 1. Смесь хранится в темном месте до полугода.

*Основной стандартный раствор фосфора.* 5,032 г натрия фосфорнокислого однозамещенного растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1  $\text{дм}^3$ . В 1  $\text{см}^3$  раствора содержится 1 мг фосфора.

Для приготовления рабочего раствора сравнения отбирают пипеткой 10 см<sup>3</sup> основного раствора, переносят в мерную колбочку на 100 см<sup>3</sup>, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор с концентрацией 0,1 мг фосфора в 1 см<sup>3</sup> является исходным для построения градуированной шкалы.

### 7.3.3. Калий. Приготовление образцового раствора сравнения

1,9079 г хлористого калия переносят в мерную колбу 1 дм<sup>3</sup>, растворяют дистиллированной водой и доводят до метки. Раствор содержит 1 мг калия в 1 см<sup>3</sup> и является исходным для построения шкалы градуировочных растворов.

*Приготовление смешанной шкалы градуировочных растворов.* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> из бюретки на 50 см<sup>3</sup> вносят исходный раствор для построения градуировочной шкалы азота, фосфора и калия в объемах, указанных в таблице 30. В каждую колбу наливают до половины объема дистиллированную воду, вносят 3 см<sup>3</sup> обесцвеченной серной кислоты, содержащий селен и перемешивают.

**Таблица 30 – Приготовление шкалы смешанного градуировочного раствора азота, фосфора, калия**

№ колбы пп	Азот		Фосфор		Калий	
	объем исходного раствора, см <sup>3</sup>	содержание в навеске, мг*	объем исходного раствора, см <sup>3</sup>	содержание в навеске, мг*	объем исходного раствора, см <sup>3</sup>	содержание в навеске, мг*
1	3	0,5	3	0,1	1,5	0,5
2	6	1,0	6	0,2	3,0	1,0
3	12	2,0	12	0,4	6,0	2,0
4	18	3,0	18	0,6	9,0	3,0
5	24	4,0	24	0,8	12,0	4,0

\*Содержание элемента в навеске (мг) соответствует содержанию элемента (мг) в 100 см<sup>3</sup> исходных и анализируемых растворов

После охлаждения раствор доводят до метки и снова перемешивают. Раствором сравнения служит нулевой раствор. При температуре 20–25 °С растворы хранят не более одного месяца.

В настоящее время многие агрохимические станции и другие сельскохозяйственные учреждения оснащены многоканальным анализатором ЦИАК-К или его модификацией. В комплект прибора входят:

пробоотборник, перистальтический насос, термостат, колориметр, аналого-цифровой преобразователь, компьютер с программным управлением и печатающим устройством. Ход проведения испытаний выполняется в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией.

Расчет содержания элементов проводится по формуле:

$$X\% = \frac{M - M_1}{m} \cdot 100,$$

где  $X$  — содержание элемента в исследуемой пробе, %;

$M$  — содержание элемента в навеске пробы (в 100 см<sup>3</sup> раствора), мг;

$M_1$  — содержание элемента в 100 см<sup>3</sup> раствора холостой пробы, мг;

$m$  — масса навески пробы, мг.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Допустимое расхождение между результатами параллельных определений составляет 5–10 % относительных в зависимости от содержания элемента в образце.

## 7.4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА

### 7.4.1. Фотометрическое определение фосфора после мокрого озоления

Метод основан на способности ортофосфорной кислоты в присутствии ванадат- и молибдат-ионов образовывать стабильное желтое комплексное соединение. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию фосфора в анализируемых растворах в пределах 0,1–2,0 %. Оптическую плотность измеряют в спектральной области 450–470 нм. Окраска анализируемых растворов устойчива в течение двух суток [37].

*Аппаратура:* спектроколориметр «Спекол» или аналог.

*Реактивы:*

*Основной стандартный раствор фосфора.* 4,393 г калия фосфорнокислого однозамещенного растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 дм<sup>3</sup>. В 1 см<sup>3</sup> раствора содержится 1 мг фосфора.

*Приготовление стандартных растворов сравнения.* В мерные колбы вместимостью 1 дм<sup>3</sup> переносят 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80 см<sup>3</sup> основного стандартного раствора фосфора. В каждую колбу добавляют до половины объема дистиллированную воду, приливают 40 см<sup>3</sup> серной кисло-

ты с селеном и перемешивают. Реакция протекает очень бурно с выделением тепла. После охлаждения объем раствора доводят до метки и снова перемешивают. Полученные стандартные растворы содержат: 0, 10, 20, 40, 60, 80 мг/дм<sup>3</sup> фосфора.

*Проведение анализа.* В стаканы вместимостью 50 см<sup>3</sup> из стандартных растворов сравнения и испытуемого минерализата отбирают дозатором по 25 см<sup>3</sup>, приливают по 10 см<sup>3</sup> реагирующей смеси и перемешивают. Окрашивание раствора в стаканчиках происходит в течение 10 мин. Оптическую плотность стандартных растворов сравнения и испытуемых минерализатов измеряют при длине волны 450–470 нм. Раствором сравнения служит нулевой раствор.

По результатам фотометрирования стандартных растворов сравнения строят градуировочный график, по оси абсцисс которого откладывают концентрацию фосфора в растворах, а по оси ординат — оптическую плотность.

Массовую долю фосфора X % в воздушно-сухом веществе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot 1000} = \frac{C \cdot V_1 \cdot K}{m \cdot 10},$$

где C — концентрация фосфора в анализируемом растворе, найденная по графику, мг/дм<sup>3</sup>;

V<sub>1</sub> — объем раствора после минерализации, см<sup>3</sup>;

K — степень разбавления минерализата;

m — масса пробы, мг;

1000 — коэффициент перерасчета дм<sup>3</sup> в см<sup>3</sup>.

Анализ проводят в двух повторностях. За результат анализа принимают среднее арифметическое между параллельными определениями. Допустимое расхождение между результатами параллельных определений составляет 5 %.

#### **7.4.2. Фотометрическое определение фосфора после сухого сжигания**

Сущность метода заключается в способности ортофосфорной кислоты в кислой среде в присутствии ванадат- и молибдат-ионов образовывать фосфорнованадиевомолибдатную гетерополикислоту желтого цвета. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию фосфора в

растворе.

*Аппаратура:*

- Весы лабораторные с пределом взвешивания 200 г и погрешностью взвешивания  $\pm 0,001$  г.
- Печь муфельная.
- Спектроколориметр.
- Пипетки вместимостью 1, 5, 10 см<sup>3</sup> второго класса точности
- Воронки стеклянные диаметром 5–6 см.
- Эксикатор.
- Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 500, 1000 см<sup>3</sup> второго класса точности.
- Бюретки вместимостью 25, 50 см<sup>3</sup>.
- Тигли фарфоровые № 3–4.

*Приготовление реактивов и растворов:*

*Приготовление раствора азотной кислоты (раствор № 1).* Один объем концентрированной азотной кислоты разводят двумя объемами дистиллированной воды.

*Приготовление раствора ванадиевокислого аммония (раствор № 2).* 2,5 г ванадиевокислого аммония растворяют в нагретой до кипения дистиллированной воде, охлаждают, добавляют 20 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и доводят водой объем раствора до 1000 см<sup>3</sup>.

*Приготовление раствора молибденовокислого аммония (раствор № 3).* 50 г молибденовокислого аммония растворяют в горячей (свыше 75 °С) воде, охлаждают и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см<sup>3</sup>.

*Приготовление окрашивающей смеси (раствор № 4).* Равные объемы растворов № 1, 2, 3 последовательно смешивают и в случае появления мути отфильтровывают. Смесь хранят в темном месте при температуре 15–28 °С не более 6 мес.

*Приготовление основного раствора фосфора.* 4,393 г однозамещенного фосфорнокислого калия, высушенного при 100–105 °С в течение 2 ч, растворяют в дистиллированной воде, объем раствора доводят водой до 1000 см<sup>3</sup>, перемешивают и хранят в склянках с притертыми пробками до одного года. В 1 см<sup>3</sup> основного раствора содержится 1 мг фосфора.

*Приготовление растворов сравнения.* В мерные колбы вместимостью 500 см<sup>3</sup> из бюретки вместимостью 50 см<sup>3</sup> вливают основной раствор фосфора в объемах, указанных в таблице 31. В каждую колбу добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты с массовой долей 20 %, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Растворы сравнения хранят не более 3 мес. при температуре 15–25 °С в местах, защищенных от прямых солнечных лучей.

**Таблица 31 – Приготовление шкалы для построения градуировочного графика для определения фосфора**

Номер колбы	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Объем основного раствора фосфата, см <sup>3</sup>	0	3	5	10	20	30	40	50	60
Масса фосфора в навеске, мг*	0	0,6	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	12,0

\*Соответствует массе фосфора (мг) в 100 см<sup>3</sup> исходных растворов сравнения и исходных анализируемых растворов.

*Построение градуировочного графика.* Для построения градуировочного графика из девяти исходных растворов сравнения пипеткой берут по 10 см<sup>3</sup> и переносят в мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты (раствор № 1) и 15 см<sup>3</sup> окрашивающего раствора № 4, доводят дистиллированной водой до метки. После каждого добавления реактивов и воды растворы тщательно перемешивают и через 30 мин фотометрируют в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 10–20 мм, используя синий светофильтр с максимумом светопропускания в области 440–465 нм. Оптическую плотность растворов измеряют относительно первого раствора сравнения, не содержащего фосфор.

По результатам фотометрирования восьми растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс число, равное количеству фосфора в навеске (в 100 см<sup>3</sup> исходного раствора) в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующую величину оптической плотности.

Для построения каждой точки градуировочного графика вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности результатов двух отсчетов на приборе.

Градуировочный график строят в следующем масштабе: на оси

абсцисс в 1 см — 0,2 мг фосфора, на оси ординат в 1 см — 0,05 единиц оптической плотности.

При стабильной работе прибора график проверяют по трем растворам сравнения в том интервале, в котором проводятся испытания.

*Проведение испытания.* В предварительно прокаленный, охлажденный в эксикаторе и взвешенный с погрешностью не более 0,001 г тигель берут навеску испытуемой пробы (см. раздел 5) массой около 0,5–2 г (для кормов животного происхождения берут навеску массой 0,3–0,4 г) в зависимости от содержания фосфора в продукте, далее см. подраздел 7.2.1.

Из анализируемых растворов пипеткой берут по 10 см<sup>3</sup> раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, добавляют 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты (раствор № 1) и доводят до кипения на электроплитке, покрытой асбестовой сеткой. Охлаждают, добавляют 15 см<sup>3</sup> окрашивающего раствора № 4 и доводят дистиллированной водой до метки. После добавления растворов № 1 и 2 и воды каждый раз тщательно перемешивают. Допускается проводить кипячение в стаканах вместимостью 50–100 см<sup>3</sup>, а затем для окрашивания количественно перенести раствор в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Через 30 мин окрашенные растворы фотометрируют в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 10–20 мм, используя синий светофильтр с максимумом светопропускания в области 440–465 нм. Оптическую плотность растворов измеряют относительно первого раствора сравнения, не содержащего фосфор. Если оптическая плотность испытуемого раствора превышает оптическую плотность раствора сравнения, исходный анализируемый раствор разбавляют первым раствором сравнения до оптимальной для фотометрирования концентрации (оптическая плотность: 0,2–0,8) и повторяют описанные выше операции в том же порядке.

*Обработка результатов.* Массовую долю фосфора (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где  $m_1$  — масса фосфора в навеске, найденная по графику, мг;

$m_2$  — масса навески, мг.

Если исходный зольный раствор перед анализом был разбавлен, полученный результат увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен исходный раствор.

Массовую долю фосфора в пересчете на абсолютно сухое вещество ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{X \cdot 100}{100 - W},$$

где  $X$  — массовая доля фосфора в испытываемой пробе, %;

$W$  — массовая доля влаги в испытываемой пробе, %.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результат вычисляют до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений ( $d_{abc}$ ) и между результатами, полученными в различных условиях ( $D_{abc}$ ), при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должны превышать следующих значений:

$$d_{abc} = 0,01 + 0,09\bar{X},$$

$$D_{abc} = 0,01 + 0,28\bar{\bar{X}},$$

где  $\bar{X}$  — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, %;

$\bar{\bar{X}}$  — среднее арифметическое результатов двух испытаний, выполненных в разных условиях, %.

Предельная погрешность результата анализа ( $\sigma\bar{X}$ ) в процентах при односторонней доверительной вероятности  $P = 0,95$  выражается формулой:  $\sigma\bar{X} = 0,007 + 0,164\bar{X}$ , где  $\bar{X}$  — массовая доля фосфора, %.

## **7.5. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КАЛИЯ, НАТРИЯ И КАЛЬЦИЯ НА ПЛАМЕННОМ ФОТОМЕТРЕ**

Метод пламенной фотометрии основан на способности атомов определяемых элементов в высокотемпературном пламени испускать свет в определенных спектральных интервалах. Для анализа используют минерализат, полученный после мокрого озоления (см. подраздел 7.2.2) [20].

*Аппаратура и реактивы:*

- Фотометр пламенный одно- или двухканальный.
- Компрессор.



- Пропан-бутан в баллоне (бытовой).
- Ацетилен в баллоне растворимый.
- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и  $\pm 0,01$  г.
- Печь муфельная с регулируемым нагревом до  $550$  °С.

*Калий:* приготовление раствора сравнения (см. подраздел 7.2.3).

*Натрий:* 2,542 г хлористого натрия, предварительно прокаленного при  $500$  °С до постоянной массы, растворяют в мерной колбе вместимостью  $1$  дм<sup>3</sup> и доводят водой до метки. В  $1$  см<sup>3</sup> полученного раствора содержится  $1$  мг натрия. Путем разбавления в  $10$  раз готовят раствор с массовой концентрацией натрия  $0,1$  мг/см<sup>3</sup>.

*Кальций:* приготовление основного раствора кальция с массовой концентрацией  $1$  мг/см<sup>3</sup>. 2,497 углекислого кальция (реактив предварительно высушивают при температуре  $105$ – $110$  °С до постоянной массы) переносят в мерную колбу вместимостью  $1000$  см<sup>3</sup>, приливают  $20$  см<sup>3</sup> разбавленного (1 + 1) раствора соляной кислоты и перемешивают до полного растворения соли. Затем доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Из основного раствора готовят рабочий раствор с массовой концентрацией кальция  $0,1$  мг/см<sup>3</sup> путем разбавления основного в  $10$  раз дистиллированной водой (1 + 9). Затем в мерные колбы вместимостью  $100$  см<sup>3</sup> отбирают объемы рабочего раствора калия, натрия и кальция, указанные в таблице 32, доливают до половины объема водой. Добавляют  $3$  см<sup>3</sup> селеносодержащей серной кислоты, перемешивают, охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки и снова перемешивают.

**Таблица 32 — Приготовление шкалы смешанного градуировочного раствора для определения калия, натрия, кальция**

№ раствора сравнения	Объем рабочего раствора, см <sup>3</sup>	Масса элемента в $100$ см <sup>3</sup> раствора сравнения, мг		
		калий	натрий	кальций
1	0	0	0	0
2	1,5	1,5	0,15	0,15
3	2,0	2,0	0,2	0,2
4	3,0	3,0	0,3	0,3
5	5,0	5,0	0,5	0,5
6	6,0	6,0	0,6	0,6
7	9,0	9,0	0,9	0,9
8	12,0	12,0	1,2	1,2
9	15,0	15,0	1,5	1,5
10	20,0	20,0	2,0	2,0

Полученные исходные растворы сравнения хранят в стеклянных колбочках не более месяца.

*Ход анализа.* Пламенный фотометр (ФПА-2 или аналог) включают за 10–15 мин до начала испытаний. После прогрева и настройки прибора приступают к фотометрированию. Вначале фотометрируют серию растворов сравнения, которую просматривают в порядке возрастания массовой концентрации элемента.

Определение калия и натрия можно проводить с использованием как пропан-бутанового, так и ацетиленового пламени, а кальция — только в ацетиленовом пламени. При наличии двухлучевого прибора типа Фляфо-4, ПФА-22 или аналога возможно определение одновременно двух элементов. Отчеты на определяемые элементы выводятся на дисплей компьютера в единицах, заданных программой с одновременной обработкой результатов.

*Обработка результатов.* По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, по оси абсцисс откладывают массу элемента в 100 см<sup>3</sup> раствора, а по оси ординат — показание шкалы прибора. Массовую долю элемента X (%) в воздушно-сухой пробе вычисляют по формуле:

$$X\% = \frac{C \cdot V \cdot 100}{m},$$

где C — массовая концентрация элемента в анализируемом растворе, найденная по графику, мг/100 см<sup>3</sup>;

V<sub>0</sub> — объем раствора после озоления, см<sup>3</sup>;

m — масса навески, мг;

100 — коэффициент для пересчета в проценты.

### **7.5.1. Определение кальция в пробах, приготовленных способом сухого озоления**

#### *Аппаратура и реактивы*

Сухое озоление и приготовление исследуемых растворов проводится согласно подразделу 7.1.1. Устранение влияния мешающих элементов при определении кальция в солянокислых растворах достигается добавлением в фотометрирующие растворы хлористого стронция при использовании воздушно-пропан-бутановой смеси газов или хлористого магния при использовании воздушно-ацетиленовой смеси газов.

*Аппаратура* (см. подраздел 7.2.1).

Подготовка проб проводится согласно разделу 5.

*Приготовление раствора хлористого стронция массовой концентрации 20 мг/см<sup>3</sup>.* 60,86 г хлористого стронция растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор используют при работе на воздушно-пропановой смеси газов.

Рабочие растворы хлористого стронция готовят следующим образом: для работы на приборах с дифракционной решеткой готовят раствор с концентрацией стронция 10 мг/см<sup>3</sup> разбавлением исходного раствора дистиллированной водой 1 + 1. Для работы на приборах со светофильтрами готовят раствор с массовой концентрацией стронция 2 мг/см<sup>3</sup> разбавлением исходного раствора водой 1 + 9.

*Приготовление раствора хлористого магния с массовой концентрацией магния 22 мг/см<sup>3</sup>.* 184 г хлористого магния растворяют в дистиллированной воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят водой до метки, тщательно перемешивают. Раствор используют при работе на воздушно-ацетиленовой смеси газов. Рабочие растворы с массовой концентрацией 2,2 мг/см<sup>3</sup> магния готовят разбавлением исходного раствора водой (1+9).

*Приготовление основного раствора углекислого кальция с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>* (см. подраздел 7.4).

*Приготовление растворов сравнения.* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> отбирают пипеткой или бюреткой объем основного раствора, указанный в таблице 33, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы сравнения хранят в течение одного месяца.

**Таблица 33 – Приготовление шкалы стандартного раствора для определения кальция**

Номер раствора сравнения	1	2	3	4	5	6	7
Объем основного раствора, см <sup>3</sup>	0	2	5	10	20	30	50
Масса кальция в 100 см <sup>3</sup> раствора сравнения, мг	0	2	5	10	20	30	50

*Проведение испытаний.* При фотометрировании в пламени пропан-бутан-воздух пипеткой или дозатором отбирают по 10 см<sup>3</sup> испытуемых растворов и растворов сравнения в химические стаканы вме-

стимостью  $50 \text{ см}^3$ , приливают дозатором  $10 \text{ см}^3$  рабочего раствора хлористого стронция и хорошо перемешивают стеклянной палочкой. Фотометрирование проводят на аналитической линии  $554 \text{ нм}$  при использовании монохроматора или на аналитической линии  $623,7 \text{ нм}$  при использовании интерференционного светофильтра.

При фотометрировании в пламени ацетилен-воздух шприцем-дозатором или пипеткой отбирают по  $5 \text{ см}^3$  испытуемых растворов и растворов сравнения в химические стаканы вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , приливают дозатором  $45 \text{ см}^3$  рабочего раствора хлористого магния, хорошо перемешивают стеклянной палочкой и проводят фотометрирование аналогично вышеуказанному на тех же аналитических линиях.

Фотометрирование растворов сравнения проводят дважды в порядке возрастания концентрации кальция до и после фотометрирования испытуемых растворов. Проверку нулевого отсчета шкалы прибора проводят по нулевому раствору сравнения.

По окончании фотометрирования строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс значения массы кальция в  $100 \text{ см}^3$  в миллиграммах, по оси ординат — показания шкалы прибора.

Для построения каждой точки градуировочного графика вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности из двух отсчетов по шкале прибора.

*Обработка результатов.* Массовую долю кальция в воздушно-сухом веществе находят по формуле, указанной в подразделе 7.4.

### **7.5.2. Комплексометрический метод определения кальция**

Сущность метода заключается в образовании в щелочной среде малодиссоциированного комплексного соединения кальция с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) и определение эквивалентной точки при титровании с использованием металл-индикаторов.

*Аппаратура и материалы* (см. подраздел 7.2.1).

*Приготовление реактивов и растворов.* Проверка качества воды: к  $100 \text{ см}^3$  дистиллированной воды приливают  $1 \text{ см}^3$  аммиачного буферного раствора и пять–шесть капель индикатора хромогена черного. Голубая с сиреневым оттенком окраска раствора указывает на чистоту воды.

*Приготовление индикаторов.* 1,000 г индикатора кальцеина (флюорексона) или эрихрома черного или хрома темно-синего кислотного смешивают с 100 г хлористого натрия и растирают в ступке до однородной массы. Хранят в сухом месте в темной посуде.

*Приготовление раствора триэтаноламина гидрохлорида с массовой долей 25 %.* К 22,3 см<sup>3</sup> триэтаноламина гидрохлорида приливают 77,7 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Рабочий раствор триэтаноламина готовят путем разбавления его дистиллированной водой в четыре раза (1 + 3).

*Приготовление раствора кальция массовой концентрации 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.* 1,000 г углекислого кальция, высушенного при температуре 105–110 °С до постоянной массы, растворяют в 20 см<sup>3</sup> разбавленной (1 + 1) соляной кислоты в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Объем в колбе доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

*Приготовление раствора гидроокиси калия с массовой долей 20 %.* 200 г гидроокиси калия растворяют в 800 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Вначале растворение проводят небольшими порциями при перемешивании в 300 см<sup>3</sup> дистиллированной воды в фарфоровом стакане. После растворения щелочи и остывании раствора приливают оставшееся количество воды, перемешивают. Работу проводят в вытяжном шкафу.

*Приготовление буферного раствора.* 20 г хлористого аммония смешивают со 100 см<sup>3</sup> 25%-ного водного раствора аммиака, после чего объем раствора доводят дистиллированной водой до 1000 см<sup>3</sup>, перемешивают.

*Приготовление раствора трилона Б концентрации 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.* Раствор трилона Б готовят из стандарт-титра, путем разбавления полученного 0,1N раствора дистиллированной водой в пять раз (1 + 4).

При отсутствии стандарт-титра навеску массой 3,722 г растворяют в небольшом объеме дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки дистиллированной водой. Если раствор мутный, его фильтруют. Раствор хранят в полиэтиленовых или стеклянных сосудах в темном месте в течение шести месяцев.

*Проверка молярной концентрации раствора трилона Б.* К 5 см<sup>3</sup> раствора углекислого кальция добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной во-

ды, 5 см<sup>3</sup> раствора гидроксида калия, около 30 мг (на кончике скальпеля) одного из индикаторов. После добавления каждого реагента раствор перемешивают. Титруют раствором трилона Б до изменения окраски желто-зеленой в розовую при использовании кальцеина. Титрование проводят дважды. За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений.

Концентрацию (С) трилона Б в моль/дм<sup>3</sup> рассчитывают по формуле:

$$C = \frac{C_1 \cdot V}{V_1},$$

где  $C_1$  — концентрация раствора углекислого кальция, моль/дм<sup>3</sup>;

$V$  — объем раствора углекислого кальция, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

#### *Проведение испытания:*

Подготовку пробы к испытанию см. в подразделе 7.2.1.

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> вносят, в зависимости от содержания кальция, от 5 до 50 см<sup>3</sup> исследуемого раствора. Объем раствора доводят дистиллированной водой до 1000 см<sup>3</sup> (на колбах можно сделать метки и в дальнейшем доливать воду, не измеряя цилиндром). Затем в указанном порядке добавляют на кончике скальпеля (около 30 г) лимоннокислого натрия, гидроксиламина 10 см<sup>3</sup> и 20%-ного раствора гидроксида калия (рН исследуемого раствора должен быть не ниже 12,5–13,5), а также около 30 мг одного из индикаторов. После добавления каждого реагента раствор перемешивают. Титруют не позднее чем через 10 мин раствором трилона Б концентрации 0,01 моль/дм<sup>3</sup> в присутствии «свидетеля» до перехода окраски от красно-розовой в голубой при использовании эриохрома сине-черного Р, желто-зеленой в розовую при использовании кальцеина, фиолетовой в синюю при использовании хрома кислотного темно-синего.

В качестве «свидетеля» используют 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, в которую добавляют в тех же количествах вышеуказанные реактивы и несколько капель трилона Б.

Допускается замена сухих солей лимоннокислого натрия и гидроксиламина гидрохлорида на триэтаноламин, который вносят в количестве 3 см<sup>3</sup>.

Параллельно проводят титрование контрольного опыта.

*Обработка результатов.* Массовую долю кальция в исследуемой пробе ( $X_1$ ) в процентах рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{V_2(V_4 - V_3) \cdot c \cdot 0,040 \cdot 100}{V_5 \cdot m},$$

где  $V_2$  — исходный объем исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;

$V_3$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование контрольной пробы, см<sup>3</sup>;

$V_4$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;

$C$  — концентрация раствора трилона Б;

0,040 — масса кальция, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора трилона Б с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/дм<sup>3</sup>, г;

$V_5$  — объем исследуемого раствора, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г;

100 — коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю кальция в сухом веществе ( $X_2$ ) в процентах рассчитывают по формуле:

$$X_2 = \frac{X_1 \cdot 100}{100 - p},$$

где  $X_1$  — массовая доля кальция в исследуемой пробе, %;

$p$  — массовая доля воды в исследуемой пробе.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

Результаты рассчитывают до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений ( $d_{абс}$ ), при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должны превышать следующих значений:

$$d_{абс} = 0,030 + 0,044X,$$

где  $X$  — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, %.

Предельную погрешность результата анализа ( $\Pi_{абс}$ ) при односторонней доверительной вероятности  $P = 0,95$  вычисляют по формуле:

$$\Pi_{абс} = 0,035 + 0,082X.$$

Предельная погрешность результата анализа используется при оценке качества кормов. Допускается проведение анализа без параллельных определений при наличии в партии исследуемых проб стандартных образцов (СО). В этом случае (при обязательном проведении

выборочного статистического контроля сходимости параллельных определений) за результат испытания принимают результат единичного определения, если разница между воспроизведенной и аттестованной в СО массовой долей кальция не превышает  $D$ , рассчитанного по формуле:

$$D = 0,042 + 0,098X_{\text{атт}},$$

где  $D$  — допускаемое отклонение среднего результата анализа от аттестованного значения компонента, %;

$X_{\text{атт}}$  — аттестованное значение анализируемого компонента, взятое из свидетельства на СО.

## 7.6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

*Аппаратура, реактивы, посуда:*

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки с пламенным атомизатором и набором ламп с полым катодом для определения кальция и магния или многоэлементная лампа [37].
- Ацетилен марки А (особой чистоты), сжиженный в баллоне.
- Кальций углекислый, х. ч.
- Магния окись, х. ч.
- Кислота серная, х. ч.
- Селен.
- Вода дистиллированная.
- Пипетки градуированные.
- Стаканы химические, вместимостью 50, 100 см<sup>3</sup>.
- Колбы мерные, вместимостью 50, 100, 1000 см<sup>3</sup>.

*Приготовление анализируемых растворов после сухого и мокрого озоления см. в подразделах 7.2.1. и 7.2.2.*

*Приготовление растворов сравнения:*

*Раствор сравнения кальция.* 0,4994 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 105 °С до постоянной массы, растворяют в 12,5 см<sup>3</sup> 20%-ной соляной кислоты и дистиллированной водой доводят до метки, перемешивают. Раствор содержит 0,2 мг/см<sup>3</sup>.

*Раствор сравнения магния.* 0,3316 г окиси магния, предварительно высушенного до постоянного веса, переносят в мерную колбу вме-



стимостью  $1000 \text{ см}^3$ , добавляют  $6 \text{ см}^3$  20%-ной соляной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до метки, перемешивают. Раствор содержит  $0,2 \text{ мг/см}^3$  магния.

*Приготовление серии смешанных растворов сравнения для измерения в пламени после сухого озоления.* В мерные колбы вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  переносят 0; 5; 10; 15; 20; 25;  $30 \text{ см}^3$  стандартного раствора кальция и магния с массовой концентрацией  $0,2 \text{ мг/см}^3$  и доводят объем растворов дистиллированной водой до метки. Стандартные растворы содержат 0; 1; 2; 3; 4; 5;  $6 \text{ мг/дм}^3$  кальция и магния.

*Приготовление серии смешанных растворов сравнения для измерения в пламени после мокрого озоления.* В мерные колбы вместимостью  $1000 \text{ см}^3$  переносят 0; 5; 10; 15; 20; 25;  $30 \text{ см}^3$  стандартного раствора кальция и магния с массовой концентрацией  $0,2 \text{ мг/см}^3$  приливают  $10 \text{ см}^3$  серной кислоты, содержащей селен, и доводят объем до метки. Стандартные растворы сравнения содержат 0; 1; 2; 3; 4; 5;  $6 \text{ мг/дм}^3$  кальция и магния соответственно.

*Подготовка анализируемых растворов.* В химические стаканы на  $100 \text{ см}^3$  отбирают по  $5 \text{ см}^3$  анализируемых растворов после сухого или мокрого озоления, приливают  $45 \text{ см}^3$  дистиллированной воды к растворам после сухого или  $15 \text{ см}^3$  воды после мокрого озоления и перемешивают.

*Выполнение анализа.* Для определения кальция и магния атомно-абсорбционным методом используют аналитические линии: кальций —  $422,8 \text{ нм}$ , магний —  $285,2 \text{ нм}$ . Настройка прибора производится согласно прилагаемой к прибору инструкции.

Фотометрирование шкалы стандартных растворов сравнения проводят для каждого элемента отдельно в порядке возрастания концентрации, после распылитель промывают дистиллированной водой и фотометрируют испытуемые зольные растворы. Стабильность работы прибора контролируют фотометрированием стандартных растворов сравнения, имеющих минимальную и максимальную концентрацию. При значительных отклонениях от первоначальных показаний шкалу стандартных и анализируемые растворы просматривают вторично. Если содержание кальция и магния в анализируемом растворе золы слишком велико и выходит за пределы графика, определение повторяют, предвари-

тельно разбавив растворы золы дистиллированной водой.

*Обработка результатов.* По результатам фотометрирования серии стандартных растворов сравнения кальция и магния строят для каждого элемента отдельно градуировочные графики, на которых по оси абсцисс откладывают концентрацию элемента в стандартном растворе сравнения, а по оси ординат — соответствующее показание прибора.

Массовую долю элемента ( $X\%$ ) в воздушно-сухом материале определяют по формуле:

$$X\% = \frac{c \cdot V_0 \cdot V_2 \cdot 100}{V_1 \cdot m},$$

где  $c$  — концентрация элемента в фотометрируемом растворе, найденная по графику, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_0$  — объем исходного раствора золы, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем исходного зольного раствора, взятый для разведения, см<sup>3</sup>;

$V_2$  — объем дистиллированной воды, взятый для разведения исходного зольного раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески озоляемого материала, мг.

Массовую долю элемента в пересчете на абсолютно сухое вещество ( $X\%$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{x \cdot 100}{100 - w},$$

где  $x$  — массовая доля элемента в исследуемой пробе, %;

$w$  — массовая доля влаги в исследуемом материале, %.

Анализ выполняется в двух повторностях. За результат анализа принимается среднее арифметическое между результатами параллельных определений.

Допустимые расхождения между результатами параллельных определений ( $d\%$ ) не должны превышать следующих значений: для кальция —  $d^0 = 0,007 \pm 0,05 \cdot x$ , для магния —  $d = 0,55 \cdot \sqrt{x}$ .

## 7.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО АЗОТА

Для определения содержания общего азота наиболее широко используются два метода — основной по Кьельдалю и фотометрический индофенольный [37; 71].

### 7.7.1. Титрометрический метод определения азота по Кьельдалю (основной метод)

Сущность метода заключается в разложении органического вещества пробы кипящей концентрированной серной кислотой в присутствии катализаторов с образованием солей аммония. При добавлении щелочи образовавшийся аммоний переводят в аммиак, который вновь связывают кислотой и титруют. Результаты содержания азота пересчитываются на сырой протеин.

*Аппаратура и реактивы:*

- Электронагреватель с температурой нагрева 350–400 °С или горелки газовые.
- Установка типа Кьельдаля или аппарат для отгонки аммиака с водяным паром.
- Серная кислота, концентрированная, содержащая селен: 5 г селена растворяют при нагревании в концентрированной серной кислоте в термостойкой колбе до обесцвечивания.
- Раствор серной кислоты  $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$  моль/дм<sup>3</sup>.
- Раствор борной кислоты массовой концентрации 4 %.
- Раствор гидроокиси натрия массовой долей 33 %.
- Смешанные катализаторы: а) смешивают десять весовых частей сернокислого калия с двумя весовыми частями селена или б) десять весовых частей сернокислой меди со 100 весовыми частями сернокислого калия. Могут быть использованы и другие катализаторы.
- Смешанный индикатор: растворяют 0,2 г метилового красного и 0,1 г метиленового голубого в 100 см<sup>3</sup> 96%-ного этилового спирта.

*Ход анализа.* Навеску испытуемой пробы массой в зависимости от содержания азота от 0,3 до 1,0 г помещают в колбу Кьельдаля, добавляют 2 г катализатора а) или 8 г катализатора б) или приливают 1–10 см<sup>3</sup> 30%-ного раствора перекиси водорода. После прибавления катализаторов в колбу приливают 10–12 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, содержащей селен.

Содержимое колбы Кьельдаля тщательно перемешивают легкими круговыми движениями, обеспечивая полное смачивание навески. Колбу устанавливают на нагреватель так, чтобы ее ось была наклонена под углом 30–45° к вертикали, в горло колбы вставляют маленькую стек-

лянную воронку или втулку для уменьшения улетучивания кислоты во время минерализации. Вначале колбу нагревают умеренно, чтобы предотвратить бурное пенообразование.

При нагревании содержимое колбы время от времени помешивают вращательными движениями колбы. После исчезновения пены нагревание усиливают, пока жидкость не будет доведена до постоянного кипения. Нагрев считается нормальным, если пары кислоты конденсируются ближе к середине горла колбы Кьельдаля, избегая перегрева стенок колбы, не соприкасающихся с жидкостью. Если используют открытое пламя, то такой перегрев можно предотвратить, помещая колбу на лист асбеста с отверстием по диаметру несколько меньшим, чем диаметр колбы на уровне жидкости.

После того как жидкость обесцветится (допускается слегка зеленоватый оттенок), нагрев продолжают в течение 30 мин. После охлаждения минерализат количественно переносят в отгонную колбу, три раза ополаскивают колбу Кьельдаля 20–30 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Общий объем раствора в отгонной колбе должен составлять 200–250 см<sup>3</sup>.

Допускается проводить отгонку непосредственно из колбы Кьельдаля. В этом случае для минерализации используют колбу Кьельдаля вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Перед отгонкой аммиака минерализат разбавляют 150–200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Отгонка аммиака проводится в борную или серную кислоту. При отгонке в борную кислоту в приемную колбу наливают 20 см<sup>3</sup> раствора борной кислоты (с массовой концентрацией 4 %) и пять капель смешанного индикатора. Колбу подставляют под холодильник так, чтобы его кончик был погружен в раствор борной кислоты на глубину не менее чем 1 см, и через холодильник пропускают холодную воду.

Отгонную колбу присоединяют к аппарату для отгонки аммиака и через капельную воронку осторожно приливают в колбу с минерализатом раствор гидроокиси натрия с массовой долей 33 %. Воронку промывают два–три раза 10–15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, оставляя небольшое количество воды в качестве гидрозатвора. Допускается прибавлять раствор гидроокиси натрия до присоединения отгонной колбы к аппарату. В этом случае раствор гидроокиси натрия наливают в от-

гонную колбу по стенке, стараясь не перемешать его с минерализатом, и сразу присоединяют к аппарату для отгонки аммиака.

Объем приливаемой гидроокиси натрия зависит от объема серной кислоты, использованной для приготовления минерализата. На каждый кубический сантиметр серной кислоты, оставшейся после окончания процесса минерализации, следует добавлять не менее  $3,5 \text{ см}^3$  раствора гидроокиси натрия массовой долей 33 %. Если объем оставшейся серной кислоты трудно установить, объем щелочи рассчитывают исходя из объема серной кислоты, взятой для минерализации. Допускается предварительная нейтрализация содержимого отгонной колбы раствором гидроокиси натрия массовой долей 40 %, используя любой из индикаторов. Для обеспечения выделения аммиака добавляют дополнительно  $1 \text{ см}^3$  раствора гидроокиси натрия массовой долей 33 %.

Отгонную колбу нагревают с помощью электронагревателя или газовой горелки. Раствор в отгонной колбе нагревают так, чтобы обеспечить равномерное кипение. Объем раствора в приемной колбе в конце отгонки обычно составляет  $150\text{--}200 \text{ см}^3$ .

Аммиак в отгонной колбе титруют раствором серной кислоты  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$  до перехода окраски индикатора из зеленой в фиолетовую.

При отгонке аммиака в серную кислоту в приемную колбу наливают  $50 \text{ см}^3$  раствора серной кислоты  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ . После окончания отгонки содержимое приемной колбы (избыток раствора серной кислоты  $(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ моль/дм}^3$ ) титруют раствором гидроокиси натрия  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$  до перехода окраски в зеленую.

Можно проводить отгон из минерализата навески меньшей массы или аликвоты минерализата. В этом случае должны быть также соответственно уменьшены объемы и (или) концентрации применяемых в испытании растворов щелочи, борной и серной кислот.

*Обработка результатов.* Массовую долю азота (X) в испытуемой пробе в процентах при проведении отгонки аммиака в борную кислоту вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_0)K \cdot 0,0014 \cdot 100}{m},$$

где  $V_1$  — объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование испытуемого раствора,  $\text{см}^3$ ;

$V_0$  — объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование в контрольном опыте,  $\text{см}^3$ ;

$K$  — поправка к титру раствора серной кислоты  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$  моль/ $\text{дм}^3$ , если он приготовлен не из стандарт-титра;

0,0014 — масса азота, эквивалентная массе серной кислоты, содержащейся в  $1 \text{ см}^3$  раствора  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$  моль/ $\text{дм}^3$ , г;

$m$  — масса навески, г;

100 — коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю азота ( $X$ ) в испытуемой пробе в процентах при проведении отгонки аммиака в серную кислоту вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_0 - V_1)K \cdot 0,0014 \cdot 100}{m},$$

где  $V_0$  — объем раствора гидроокиси натрия  $c(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/ $\text{дм}^3$ , израсходованный на титрование раствора серной кислоты  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$  моль/ $\text{дм}^3$  в контрольном опыте,  $\text{см}^3$ ;

$V_1$  — объем раствора гидроокиси натрия  $c(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/ $\text{дм}^3$ , израсходованный на титрование серной кислоты в испытуемом растворе,  $\text{см}^3$ ;

$K$  — поправка к титру раствора гидроокиси натрия  $c(\text{NaOH}) = 0,1$  моль/ $\text{дм}^3$ ;

0,0014 — масса азота, эквивалентная массе серной кислоты, содержащейся в  $1 \text{ см}^3$  раствора  $c(\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05$  моль/ $\text{дм}^3$ , г;

$m$  — масса навески, г;

100 — коэффициент пересчета в проценты.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результаты вычисляют до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений ( $d$ ) и между двумя результатами, полученными в разных условиях ( $D$ ) (в разных лабораториях, в разное время, при работе на разных приборах и т. д.), при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должны превышать следующих значений:

$$d = 0,02 + 0,03\bar{X}, \quad D = 0,09 + 0,05\bar{\bar{X}},$$

где  $\bar{X}$  — среднее арифметическое значение двух параллельных измерений;

$\bar{\bar{X}}$  — среднее арифметическое значение двух измерений, полученных в разных условиях.

Массовую долю сырого протеина в испытуемой пробе ( $X_2$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_2 = 6,25X,$$

где 6,25 — коэффициент пересчета общего содержания азота на сырой протеин;  
X — массовая доля азота в испытуемой пробе, %.

### **7.7.2. Фотометрический индофенольный метод определения азота**

Сущность метода заключается в окислении иона аммония, содержащегося в минерализатах, хлором до хлорамина, который образует с салицилатом натрия окрашенное индофенольное соединение с максимумом светопоглощения около 655 нм. В качестве катализатора реакции используют нитропруссид натрия.

*Аппаратура, материалы и реактивы* для приготовления минерализата путем мокрого озоления пробы см. подраздел 7.2.2 и дополнительно:

- Основной окрашивающий раствор (см. подраздел 7.3.1).
- Рабочий окрашивающий раствор: к 50 см<sup>3</sup> основного окрашивающего раствора приливают 540 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и 10 см<sup>3</sup> водного раствора гидроксида натрия  $c(\text{NaOH}) = 2$  моль/дм<sup>3</sup>, затем добавляют 1 г трилона Б. Раствор готовят в день проведения анализа.

*Приготовление основного и рабочего растворов гипохлорита натрия, основного раствора хлористого аммония см. подраздел 7.2.2.*

*Приготовление растворов сравнения и построение градуировочного графика.* Берут восемь пронумерованных мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> и приливают из бюретки вместимостью 50 см<sup>3</sup> указанные в таблице 34 объемы основного раствора. Затем в каждую колбу доливают до половины ее объема дистиллированную воду и приливают 3 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, содержащей селен (*приготовление см. раздел 7.2.2*), и перемешивают. После охлаждения доводят объемы растворов дистиллированной водой до метки и снова перемешивают.

Перед началом каждого испытания для построения градуировочного графика из каждой колбы растворов сравнения берут по 0,5 см<sup>3</sup> раствора и помещают в пронумерованные восемь стаканов вместимостью 100 см<sup>3</sup>, затем в каждый стакан добавляют по 50 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего раствора, перемешивают и добавляют 2,5 см<sup>3</sup> рабочего раствора гипохлорита натрия, снова перемешивают и оставляют растворы на один час при комнатной температуре для полного развития окраски.

**Таблица 34 — Приготовление шкалы стандартного раствора для определения азота**

Номер колбы	Объем основного раствора, см <sup>3</sup>	Содержание азота в 100 см <sup>3</sup> раствора сравнения, мг
1	0	0
2	4	2,0
3	8	4,0
4	12	6,0
5	16	8,0
6	20	10,0
7	24	12,0
8	28	14,0

Оптическую плотность растворов измеряют относительно первого раствора сравнения, не содержащего азот, в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм, используя красный светофильтр с максимумом пропускания 620–670 нм.

По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс значения содержания азота в миллиграммах в 100 см<sup>3</sup> растворов сравнения, а на оси ординат — показатели оптической плотности растворов.

*Проведение испытания:*

*Приготовление минерализата (см. подраздел 7.2.2).*

*Фотометрическое определение азота в минерализатах.* Для определения азота в коническую колбу или стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> пипеткой или шприцем-дозатором отбирают 0,5 см<sup>3</sup> минерализата (приготовление см. подраздел 7.2.2), приливают к нему 50 см<sup>3</sup> рабочего окрашивающего раствора и перемешивают, затем прибавляют пипеткой или шприцем-дозатором 2,5 см<sup>3</sup> рабочего раствора гипохлорита натрия, снова перемешивают и оставляют раствор на 1 ч при комнатной температуре для полного развития окраски.

Оптическую плотность растворов измеряют относительно раствора сравнения, не содержащего азот, в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 10 мм, используя красный светофильтр с максимумом пропускания 620–670 нм.

Если показание прибора для испытуемого раствора превышает показание восьмого раствора сравнения, то исходный раствор минерализата разбавляют первым раствором сравнения до оптимальной для



фотометрирования концентрации (оптическая плотность 0,2–0,8).

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение воды и реактивов аммиаком, исключая взятие навески корма.

*Обработка результатов.* Массовую долю азота (X) в процентах в исследуемой пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m_2},$$

где  $m$  — содержание азота в навеске (в 100 см<sup>3</sup> раствора), найденное по градуировочному графику, мг;

$m_1$  — содержание азота в 100 см<sup>3</sup> раствора контрольного опыта, найденное по градуировочному графику, мг;

$m_2$  — масса навески, мг.

Если исходный раствор минерализата перед анализом был разбавлен, полученный результат увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен исходный раствор.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результаты вычисляют до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений (d) и между двумя результатами, полученными в разных условиях (D) (в разных лабораториях, в разное время, при работе на разных приборах и т. д.), при доверительной вероятности 95 % не должны превышать следующих значений:

$$d = 0,03 + 0,03\bar{X},$$

$$D = 0,08 + 0,07\bar{X},$$

где  $\bar{X}$  — среднее арифметическое двух параллельных определений, %;

$\bar{X}$  — среднее арифметическое результатов двух испытаний, выполненных в разных условиях, %.

### 7.7.3. Определение белкового азота

Белковые вещества отделяют от небелковых азотистых соединений осаждением трихлоруксусной кислотой или основной солью серно-кислой меди. Отмытый от солей и растворимых азотистых веществ осадок белка подвергается анализу на содержание азота по Кьельдалю, которое пересчитывается на белок. Содержание небелкового азота опре-

деляют по разнице между общим и белковым азотом или напрямую путем сжигания аликвоты фильтрата после учета его общего объема.

*Подготовка проб к анализу (см. раздел 5).*

*Аппаратура, материалы, реактивы:*

- Весы аналитические.
- Весы лабораторные ВЛТЭ-500 д-10 мг.
- Водяная баня.
- Шкаф сушильный.
- Электроплитка.
- Стаканы термостойкие вместимостью 100 см<sup>3</sup>.
- Стеклянные палочки.
- Фильтры беззольные диаметром 8–10 см.
- Индикаторные бумажки.
- Кислота трихлоруксусная х. ч.
- Медь сернокислая пятиводная х. ч.
- Гидроокись натрия ч. д. а.
- Барий хлористый ч. д. а.

*Приготовление реактивов:*

*Приготовление раствора трихлоруксусной кислоты с массовой долей 50 %.* В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> вносят 500 см<sup>3</sup> концентрированной трихлоруксусной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Раствор перемешивают и используют для анализа.

*Приготовление раствора трихлоруксусной кислоты с массовой долей 2 %.* В мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> вносят 20 см<sup>3</sup> концентрированной трихлоруксусной кислоты и дистиллированной водой доводят объем раствора до метки.

*Приготовление раствора сернокислой меди пятиводной с массовой концентрацией 6 %.* Взвешивают 60 г соли, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют дистиллированной водой и объем доводят до метки.

*Приготовление раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 1,25 %.* Взвешивают 12,5 г щелочи, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде и после охлаждения объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

*Проведение испытания.* Осаждение трихлоруксусной кислотой. В стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 100–200 мг хорошо измельченной анализируемой пробы, содержащей около 5 мг белкового азота. Добавляют 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и нагревают до кипения, помешивая стеклянной палочкой. Богатую крахмалом пробу во избежание клейстеризации нагревают лишь до 40–50 °С. После трех–четырёхминутного нагревания осаждают белки, приливая в стакан 5–7 см<sup>3</sup> 50%-ной трихлоруксусной кислоты и тщательно перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой. Затем дают осадку отстояться в течение 30–40 мин и фильтруют через беззольный фильтр. Осадок количественно переносят на фильтр, промывая стакан раствором 2%-ной трихлоруксусной кислоты. Осадок на фильтре многократно промывают небольшими порциями трихлоруксусной кислоты. Фильтр с осадком сушат при температуре не выше 50–60 °С до тех пор, пока фильтр не будет легко отделяться от воронки. Фильтр с осадком сжигают и определяют содержание азота (см. подраздел 7.6.1).

Осаждение основной солью серноокислой меди. В стакан вместимостью 150–200 см<sup>3</sup> помещают 0,5–1,0 г анализируемой пробы, содержащей 20–40 мг азота. Добавляют 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и нагревают до кипения или до 40–50 °С в зависимости от содержания крахмала в пробе. Не охлаждая содержимого стакана, прибавляют в него 25 см<sup>3</sup> водного раствора серноокислой меди массовой концентрации 6 %. Затем при помешивании прибавляют 25 см<sup>3</sup> водного раствора гидроокиси натрия массовой концентрацией 1,25 %. Лакмусовой бумагой проверяют реакцию в стакане. Она не должна быть щелочной, так как это может вызвать растворение свернувшегося белка. Дают отстояться в течение 1 ч и фильтруют через беззольный фильтр. Осадок в стакане промывают декантацией несколько раз горячей дистиллированной водой. Затем осадок без потерь переносят на фильтр и продолжают промывание теплой водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать муть с 10%-ным раствором хлористого бария. Фильтр с осадком сушат при температуре не выше 50–60 °С до тех пор, пока фильтр не будет легко отделяться от воронки. Фильтр с осадком сжигают и определяют содержание азота (см. подраздел 7.6.1).

## 7.8. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ В КОРМАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО

*Сущность метода.* Метод основан на извлечении серы из растительного материала путем озоления его смесью азотной и хлорной кислот, перевода в сульфаты и определении в виде взвеси сульфата бария турбидиметрическим методом. В качестве стабилизатора взвеси используется раствор желатина [37].

*Аппаратура, материалы и реактивы:*

- Фотоэлектроколориметр.
- Весы лабораторные второго класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и четвертого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 400 г.
- Установка для озоления растительных образцов с терморегулятором или плитка электрическая с твердым керамическим покрытием, или плитка электрическая с песчаной баней.
- Пробирки термостойкие вместимостью 50 см<sup>3</sup>.
- Колбы конические стеклянные вместимостью 100 см<sup>3</sup>.
- Колбы конические стеклянные вместимостью 50–100 см<sup>3</sup>.
- Дозаторы с погрешностью дозирования не более 1 % или пипетки и бюретки второго класса точности.
- Посуда мерная лабораторная вместимостью 1000 и 100 см<sup>3</sup>.
- Кислота азотная концентрированная, х. ч.
- Кислота хлорная, 57%-ный раствор, х. ч.
- Кислота соляная х. ч. или ч. д. а.
- Натрий серноокислый, безводный, х. ч.
- Желатин.
- Натрий гидроокись, ч. д. а., раствор с массовой долей 0,5 %;
- Соль динатриевая этилендиамина — N<sup>1</sup>, N<sup>1</sup>, N<sup>1</sup>, N<sup>1</sup>, — тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б), ч. д. а.
- Вода дистиллированная.

*Подготовка к анализу:*

*Приготовление осаждающего раствора с желатином.* 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды наливают в стакан из термостойкого стекла

вместимостью 500 см<sup>3</sup>, помещают на плитку и нагревают воду до 60–70 °С. Снимают стакан с плитки и помещают в него 0,6 г желатина, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г. Содержимое стакана размешивают стеклянной палочкой до полного растворения желатина. Полученный раствор охлаждают при комнатной температуре, переливают в колбу с притертой пробкой и оставляют на 16018 часов в холодильнике при +4 °С. По истечении этого времени раствор желатина достают из холодильника и оставляют в лаборатории на два часа для достижения комнатной температуры. Затем в него помещают 2,0 г бария хлористого, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, и перемешивают стеклянной палочкой до полного растворения. Приготовленный раствор хранят в склянке с притертой пробкой и холодильнике не более семи суток. Перед использованием раствор оставляют в лаборатории на два часа для достижения комнатной температуры.

*Приготовление раствора серы массовой концентрации 0,1 мг/см:* 0,443 г сернокислого натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 100–105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки и тщательно перемешивают. Раствор хранят в холодильнике не более трех месяцев.

*Приготовление раствора сравнения.* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают указанные в таблице 35 объемы раствора (приготовление см. раздел 3.2) и добавляют из бюретки по 1 см<sup>3</sup> азотной кислоты. Объемы раствора доводят до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

**Таблица 35 – Приготовление шкалы растворов сравнения**

Характеристика растворов	Номер раствора сравнения						
	1	2	3	4	5	6	7
Объем раствора, см <sup>3</sup>	0	2	4	7	10	13	16
Концентрация серы в пересчете на 100 см <sup>3</sup> минерализата, S, мг/100 см <sup>3</sup>	0	0,2	0,4	0,7	1,0	1,3	1,6

*Приготовление щелочного раствора трилона Б.* 30 г трилона Б растворяют в 1000 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси натрия с массовой долей

0,5 %. Раствор используют для мытья кювет фотоэлектроколориметра и колб, в которых к минерализату добавляют осаждающий раствор.

*Проведение анализа:*

*Озоление растительных образцов.* Пробы воздушно-сухого растительного материала, измельченного и просеянного через сито с отверстиями диаметром 1 мм, массой 0,200 взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

Пробы помещают в пробирки, если используются специальные установки для озоления с гнездами для пробирок, или в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> из термостойкого стекла в случае использования плитки с термостойким покрытием или с песчаной баней.

К пробам добавляют по 2 см<sup>3</sup> смеси 1 : 1 по объему азотной и хлорной кислот, помещают в холодный прибор или на холодную плиту и затем нагревают. Если установка для озоления растительных проб имеет терморегулятор, устанавливают температуру 170–180 °С.

При озолении вначале идет выделение бурых паров окислов азота, затем белых паров хлорной кислоты. Данная стадия озоления длится примерно два часа.

После прекращения заметного выделения белых паров, пробы охлаждают до комнатной температуры, затем к ним добавляют по 1 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и снова ставят на озоление.

На этой стадии озоление продолжается до полного обесцвечивания растворов в пробирках или в колбах, на что уходит примерно один час, затем минерализат охлаждают. Если озоление растительных образцов проводили в пробирках, их содержимое переносят в мерные колбы, вместимостью 100 см<sup>3</sup>, осторожно смывая дистиллированной водой стенки и дно пробирок, затем доводят до метки.

Если озоление проводили в мерных колбах, их содержимое доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое колб перемешивают и оставляют на некоторое время для перемешивания всех компонентов.

Одновременно проводят контрольный (холостой) опыт, проводя его через все стадии анализа, исключая взятие пробы растительного материала.

*Турбидиметрическое определение серы.* Из растворов сравнения и минерализатов (см. *Озоление растительных образцов*) отбирают по 10 см<sup>3</sup> и помещают в чистые, сухие конические колбы вместимостью 50–100 см<sup>3</sup>. К ним приливают по 10 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают с пробой. Затем добавляют по 1 см<sup>3</sup> осаждающего раствора с желатином и содержимое колб тщательно перемешивают в течение нескольких секунд.

Фотометрирование взвеси проводят через 40 мин после прибавления осаждающего раствора с желатином в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 20 мм относительно раствора сравнения № 1 (табл. 35) при длине волны 420 нм. Перед помещением в кювету содержимое колбы тщательно перемешивают. Взвесь оптически устойчива в течение четырех часов. Если при фотометрировании минерализата показания прибора выше, чем для самого концентрированного раствора сравнения (№ 7, табл. 35), анализ повторяют. При этом объем анализируемой пробы уменьшают и затем доводят дистиллированной водой до 10 см<sup>3</sup>.

*Обработка результатов.* По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуируемый график: по оси абсцисс откладывают концентрацию серы в растворах сравнения в пересчете на 100 см<sup>3</sup> минерализата, по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра. По градуировочному графику находят содержание серы в мг в 100 см<sup>3</sup> минерализата.

Если объем анализируемой пробы менее 10 см<sup>3</sup>, результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько раз была разбавлена проба.

Содержание серы (X, % на воздушно-сухое вещество) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(a - б) \cdot 100}{n \cdot 100},$$

где a — содержание серы в 100 см<sup>3</sup> минерализата, найденное по графику, мг S;

б — содержание серы в 100 см<sup>3</sup> раствора контрольного опыта, найденного по графику, мг S;

n — навеска воздушно-сухого растительного материала, г;

1000 — коэффициент пересчета концентрации серы из мг в г;

100 — коэффициент пересчета в %.

## 7.9. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ

Метод основан на образовании окрашенных соединений в растворе в присутствии магния и красителя титанового желтого при создании щелочной среды. Мешающее влияние ряда сопутствующих элементов ослабляется введением гидроксиламина солянокислого. Стабилизация окрашенных соединений от разрушения светом и выпадения осадка достигается с помощью поливинилового спирта [71].

### *Аппаратура и посуда:*

- Спектроколориметр.
- Пипетки градуированные или бюретки.
- Стаканы мерные вместимостью 25 и 50 см<sup>3</sup>.
- Колбы мерные вместимостью 25, 100, 1000 см<sup>3</sup>.
- Колбы плоскодонные или стаканы вместимостью 50–200 см<sup>3</sup>.

### *Реактивы и их приготовление:*

- Запасной стандартный раствор магния с массовой концентрацией 0,2 мг/см<sup>3</sup>. 0,332 г окиси магния, предварительно доведенной до постоянной массы прокаливанием в муфельной печи при 500 °С растворяют в 5 см<sup>3</sup> 20%-ной соляной кислоты и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>. Раствор хранят в течение года.
- Спирт поливиниловый 0,4%-ный.
- Гидроксиламин солянокислый с массовой долей 10 %.
- Титановый желтый с массовой долей 0,5 %.
- Натрия гидрат окиси (едкий натр) с массовой долей 20 %.

*Окрашивающий раствор:* к 5 см<sup>3</sup> 0,5%-ного раствора титанового желтого приливают 3 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора гидроксиламина солянокислого, 25 см<sup>3</sup> 0,4%-ного поливинилового спирта и перемешивают. Полученную смесь хранят в холодильнике. В день анализа смесь разбавляют водой в соотношении 1 + 15.

*Приготовление стандартных растворов сравнения для анализа после сухого озоления.* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят 0, 5, 10, 15, 20, 30 см<sup>3</sup> стандартного раствора магния с массовой концентрацией 0,2 мг/кг и доводят объем дистиллированной водой до метки. Стандартные растворы сравнения содержат соответственно 0, 10, 20, 30, 40, 60 мг/дм<sup>3</sup> магния.



*Приготовление стандартных растворов сравнения для анализа после мокрого озоления.* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> переносят 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 см<sup>3</sup> стандартного раствора магния с массовой концентрацией 0,2 мг/см<sup>3</sup>, добавляют несколько миллилитров воды и по 4 см<sup>3</sup> серной кислоты, содержащей селен, и после охлаждения дистиллированной водой доводят до метки. Стандартные растворы сравнения содержат соответственно 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24 мг/дм<sup>3</sup> магния.

*Ход анализа.* При анализе минерализатов после сухого озоления в стаканы или колбы вместимостью 100–250 см<sup>3</sup> последовательно вносят по 4 см<sup>3</sup> стандартных растворов сравнения или анализируемых растворов, 40 см<sup>3</sup> разбавленного окрашивающего раствора и медленно, при помешивании, приливают 5 см<sup>3</sup> 20 % едкого натра.

При анализе минерализатов после мокрого озоления в колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносят по 4 см<sup>3</sup> стандартных растворов сравнения, начиная с нулевого, или анализируемых растворов, 16 см<sup>3</sup> разбавленного окрашивающего раствора и 4 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора едкого натра и доводят водой до метки. Максимальное окрашивание раствора достигается через 5–7 мин и сохраняется в течение 25–30 мин. Именно в этот период времени необходимо произвести измерение оптической плотности полученных растворов, используя кювету с толщиной просвечиваемого слоя 1 см на длине волны 540 нм (зеленый светофильтр).

*Обработка результатов.* По результатам фотометрирования серии стандартных растворов сравнения строят градуировочный график, на котором по оси абсцисс откладывают массовые концентрации магния в растворах, а по оси ординат — оптическую плотность. По градуировочному графику определяют массовую долю магния X (%) в воздушно-сухом веществе по формуле:

$$X = \frac{C \cdot V_0}{m} \cdot \frac{100}{1000} = \frac{C \cdot V_0}{m \cdot 10},$$

где C — массовая концентрация магния в анализируемом растворе, найденная по графику, мг/дм<sup>3</sup>;

V<sub>0</sub> — объем раствора после минерализации, см<sup>3</sup>;

m — масса навески, мг;

1000 — коэффициент пересчета дм<sup>3</sup> в см<sup>3</sup>.

Анализ проводится в двух повторностях. За результат анализа принимают среднее арифметическое параллельных определений.

Допустимые расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать 15 % относительных при  $x > 0,2$  %.

### **7.10. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, ЦИНКА, МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА**

Метод применим для определения меди, цинка, марганца, железа во всех видах кормов, комбикормов, комбикормовом сырье [21].

*Аппаратура, посуда, реактивы:*

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки с пламенным или электротермическим атомизатором, работающий в диапазоне длин волн 185–900 нм, укомплектованный лампами с полым катодом на медь, цинк, марганец, железо.
- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и 0,01 г.
- Печь муфельная, обеспечивающая поддержание температуры 525 °С с погрешностью 5–10 °С.
- Тигли фарфоровые низкие № 4.
- Воронки стеклянные диаметром 34–36 мм.
- Колбы мерные вместимостью 25, 100, 500, 1000 см<sup>3</sup>.
- Стаканы химические вместимостью 100 см<sup>3</sup>.
- Пипетки градуированные 1, 5, 10, 25, 50 см<sup>3</sup>.
- Бюретки вместимостью 50 см<sup>3</sup>.
- Фильтры бумажные беззольные с красной лентой.
- Кислота соляная, х. ч.
- Медь сернокислая пятиводная, х. ч.
- Цинк металлический, гранулированный, х. ч.
- Марганец сернокислый пятиводный, ч. д. а.
- Квасцы железо-аммонийные двенадцативодные, х. ч.
- Вода дистиллированная.

*Приготовление стандартного раствора марганца.* Навеску 4,388 г пятиводного сернокислого марганца растворяют в дистиллированной воде, содержащей 10 см<sup>3</sup> 20%-ной соляной кислоты, и доводят объем раствора водой до 1 дм<sup>3</sup>. В растворе содержится 1 мг/см<sup>3</sup> марганца.

*Приготовление стандартного раствора железа.* Навеску 8,634 г двенадцативодных железо-аммонийных квасцов растворяют в дистил-

лированной воде, содержащей 10 см<sup>3</sup> 20%-ной соляной кислоты, и доводят объем до 1 дм<sup>3</sup>. В полученном растворе содержится 1 мг/см<sup>3</sup> железа. Для приготовления 20%-ной соляной кислоты 500 см<sup>3</sup> концентрированной кислоты (1,19 г/см<sup>3</sup>) разбавляют дистиллированной воде до 1 дм<sup>3</sup>.

*Приготовление смешанного стандартного раствора меди, цинка, марганца, железа.* В мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора меди, 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора цинка, по 50 см<sup>3</sup> стандартных растворов марганца и железа, 5 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки. Полученный раствор содержит 20 мкг/см<sup>3</sup> меди, 50 мкг/см<sup>3</sup> цинка, 100 мкг/см<sup>3</sup> марганца, 100 мкг/см<sup>3</sup> железа. Полученный раствор хранят в течение полугода.

*Приготовление шкалы стандартных растворов.* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают указанные в таблице 36 объемы смешанного стандартного раствора, 3 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки. Растворы хранят в течение месяца.

**Таблица 36 – Приготовление шкалы смешанных стандартных растворов для определения меди, цинка, марганца, железа**

Номер стандартного раствора	Объем смешанного стандартного раствора	Концентрация элемента в стандартном растворе, мкг/см <sup>3</sup>			
		медь	цинк	марганец	железо
1	0	0	0	0	0
2	1,0	0,2	0,5	1,0	1,0
3	2,0	0,4	1,0	2,0	2,0
4	3,0	0,6	1,5	3,0	3,0
5	5,0	1,0	2,5	5,0	5,0
6	10	2,0	5,0	10,0	10,0
7	20	4,0	10,0	20,0	20,0
8	30	6,0	15,0	30,0	30,0

*Проведение анализа.* Определение меди в растворе золы проводят по аналитической линии 324,7 нм, цинка — по аналитической линии 213,9 нм, марганца — по аналитической линии 279,5 нм, железо — по аналитической линии 248,3 нм, используя для атомизации пламя ацетилен–воздух. Атомно-абсорбционный спектрофотометр настраивают на определение анализируемого элемента в соответствии с инструкцией

к прибору. После прогрева прибора и ламп измеряют атомное поглощение стандартных растворов в порядке возрастания концентрации элемента. Приборы, позволяющие считывать показания в единицах пропускания или оптической плотности, градуируют по серии растворов сравнения. Первым вводят нулевой раствор, не содержащий элемента, и устанавливают начало отсчета. Затем вводят в пламя раствор с максимальной концентрацией определяемого элемента и с помощью соответствующих регулировок устанавливают размах шкалы. Далее в пламя вводят другие растворы в порядке возрастания их концентрации и регистрируют показания прибора.

Приборы, имеющие цифровые преобразователи измеряемого сигнала в значение концентрации, градуируют по первому и последнему раствору сравнения. Поочередно вводя в пламя эти растворы сравнения, добиваются точной установки указанных значений.

Отградуировав прибор по стандартным растворам сравнения, в пламя вводят растворы золы и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора. Для контроля стабильности работы прибора после каждых десяти испытуемых растворов проводят повторный отсчет холостого раствора.

*Обработка результатов.* При использовании приборов, позволяющих считывать показания в единицах пропускания или оптической плотности, по данным серии стандартных растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают массовые концентрации элемента в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в исследуемом материале в  $\text{млн}^{-1}$  (мг/кг), а по оси ординат — соответствующие им показания прибора.

Массовую долю элемента  $X$  (мг/кг) в воздушно-сухой пробе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{c \cdot V_0}{m},$$

где  $c$  — концентрация элемента в анализируемом растворе, найденная по графику, (мкг/см<sup>3</sup>);

$V$  — объем раствора после минерализации, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески минерализуемой пробы, г.

Массовую концентрацию элемента в воздушно-сухом материале  $X$  (мг/кг) вычисляют по формуле:

$$X = K(C - C_1),$$

где  $K$  — коэффициент, учитывающий разбавление анализируемых растворов: при анализе неразбавленных растворов  $K = 1$ , разбавленных в два раза  $K = 2$  и т. д.

$C$  — массовая концентрация элемента в растворе золы,

$C_1$  — массовая концентрация элемента в контрольном варианте.

Значение результата контрольного варианта не должно превышать  $\frac{1}{3}$  массовой доли элемента в исследуемом материале.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Для меди результат округляют до первого десятичного знака, для цинка, марганца, железа — до целого числа.

Допустимые расхождения между результатами параллельных определений ( $d_{abc}$ ) при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должны превышать следующих значений:

$$\text{медь } d_{abc} = 0,17\bar{X} + 0,22,$$

$$\text{цинк } d_{abc} = 0,13\bar{X} + 1,18,$$

$$\text{марганец } d_{abc} = 0,10\bar{X} + 5,60,$$

$$\text{железо } d_{abc} = 0,15\bar{X} + 6,83,$$

где  $\bar{X}$  — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений (мг/кг), млн<sup>-1</sup>.

## 7.11. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВИНЦА И КАДМИЯ

Метод основан на сравнении поглощения резонансного излучения свободными атомами металлов, образующимися в пламени при введении в него раствора золы анализируемых образцов и стандартных растворов с известной массовой концентрацией. Метод позволяет производить достоверно измерения массовой концентрации свинца и кадмия в диапазоне от 0,1 до 10,0 мг/кг [21].

Отбор проб, их подготовка к анализу и применяемое оборудование см. в разделе 7.8.

*Аппаратура, материалы, реактивы:*

- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и  $\pm 0,01$  г.
- Атомно-абсорбционный спектрофотометр (ААС).
- Лампы с полным катодом для определения содержания свинца и кадмия.

- Ацетилен марки А или особой чистоты.
- Колбы мерные вместимостью 50, 100, 500, 1000 см<sup>3</sup>.
- Бюретки второго класса точности, вместимостью 10, 25, 50 см<sup>3</sup>.
- Стаканы химические вместимостью 150 см<sup>3</sup>.
- Кислота азотная, х. ч.
- Кислота серная, х. ч.
- Кислота соляная, х. ч.
- Кадмий окись, х. ч.
- Кадмий металлический, х. ч.
- Кадмий серноокислый 8-водный, х. ч.
- Свинец металлический, х. ч.
- Свинец азотноокислый, х. ч.
- Вода дистиллированная.

*Приготовление растворов.*

*Приготовление раствора азотной кислоты с концентрацией 1,0 моль/дм<sup>3</sup>.* 63,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, приливают в колбу дистиллированную воду и после охлаждения доводят объем до метки.

*Приготовление раствора азотной кислоты в массовой концентрации 500 г/дм<sup>3</sup>.* 352 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, приливают дистиллированную воду и после охлаждения раствора доводят объем в колбе до метки.

*Приготовление раствора сравнения свинца с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>.* 1,000 г металлического свинца помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> азотной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> и после растворения свинца объем колбы доводят до метки. 1,464 г высушенного при температуре 100 ± 2 °С азотноокислого свинца вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют дистиллированной водой, добавляют 1 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до метки.

*Приготовление раствора сравнения кадмия с массовой концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>.* В стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> отвешивают 1,000 г металлического кадмия с точностью до четвертого знака, добавляют пипеткой 10 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и четыре–пять

капель концентрированной азотной кислоты. стакан помещают на песчаную баню до полного растворения металла. Полученный раствор количественно переносят дистиллированной водой в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Раствор в полиэтиленовой посуде хранят до одного года. 2.281 г восьмиводного сернокислого кадмия растворяют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. В колбу добавляют 0,5 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты, доводят объем до метки и перемешивают. 1.142 г окиси кадмия растворяют в 20 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты с концентрацией 500 г/дм<sup>3</sup> в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят объем до метки дистиллированной водой.

*Приготовление рабочего раствора свинца с массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> (100 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора с концентрацией 1 мг/см<sup>3</sup>, добавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты массовой концентрации 500 г/дм<sup>3</sup>. Объем раствора доводят до метки, перемешивают.

*Приготовление рабочего раствора кадмия с массовой концентрацией 10 мг/дм<sup>3</sup> (10 мкг/см<sup>3</sup>).* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора кадмия с массовой концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>. Добавляют 0,5 см<sup>3</sup> азотной кислоты массовой концентрации 500 г/дм<sup>3</sup>. Объем раствора доводят до метки и используют в день приготовления.

*Приготовление растворов сравнения.* В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> приливают рабочие растворы в объемах, указанных в таблице 37.

**Таблица 37 — Приготовление шкалы стандартных растворов для определения свинца и кадмия**

Номера колб	Объем рабочего раствора, см <sup>3</sup>		Массовая концентрация металла в растворе, мг/дм <sup>3</sup>	
	свинец (концентрация 100 мг/дм <sup>3</sup> )	кадмий (концентрация 10 мг/дм <sup>3</sup> )	свинец	кадмий
1	0	0	0	0
2	0,1	0,1	0,1	0,1
3	0,5	0,2	0,5	0,2
4	1,0	0,5	1,0	0,5
5	2,0	1,0	2,0	1,0
6	—	2,0	—	2,0

*Проведение испытания:*

*Озоление пробы и подготовка зольного раствора.* В фарфоровый

тигель отбирают навеску испытуемого материала массой 5–10 г с округлением до третьего десятичного знака. Тигель с пробой помещают в холодный муфель и повышают температуру до появления дыма. После прекращения выделения продуктов сгорания муфель включают снова и повышают температуру до  $500 \pm 25$  °С. Процесс озоления продолжается в течение 4–5 ч. Равномерный серый цвет озоляемого материала указывает на его полное озоление. Некоторые образцы кормов требуют более длительного озоления. В этом случае тигли вынимают, охлаждают, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, приливают 2–3 см<sup>3</sup> разбавленного раствора перекиси водорода (1 : 9), выпаривают и снова озолят. При необходимости эту операцию можно повторить.

После завершения озоления тигли охлаждают, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, приливают 5 см<sup>3</sup> 20%-ной соляной кислоты и выпаривают на песчаной бане, не допуская разбрызгивания и прокаливания осадка.

После охлаждения зольный осадок растворяют дистиллированной водой и переносят через фильтр в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, доводят до метки и перемешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт, включая все стадии анализа, кроме взятия испытуемого материала.

#### *Проведение испытаний*

Массовую концентрацию металлов в растворе золы определяют по следующим аналитическим линиям: свинца — 217,0 нм, кадмия — 228,8 нм. Для атомизации используют пламя+ацетилен–воздух. На определение анализируемого элемента атомно-абсорбционный спектрофотометр настраивают в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией, добиваясь максимальных значений поглощения для растворов сравнения. Для контроля стабильности работы прибора через каждые десять определений в пламя вводят первый и последний растворы сравнения.

Результат контрольного опыта не должен превышать на  $\frac{1}{3}$  содержание металла в исследуемом материале. Если концентрация раствора золы превышает максимальную концентрацию раствора сравнения, тогда испытуемый раствор золы разбавляют контрольным раствором



сравнения, не содержащим определяемый элемент.

#### *Обработка и оформление результатов.*

По результатам испытания серии стандартных растворов сравнения строят градуировочный график, на котором по оси абсцисс откладывают концентрацию элемента в растворах сравнения, по оси ординат — показания прибора или соответствующее или атомное поглощение.

Массовую долю элемента  $X$  (мг/кг) в воздушно-сухом веществе вычисляют по формуле:

$$X = \frac{50(C - C_1)}{m},$$

где 50 — объем исходного раствора золы, см<sup>3</sup>;

$C$  — массовая концентрация металла в растворе золы, найденная по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_1$  — массовая концентрация металла в растворе контрольного опыта, мг/дм<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г.

Результаты определения содержания свинца и кадмия вычисляют до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

Из результатов двух параллельных определений вычисляют среднее арифметическое значение с тем же числом знаков после запятой и определяют расхождение между каждым результатом и среднеарифметическим значением. Допускаемое относительное расхождение не должно превышать 10 %, округленных до целого числа.

Массовую долю металла в сухом веществе определяют по формуле:

$$X_c = \frac{x \cdot 100}{100 - w},$$

где  $w$  — массовая доля гигроскопической влаги в испытуемом образце, %;

$x$  — массовая доля металла в воздушно-сухом веществе испытуемой пробы.

## **7.12. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА**

Метод основан на измерении поглощения резонансного излучения спектра мышьяка (193,7 нм) атомным паром, образующимся при электротермической атомизации пробы [37].

Для снижения летучести солей мышьяка и влияния высоких концентраций посторонних примесей на результаты определения используют в качестве модификатора нитраты палладия и магния.

*Аппаратура и посуда:*

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки с электро-термическим атомизатором, работающий в диапазоне длин волн 185–900 нм, укомплектованный лампой с полным катодом на мышьяк.
- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и  $\pm 0,01$  г.
- стакан-автоклав алюминиевый, с тефлоновым внутренним стаканом вместимостью до 100 см<sup>3</sup>.
- Печь электрическая до 2000 Вт.
- Колбы вместимостью 25, 50, 100, 500 см<sup>3</sup>.
- Цилиндры мерные вместимостью 500 см<sup>3</sup>.
- Пипетки градуированные.
- Воронки для фильтрования диаметром 60 мм.
- Газ инертный аргон в баллоне.

*Реактивы:*

- Государственный стандартный образец состава водных растворов мышьяка (III) массовой концентрацией не менее 0,05 мг/см<sup>3</sup>.
- Палладий нитрат ос. ч.
- Магний нитрат 6-тиводный х. ч.
- Кислота азотная ос. ч.
- Перекись водорода 30%-ная.
- Вода бидистиллированная.

*Приготовление маскирующего раствора.* Раствор готовят путем смешивания равных объемов растворов нитрата палладия массовой концентрации 3 г/дм<sup>3</sup> и нитрата магния массовой концентрации 2 г/дм<sup>3</sup>.

*Приготовление рабочего раствора азотной кислоты.* Смешивают 3,6 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты с 500 см<sup>3</sup> бидистиллированной воды. Раствор азотной кислоты хранят в посуде из темного стекла.

*Приготовление раствора мышьяка А с массовой концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup>.* Вскрывают стеклянную ампулу государственного стандартного образца состава раствора ионов мышьяка массовой концентрации 0,1 мг/см<sup>3</sup>, отбирают пипеткой 0,5 см<sup>3</sup> стандартного раствора, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят рабочим раствором азотной кислоты до метки.

*Приготовление градуировочных растворов мышьяка.* В мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносят пипеткой 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 см<sup>3</sup> раствора мышьяка А с массовой концентрацией 1 мкг/см<sup>3</sup> и доводят рабо-

чим раствором азотной кислоты до метки. В растворах будет содержаться соответственно 0; 10; 20; 40; 60 мкг/дм<sup>3</sup> мышьяка.

*Подготовка пробы корма к испытанию.* Отвешивают около 0,5 г корма с точностью до 0,1 мг и помещают в тефлоновый стакан автоклава. К испытуемой пробе приливают 10 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, и автоклав герметизируют в соответствии с прилагаемой инструкцией. Автоклав помещают на электроплиту и продолжают нагрев до 135–140 °С. Температура нагрева контролируется по прилагаемому к автоклаву термометру. Нагрев при этой температуре продолжают в течение 25–30 мин. После охлаждения автоклава его разгерметизируют, добавляют 2 см<sup>3</sup> перекиси водорода, вновь герметизируют и нагревают в течение 15–20 мин. Автоклав охлаждают, разгерметизируют и, если проба не полностью минерализовалась, операцию с перекисью водорода повторяют. После охлаждения автоклава минерализат количественно переносят в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> через беззольный фильтр. Колбу доводят до метки рабочим раствором азотной кислоты.

Рабочий раствор азотной кислоты используют в качестве нулевого раствора.

*Проведение испытания.* Подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе проводят в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией.

Для построения градуировочного графика используют серию градуировочных растворов. Из каждого градуировочного раствора отбирают пипеткой 2,5 см<sup>3</sup> и переносят в пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup>, в эти же пробирки добавляют 2,5 см<sup>3</sup> маскирующего раствора нитратов палладия и магния. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и помещают в кюветы пробоотборника.

Аналогичным образом поступают и с испытуемыми растворами.

*Обработка результатов испытания*

Массовую долю мышьяка в пробе в X (мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(C_1 - C_k) \cdot K \cdot V_0}{1000 \cdot m},$$

где C<sub>1</sub> — массовая концентрация мышьяка в растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/дм<sup>3</sup>;

- $C_k$  — массовая концентрация мышьяка в контрольном растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/дм<sup>3</sup>;  
 $K$  — коэффициент разбавления пробы;  
 $V_0$  — объем раствора пробы после минерализации, дм<sup>3</sup>;  
 1000 — коэффициент пересчета мкг в мг;  
 $m$  — масса навески, кг.

За результат измерений принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 38.

**Таблица 38 — Метрологические характеристики ААС-метода при определении мышьяка**

Диапазон измерений, мг/кг	Предел повторяемости, мг/кг	Предел воспроизводимости, мг/кг)	Граница абсолютной погрешности $\pm\Delta$ , мг/кг
От 0,05 до 20,0	0,30x	0,36x	0,25x

### 7.13. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В КОРМАХ

Метод основан на восстановлении ртути (II), полученной в процессе минерализации пробы, хлоридом олова (II) до металлической ртути. С помощью специальной приставки к спектрофотометру получают холодный пар ртути, который отгоняется в кварцевую ячейку, стоящую на оптическом пути спектрофотометра. Измерение атомного поглощения ртути проводят методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии по линии 253,7 нм [19].

*Аппаратура, посуда:*

- Атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки, укомплектованный приставкой для получения холодного пара и спектральной лампой с полым катодом, излучающей спектр ртути.
- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и  $\pm 0,01$  г.
- Стакан-автоклав алюминиевый с внутренним тефлоновым стаканом, вместимостью до 100 см<sup>3</sup>.
- Плитка электрическая мощностью до 2000 W.

- Водяная или песчаная баня.
- Пипетки градуированные.
- Колбы мерные вместимостью 25, 50, 100, 500 см<sup>3</sup>.
- Воронки для фильтрования диаметром 60 мм.
- Стакан термостойкий химический вместимостью 100 см<sup>3</sup>.
- Цилиндр мерный, вместимостью 500 см<sup>3</sup>.

*Реактивы и их приготовление:*

*Приготовление 25%-ного раствора хлорида олова для канала восстановления.* В стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup> вносят 30 г двуххлористого двуводного олова, добавляют 60 см<sup>3</sup> 20%-ной соляной кислоты и растворяют, нагревая раствор до 60–80 °С. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки соляной кислотой. Раствор готовят в день проведения испытаний.

*Приготовление 20%-ного раствора соляной кислоты.* В мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> отбирают мерным цилиндром 248 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и дистиллированной водой доводят до метки. Раствор перемешивают. Срок хранения раствора не ограничен.

В качестве раствора для канала кислоты используют дистиллированную воду.

*Приготовление рабочего раствора азотной кислоты.* Раствор готовят путем смешивания равных объемов концентрированной азотной кислоты и дистиллированной воды (1 + 1)

*Приготовление градуировочных растворов.*

*Приготовление раствора ртути А с массовой концентрацией 1,0 мкг/см<sup>3</sup>.* Вскрывают стеклянную ампулу стандартного образца с массовой концентрацией ртути 0,1 мг/см<sup>3</sup>, отбирают пипеткой 0,5 см<sup>3</sup> и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Объем колбы доводят до метки рабочим раствором азотной кислоты и перемешивают. Раствор хранится не более двух месяцев.

*Приготовление раствора ртути Б с массовой концентрацией 0,1 мкг/см<sup>3</sup>.* Отбирают пипеткой 5 см<sup>3</sup> раствора ртути А и помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Объем колбы доводят до метки рабочим раствором азотной кислоты.

*Приготовление серии градуировочных растворов ртути.* В мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> вносят 0, 1, 5, 10, 15, 20 см<sup>3</sup> раствора Б

с массовой концентрацией 0,1 мкг/см<sup>3</sup> и доводят до метки рабочим раствором азотной кислоты. В растворах будет содержаться соответственно 0; 1; 5,0; 10,0; 15,0; 20 мкг/дм<sup>3</sup>.

В качестве нулевого раствора используют рабочий раствор азотной кислоты.

*Подготовка испытуемой пробы к анализу.* Навеску массой 0,5 г помещают в тefлоновый стакан автоклава, приливают 10 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, герметизируют автоклав и помещают его на электроплитку или нагревательный блок. Нагрев автоклава контролируют по термометру. При достижении температуры автоклава 135–140 °С нагрев продолжают еще 10–12 мин. Максимальная температура нагрева автоклава не должна превышать 150–155 °С. При достижении этой температуры нагрев продолжают, автоклав охлаждают. Автоклав разгерметизируют, добавляют 2–3 см<sup>3</sup> перекиси водорода, герметизируют, нагревают до температуры 135–140 °С. При этой температуре продолжают минерализацию еще в течение 5 мин. После охлаждения содержимое автоклава переносят количественно через беззольный фильтр в мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup>. Объем раствора в колбе доводят рабочим раствором азотной кислоты до метки.

*Проведение испытания.* Подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра с приставкой для получения холодного пара проводят в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией. Вначале через приставку прокачивают нулевой раствор в порядке увеличения концентрации — серию градуировочных растворов ртути и регистрируют атомное поглощение каждого раствора. Затем проводят прокачивание через приставку испытуемых растворов.

*Обработка результатов.* Массовую концентрацию ртути в испытуемой пробе X (мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{(C_1 - C_0) \cdot K \cdot V}{1000 \cdot m},$$

где  $C_1$  — массовая концентрация ртути в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C_0$  — массовая концентрация ртути в контрольном растворе, найденная по градуировочному графику, мкг/дм<sup>3</sup>;

$K$  — коэффициент разбавления пробы;

$V$  — объем раствора после минерализации, дм<sup>3</sup>;

1000 — коэффициент пересчета мкг в мг;  
m — масса навески, кг.

За результат измерений принимают среднее арифметическое двух параллельных измерений.

При содержании ртути в пробках в пределах 0,05–0,6 мг/кг атомно-абсорбционный метод позволяет получить результаты, не превышающие значений: предел повторяемости — 0,25X; предел воспроизводимости — 0,29X; абсолютная погрешность  $\pm 0,20X$  (X — массовая концентрация ртути в пробе).

## **7.14. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ, МАРГАНЦА, ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА**

*Приготовление испытуемого раствора.* Раствор получают способом сухого озоления пробы и перевода микроэлементов в раствор (см. подраздел 7.2.1).

*Аппаратура, реактивы, посуда:*

- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и  $\pm 0,01$  г.
- Спектроколориметр или спектрофотометр.
- Печь муфельная, обеспечивающая поддержание температуры до 550 °С.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью.
- Тигли фарфоровые № 3, № 4 низкие.
- Колбы мерные вместимостью 50 см<sup>3</sup>.
- Кислота соляная, х. ч.
- Кислота азотная концентрированная, х. ч.
- Вода дистиллированная.

### **7.14.1. Определение меди**

Сущность фотометрического метода определения меди заключается в образовании окрашиваемого комплексного соединения меди с диэтилдитиокарбаматом свинца и измерения оптической плотности экстракта в спектральной области  $450 \pm 10$  нм [15].

*Приготовление реактивов.*

*Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца.* 0,664 г

диэтилдитиокарбамата натрия помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см<sup>3</sup>, приливают 1000 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода, прибавляют 0,486 г азотнокислого свинца, растворенного в 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, и встряхивают 5 мин. Раствору дают отстояться и после разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода с растворенным в нем диэтилдитиокарбаматом свинца профильтровывают в склянку из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

*Приготовление раствора массовой концентрации меди 1 мг/см<sup>3</sup>.* 1,965 г пятиводной сернокислой меди переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, растворяют дистиллированной водой, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки.

*Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации  $c(\text{HCl}) = 0,3$  моль/дм<sup>3</sup>.* 26 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и дистиллированной водой доводят объем до метки и перемешивают.

*Приготовление рабочего раствора меди с массой концентрации 10 мкг/см<sup>3</sup>.* 2,5 см<sup>3</sup> раствора массой концентрации 1 мг/см<sup>3</sup> помещают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят объем раствора до метки раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм<sup>3</sup>.

*Приготовление трехзамещенного лимоннокислого аммония с массовой долей 10 %.* 100 г лимоннокислого аммония помещают в мерную колбу 1000 см<sup>3</sup> и приливают 900 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Для очистки лимоннокислого аммония от меди раствор помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> диэтилдитиокарбамата свинца и встряхивают 3 мин. После разделения фаз сливают нижнюю фазу диэтилдитиокарбамата свинца. Промывание продолжают до тех пор, пока раствор диэтилдитиокарбамата свинца не будет прозрачным. Для очистки раствора лимоннокислого аммония от следов диэтилдитиокарбамата свинца его несколько раз промывают 10–15 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода. Каждый раз органическую фазу четыреххлористого углерода отбрасывают.

*Приготовление растворов сравнения и проведение испытаний.* В делительные воронки вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают раствор меди



с массовой концентрацией  $10 \text{ мкг/см}^3$  в объемах, указанных в таблице 39.

**Таблица 39 – Приготовление шкалы стандартных растворов для определения меди**

Номер делительной воронки	Объем раствора массовой концентрации меди $10 \text{ мкг/см}^3$ , $\text{см}^3$	Массовая доля меди в растворе сравнения, $\text{мкг}$
1	0	0
2	0,5	5
3	1,0	10
4	2,0	20
5	4,0	40
6	6,0	60

Объем раствора доводят до  $15 \text{ см}^3$  раствором соляной кислоты с массовой концентрацией  $0,3 \text{ моль/дм}^3$ , приливают  $5 \text{ см}^3$  трехзамещенного лимоннокислого аммония и  $15 \text{ см}^3$  раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде. Содержимое воронки встряхивают 2–3 мин, и после разделения фаз раствор четыреххлористого углерода сливают в пробирку с притертыми пробками. Окраска экстракта устойчива в течение часа.

Оптическую плотность растворов измеряют относительно раствора сравнения, не содержащего медь, при длине волны 440–450 нм, используя инструкцию по работе прибора.

В аналогичном порядке поступают и с испытуемыми растворами. Объем раствора для анализа рассчитывают исходя из величины навески и предполагаемого содержания меди в испытуемом образце, что обычно составляет  $10\text{--}15 \text{ см}^3$

Обработка и оформление результатов: см. подраздел 7.13.5.

#### **7.14.2. Определение марганца**

Сущность метода заключается в окислении марганца надсерно-кислым аммонием и фотометрическом измерении оптической плотности растворов [17].

*Аппаратура, реактивы:*

- Спектроколориметр для измерений в видимой области спектра.
- Баня песчаная или электроплитка.

*Приготовление раствора серной кислоты массовой долей 5 %.* 28,3 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты приливают к 948 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

*Приготовление раствора марганца массовой концентрации 0,1 мг/см<sup>3</sup>.* 0,228 г марганцевокислого калия растворяют в небольшом количестве серной кислоты массовой долей 5 % в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Этим же раствором серной кислоты доводят объем в колбе до метки. Полученный раствор обесцвечивают добавлением несколькими каплями 30%-ной перекиси водорода.

*Приготовление раствора азотнокислого серебра массовой долей 1 %.* Отвешивают азотнокислое серебро массой 1,0 г и растворяют в 99 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

*Подготовка испытуемого раствора и раствора сравнения к анализу.* Отбирают пипеткой 10 см<sup>3</sup> испытуемого раствора, помещают в стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup> и выпаривают досуха на песчаной бане или электроплитке с асбестовой сеткой. Остаток в стакане смачивают несколькими каплями концентрированной азотной, а затем серной кислоты. Содержимое стакана выпаривают досуха. Обработку остатка повторяют дважды. Затем остаток в стакане растворяют в 20 см<sup>3</sup> горячей дистиллированной воды и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Эту операцию повторяют дважды, каждый раз приливая по 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Для приготовления раствора сравнения в колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают раствор массовой концентрации марганца 0,1 мг/см<sup>3</sup> в объемах, указанных в таблице 40.

**Таблица 40 – Приготовление шкалы стандартных растворов для определения марганца**

Номер колбы	Объем раствора массовой концентрации марганца 0,1 мг/см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Масса марганца в 50 см <sup>3</sup> раствора сравнения, мкг
1	0	0
2	0,5	50
3	1,0	100
4	3,0	300
5	5,0	500
6	6,0	600
7	7,0	700

В колбы с растворами сравнения и испытуемым раствором вносят 1 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, 2 см<sup>3</sup> азотнокислого серебра массовой долей 1 % и 2,0 г надсернистого аммония. Содержимое колб нагревают до кипения и при появлении пузырьков добавляют на кончике скальпеля еще надсернистого аммония. Растворы прекращают кипятить, охлаждают, доводят до метки раствором серной кислоты массовой долей 5 % и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектроколориметре относительно первого раствора сравнения, не содержащего марганца при длине волны равной 540 нм.

Обработка и оформление результатов: см. подраздел 7.13.5.

### 7.14.3. Определение цинка

Сущность метода заключается в образовании окрашенного комплекса цинка с дитизоном, экстрагирование его четыреххлористым углеродом и измерении оптической плотности полученного экстракта [16].

*Аппаратура:* Спектроколориметр или спектрофотометр для измерения в видимой области спектра.

*Приготовление реактивов*

*Приготовление раствора массовой концентрации цинка 1 мг/см<sup>3</sup>.* Отбирают навеску гранулированного цинка массой 1000 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в 7 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной водой в отношении 1 : 1. После полного растворения цинка колбу доводят дистиллированной водой до метки. Содержимое колбы перемешивают и хранят в течение года.

*Приготовление раствора массовой концентрации цинка 100 мкг/см<sup>3</sup>.* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> раствора массовой концентрации цинка 1 мг/см<sup>3</sup> и доводят до метки соляной кислотой, разбавленной дистиллированной водой в отношении 1 : 1000. раствор перемешивают и хранят при комнатной температуре не более 3 мес.

*Приготовление раствора массовой концентрации цинка 1 мкг/см<sup>3</sup>.* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1 см<sup>3</sup> раствора массовой концентрации цинка 100 мкг/см<sup>3</sup>, доводят соляной ки-

слотой, разбавленной дистиллированной водой в отношении 1 : 1000, и перемешивают. Раствор готовят в день проведения испытаний.

*Приготовление запасного раствора дитизона.* Навеску дитизона массой 0,100 г помещают в делительную воронку вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 150 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 10 мин. Раствор фильтруют через бумажный фильтр с синей лентой в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Объем раствора доводят до метки четыреххлористым углеродом, перемешивают и переносят в склянку из темного стекла. Раствор хранится в течение месяца при температуре 5–10 °С.

*Приготовление рабочего раствора дитизона с молярной концентрацией 50 мкМ/дм<sup>3</sup>.* Рабочий раствор дитизона готовят из запасного. Объем запасного раствора V<sub>дз</sub> см<sup>3</sup>, требующийся для приготовления необходимого объема рабочего раствора V<sub>др</sub> см<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле:

$$V_{\text{дз}} = \frac{50V_{\text{др}}}{C_{\text{дз}}},$$

где 50 — требуемая молярная концентрация дитизона, мкМ/дм<sup>3</sup>;

C<sub>дз</sub> — молярная концентрация запасного раствора дитизона, мкМ/дм<sup>3</sup>.

Объем запасного раствора дитизина — V<sub>дз</sub> см<sup>3</sup>, доводят до объема рабочего раствора дитизона — V<sub>др</sub> см<sup>3</sup> четыреххлористым углеродом.

Для определения молярной концентрации дитизона в запасном растворе помещают 1 см<sup>3</sup> этого раствора в сухую мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доливают до метки четыреххлористым углеродом. Раствор перемешивают и определяют оптическую плотность относительно чистого четыреххлористого углерода при длине волны 620 нм. Молярную концентрацию дитизона в запасном растворе C<sub>дз</sub>, мкМ/дм<sup>3</sup>, определяют по формуле:

$$C_{\text{дз}} = \frac{D \cdot 50 \cdot 10^6}{36300 \cdot L},$$

где D — оптическая плотность разбавленного раствора дитизона;

50 — объем разбавленного раствора дитизона, см<sup>3</sup>;

10<sup>6</sup> — коэффициент перевода молей в микромоли;

36300 — коэффициент молярной экстинкции дитизона, дм<sup>3</sup>/моль·см;

L — объем запасного раствора дитизона, взятый для разбавления, см<sup>3</sup>.

*Приготовление ацетатного буферного раствора с рН 5.* Навеску уксуснокислого натрия массой 272,0 г переносят в мерный стакан вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, приливают примерно 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, прибавляют в стакан 58 см<sup>3</sup> ледяной уксусной кислоты, доводят объем раствора до 1000 см<sup>3</sup> и перемешивают.

Ацетатный буферный раствор необходимо очистить от цинка. Для этого его помещают в делительную воронку вместимостью 1,5–2 дм<sup>3</sup>, приливают 5–7 см<sup>3</sup> запасного раствора дитизона, встряхивают в течение 3 мин и оставляют до разделения фаз. При наличии в растворе цинка первоначальный зеленый цвет дитизона окрашивается в розовый цвет. Нижний слой дитизона сливают. Эту операцию повторяют до тех пор, пока цвет дитизона не перестанет изменяться. Затем очищенный ацетатный буферный раствор отмывают от дитизона. Для этого в делительную воронку приливают несколько раз по 5–7 см<sup>3</sup> чистого четыреххлористого углерода, энергично встряхивая каждый раз раствор. Промывку прекращают тогда, когда четыреххлористый углерод перестанет окрашиваться в зеленый цвет. Раствор фильтруют через бумажный фильтр с белой лентой и хранят в холодильнике.

*Приготовление раствора серноватистокислого натрия массовой долей 25 %.* Навеску 5-водного серноватистокислого натрия массой 50 г растворяют в 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и очищают от примесей цинка раствором дитизона так же как и ацетатный буферный раствор.

*Приготовление маскирующего раствора.* Для этого в день проведения анализа смешивают ацетатный буферный раствор и раствор серноватистокислого натрия в отношении 5 : 1 по объему.

*Приготовление растворов сравнения и проведение испытаний.* В делительные воронки вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают рабочий раствор массовой концентрации цинка 1 мкг/ см<sup>3</sup> в объемах, указанных в таблице 41.

В каждой делительной воронке объем раствора доводят до 5 см<sup>3</sup> раствором соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в отношении 1 : 1000. В последнюю делительную воронку раствор разбавленной соляной кислоты не добавляют.

**Таблица 41 – Приготовление шкалы стандартных растворов для определения цинка**

Номер делительной воронки	Объем раствора массовой концентрации цинка 1 мкг/см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Количество добавляемой соляной кислоты, см <sup>3</sup>	Масса цинка в растворе сравнения, мкг
1	0	5	0
2	1	4	1
3	2	3	2
4	3	2	3
5	4	1	4
6	5	0	5

В делительные воронки вместимостью 50 см<sup>3</sup> с раствором сравнения и испытуемым раствором приливают 10 см<sup>3</sup> маскирующего раствора, перемешивают и добавляют 10 см<sup>3</sup> рабочего раствора дитизона. Воронки встряхивают в течение минуты. После разделения фаз нижний слой дитизоната цинка переносят в пробирку и в течение 30 мин определяют оптическую плотность на спектроколориметре при длине волны  $540 \pm 5$  нм, относительно экстракта из первого раствора сравнения, в который не вносился цинк.

Обработка и оформление результатов: см. подраздел 7.13.5.

#### **7.14.4. Определение железа**

Сущность метода заключается в измерении интенсивности окраски раствора железа с салициловокислым натрием [18].

*Аппаратура и реактивы:*

- Спектроколориметр, для измерения в видимой области спектра.
- Песчаная баня, муфельная печь.
- Аналитические весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и  $\pm 0,01$  г.

*Приготовление запасного раствора.* Отвешивают 8,635 г 12-водных железоаммонийных квасцов, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> разбавленной соляной кислоты в дистиллированной воде в отношении 1 : 1, добавляют три–пять капель концентрированной азотной кислоты. Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в течение года.

Массовую концентрацию железа в растворе определяют весовым методом. Отбирают пипеткой 100 см<sup>3</sup> запасного раствора в термостойкий стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>, прибавляют несколько капель кон-

центрированной азотной кислоты и нагревают до кипения. Для осаждения железа в стакан добавляют аммиак, разбавленный дистиллированной водой в отношении 1 : 1 до слабого запаха.

Стакан с осадком гидроксида железа накрывают часовым стеклом и продолжают кипятить еще 30 мин. Осадку дают осесть, а жидкость над осадком фильтруют через беззольный фильтр с белой лентой. Осадок несколько раз промывают горячим раствором азотнокислого аммония с массовой долей 2 %, подщелоченным несколькими каплями аммиака. Осадок переносят на фильтр и еще 2–3 раза промывают раствором азотнокислого аммония и несколько раз горячей дистиллированной водой. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают в муфеле при 850 °С до постоянной массы.

Массовую концентрацию железа в запасном растворе  $C_{жз}$ , мг/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$C_{жз} = \frac{m_{ж} \cdot 0,6994}{100},$$

где  $m_{ж}$  — масса осадка гидроксида железа (III), кг;

0,6994 — коэффициент пересчета осадка гидроксида железа (III) на массу железа (III);

100 — объем запасного раствора, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

*Приготовление рабочего раствора железа массовой концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup>.* Объем запасного раствора железа, необходимый для приготовления требуемого объема рабочего раствора массовой концентрации 0,1 мг/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле:

$$V_{жз} = \frac{0,1 \cdot V_{жр}}{C_{жз}}.$$

Объем запасного раствора  $V_{жз}$ , см<sup>3</sup>, доводят до объема  $V_{жр}$ , см<sup>3</sup>, раствором соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в отношении 1 : 1. Раствор хранится при комнатной температуре в течение трех месяцев.

*Приготовление раствора салицилового натрия массовой долей 5 %.* Салициловокислый натрий массой 50 г переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в 950 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

*Проведение испытания.* В мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> с помощью бюретки помещают раствор массовой концентрации железа 0,1 мг/см<sup>3</sup> в объемах, указанных в таблице 42.

**Таблица 42 – Приготовление шкалы стандартных растворов для определения железа**

Номер колбы	Объем раствора массовой концентрации железа 0,1 мг/см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Масса железа в 50 см <sup>3</sup> раствора сравнения, мкг
1	0	0
2	0,5	50
3	1,0	100
4	1,5	150
5	2,0	200
6	2,5	250
7	3,0	300

Для определения массовой доли железа в испытуемом растворе помещают 10–15 см<sup>3</sup> этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>. Далее в колбы с растворами сравнения и испытуемыми растворами прибавляют 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, 10 см<sup>3</sup> раствора салициловокислого натрия массовой долей 5 % и перемешивают. Образуется осадок светло-розового цвета. В колбы добавляют по каплям водный раствор аммиака (1 : 1) до полного растворения осадка и перехода окраски в желтый цвет. Добавляют еще две–три капли раствора аммиака и перемешивают. Далее прибавляют по каплям водный раствор уксусной кислоты (1 : 1) до перехода окраски в красный цвет. Прибавляют в колбу еще 5 см<sup>3</sup> уксусной кислоты и дистиллированной водой доводят объем в колбах до метки. Максимальная интенсивность окрашивания раствора в колбах достигается через час. После этого времени оптическую плотность раствора определяют относительно первого раствора сравнения, не содержащего железа при длине волны 540 нм.

Обработка и оформление результатов (см. подраздел 7.13.5).

#### **7.14.5. Определение кобальта**

Сущность метода заключается в проведении цветной реакции с нитрозо-R-солью и фотометрическом измерении оптической плотности полученного раствора [37].

*Аппаратура:*

- Спектроколориметр для измерения в видимой области спектра.
- Водяная или песчаная баня.
- Весы с погрешностью не более  $\pm 0,001$  г и  $\pm 0,01$  г.

*Приготовление реактивов:*

*Приготовление раствора нитрозо-R-соли с массовой долей 0,1 %.*



Навеску нитрозо-R-соли массой 1,0 г переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, растворяют в 999 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в течение года в склянке из темного стекла.

*Приготовление окрашивающего раствора.* Смешивают в отношении 1 : 1 : 1 растворы лимоннокислого натрия массовой долей 20 %, уксуснокислого натрия массовой долей 40 % и нитрозо-R-соли массовой долей 0,1 %. Раствор готовят в день проведения анализа.

*Приготовление раствора массовой концентрации кобальта 1 мг/см<sup>3</sup>.* Навеску 7-водного сернокислого кобальта массой 4,769 г растворяют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доводят объем в колбе до метки.

*Приготовление раствора массовой концентрации кобальта 100 мкг/см<sup>3</sup>.* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> пипеткой помещают 10 см<sup>3</sup> раствора массовой концентрации кобальта 1 мг/см<sup>3</sup>, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной в отношении 1 : 10 дистиллированной водой. Раствор годен в течение трех месяцев при комнатной температуре.

*Приготовление рабочего раствора массовой концентрации кобальта 5 мкг/см<sup>3</sup>.* В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> пипеткой помещают 5 см<sup>3</sup> раствора массовой концентрации кобальта 100 мкг/см<sup>3</sup>, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной в отношении 1 : 100 дистиллированной водой. Раствор готовят в день анализа.

*Приготовление растворов сравнения.* В стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup> пипеткой помещают раствор массовой концентрации кобальта 5 мкг/см<sup>3</sup> в объемах, указанных в таблице 43. Объемы растворов в стаканах доводят до 5 см<sup>3</sup> соляной кислотой, разбавленной в отношении 1 : 100 дистиллированной водой.

**Таблица 43 – Приготовление шкалы стандартных растворов для определения кобальта**

Номер стакана	Объем раствора кобальта массовой концентрации 5 мкг/см <sup>3</sup> , см <sup>3</sup>	Объем раствора соляной кислоты, разбавленной 1 : 100, см <sup>3</sup>	Масса кобальта в растворе сравнения, мкг
1	0	5	0
2	1	4	5
3	2	3	10
4	3	2	15
5	4	1	20

Растворы готовят в день проведения анализа.

*Подготовка испытуемого раствора к анализу.* Пипеткой переносят 10 см<sup>3</sup> испытуемого раствора в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup> и выпаривают досуха на песчаной бане. К сухому остатку приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой в отношении 1 : 100. Затем в стаканы с растворами сравнения и испытуемым раствором приливают 3 см<sup>3</sup> окрашивающего раствора, накрывают часовым стеклом и кипятят в течение 2 мин. К горячим растворам в стаканчики добавляют 2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, перемешивают. Растворы охлаждают до комнатной температуры, переносят в градуированные пробирки и доливают дистиллированной водой до метки. Раствор в пробирке закрывают пробкой и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют относительно первого раствора сравнения, не содержащего кобальт, на спектроколориметре при длине волны  $520 \pm 10$  нм.

*Обработка и оформление результатов.* По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, где на оси абсцисс откладывают значение массы микроэлемента (мкг) в растворах сравнения, а на оси ординат — показатели оптической плотности раствора.

Градуировка проводится каждый раз при замене используемых растворов реактивов. Массовую концентрацию микроэлемента в испытуемой пробе  $X$ , мг/кг, вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V_0(m_1 - m_0)}{V_1 \cdot m},$$

где  $V_0$  — объем раствора золы (испытуемого раствора), см<sup>3</sup>;

$m$  — масса микроэлемента в объеме раствора золы, взятом для испытания, найденная по градуировочному графику, мкг;

$m_0$  — масса микроэлемента в объеме раствора контрольного опыта, взятом для испытаний, найденная по градуировочному графику, мкг;

$V_1$  — объем раствора золы, взятый для испытания, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г.

Если раствор золы перед анализом был разбавлен, полученный результат увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен исходный раствор золы.

Результаты вычисляют до второго десятичного знака.

Анализ каждой пробы выполняется в двух повторностях, начиная с навески. Если расхождения между результатами параллельных определений не превышает допустимое  $|x_1 - x_2| \leq 0,01d$ , где  $x_1 - x_2$  и  $\bar{X}$  — результат первого и второго определения и их среднее арифметическое, то среднеарифметическое принимается за результат анализа. Значения  $d$  приведены в таблице 44.

**Таблица 44 — Допустимые расхождения между результатами параллельных определений ( $d$ ) в зависимости от массовой доли элемента**

Микроэлемент	Диапазон измерений массовой доли микроэлемента мг/кг	Сходимость ( $d$ ) $n = 2$
Марганец	От 50 до 5000	10
	Свыше 5000	8
Медь	От 60 до 300	15
	Свыше 300	10
Цинк	От 125 до 500	20
	Свыше 500	20
Железо	От 250 до 500	15
	Свыше 500	10
Кобальт	От 15 до 100	20
	Свыше 100	15

## 8. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ И ИХ ХРАНЕНИЕ

Для проведения химических анализов обычно используют реактивы в виде растворов. Поэтому точность анализа во многом будет зависеть от правильности приготовления растворов заданных параметров.

Растворы для химических анализов подразделяются на водные и неводные. Для водных растворов применяют только дистиллированную, бидистиллированную и воду деминерализованную, очищенную с помощью ионообменных фильтров. К неводным растворам относятся растворы, в которых вместо воды используют органические растворители (спирт, ацетон эфир, хлороформ и т. д.).

Водные растворы в зависимости от содержания в них вещества подразделяют на разбавленные и насыщенные. Разбавленные растворы получают разбавлением концентрированных кислот, щелочей, аммиака, перекиси водорода и т. д.

В выражениях «разбавленный 1 : 2, 1 : 3 и т. д.» первая цифра показывает объем разбавляемого вещества, а вторая цифра — объем воды.

Насыщенными называют растворы, которые содержат наибольшее количество вещества, способное раствориться в данном объеме растворителя при заданной температуре. Признаком насыщенности раствора является осаждение кристаллов растворенного вещества при уменьшении температуры раствора.

По точности выражения концентрации растворы подразделяют на приблизительные и точные. Концентрацию приблизительных растворов обычно выражают в массовых или объемных процентах.

Процентными растворами называются растворы, содержащие известное количество частей вещества в 100 частях раствора и выражены в одинаковых единицах массы или объема. Массовые процентные растворы выражают массой вещества в граммах, растворенного в 100 г раствора, а не растворителя. Например, 15%-ный раствор хлорида калия содержит 15 г хлористого калия в 100 г раствора, то есть для приготовления этого раствора требуется взять 15 г хлорида калия и 85 г воды.

$$C_{\%} = \frac{a_1}{a_1 + a_2} \cdot 100,$$

где  $C_{\%}$  — концентрация, %;

$a_1$  — количество растворенного вещества, г;

$a_2$  — количество растворителя, г;  
100 — коэффициент для перевода в %.

Состав раствора часто выражается концентрацией. Концентрацией растворенного вещества называют отношение количества растворенного вещества или его массы к объему раствора и выражают в моль/дм<sup>3</sup> или моль/г. Концентрация — это отношение неоднотипных величин. Отношение однотипных величин, например отношение массы растворенного вещества к массе раствора, называют долями. Следовательно, состав раствора может быть выражен как концентрацией, так и долей растворенного вещества.

Объемные процентные растворы — это число объемов растворенного вещества в 100 объемах раствора. В процессе приготовления объемных процентных растворов вещество (в см<sup>3</sup>) доводят объем до метки дистиллированной водой. Например, для приготовления 20%-ного этилового спирта 20 см<sup>3</sup> этой жидкости помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят объем колбы до метки водой.

Для приготовления объемных процентных растворов из безводных солей массовую концентрацию вещества в граммах помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, растворяют навеску в половине объема, а после растворения вещества добавляют оставшуюся воду до метки и перемешивают.

Если вещество, из которого готовят раствор, содержит кристаллизационную воду постоянного состава, в расчетах учитывают массу воды. Например, требуется приготовить 1 кг 10%-ного раствора сульфата меди из  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Сначала производят расчет для безводной соли: в 100 г соли — 10 г  $\text{CuSO}_4$ , в 1000 г — X г  $\text{CuSO}_4$ :

$$X = \frac{1000 \cdot 10}{100} = 100 \text{ г},$$

то есть для приготовления 1 кг 10%-ного раствора сульфата меди требуется 100 г ее безводной соли.

Молекулярная масса  $\text{CuSO}_4$  равна 160. Молекулярная масса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  равна 250, следовательно, в 250 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  содержится 160 г  $\text{CuSO}_4$ . Составляем пропорцию: в 250 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  находится 160 г  $\text{CuSO}_4$ , X г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  находится в 100 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :

$$X = \frac{250 \cdot 100}{160} = 156,2 \text{ г}.$$

Для приготовления 10%-ного раствора сернокислой меди надо взять 156,2 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а количество воды будет уменьшено на эту величину:  $1000 - 156,2 = 843,8$  г или  $843,8 \text{ см}^3$ .

При подготовке приблизительных процентных растворов не требуется высокой точности. Навеску вещества взвешивают на технических весах типа ВЛТК-500, округляя ее до десятой или целой доли числа.

При приготовлении процентных растворов кислот и аммиака обычно при расчетах пользуются справочными таблицами (см. приложения), в которых указана концентрация кислоты, ее плотность при определенной температуре и количество, необходимое для приготовления  $1 \text{ дм}^3$  различных процентных растворов.

Перед приготовлением процентных растворов кислот предварительно проверяют плотность того раствора кислоты, из которого будет готовиться заданный раствор. Это необходимо потому, что при хранении концентрированных кислот их плотность может изменяться вследствие гигроскопичности ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или летучести ( $\text{HCl}$ ) и температуры.

К примеру, требуется приготовить  $5 \text{ дм}^3$  36%-ного раствора серной кислоты. По справочным таблицам определяют, что плотность 36%-ного раствора серной кислоты при комнатной температуре равна 1,2684. Следовательно,  $5 \text{ дм}^3$  этого раствора имеют массу  $1,2684 \cdot 5 = 6342$  г. В данном количестве 36%-ного раствора содержится следующее количество серной кислоты: в 100 г — 36 г, в 6342 — X,

$$X = \frac{6342 \cdot 10}{100} = 2283,12 \text{ г.}$$

С помощью ареометра устанавливают, что раствор серной кислоты, имеющий плотность 1,836, содержит 98 % серной кислоты. Далее определяют, в каком количестве этой кислоты содержится 2283,12 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : в 100 г — 98 г, X — 2283,12,

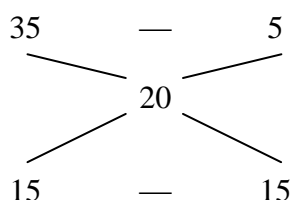
$$X = \frac{100 \cdot 2281}{98} = 2300 \text{ г.}$$

Далее вычисляют, какому объему будет соответствовать 2300 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с плотностью 1,836. Для этого объем кислоты делят на плотность:  $2300 : 1,836 = 1252 \text{ см}^3$ . Следовательно, для приготовления  $5 \text{ дм}^3$  36%-ного раствора серной кислоты требуется взять  $3748 \text{ см}^3$  воды и осторожно прилить с помощью мерного цилиндра  $1252 \text{ см}^3$  концентриро-

ванной серной кислоты. Раствор хорошо перемешивают, охлаждают и используют в работе.

Если для приготовления процентных растворов солей, кислот, оснований не требуется высокая точность, то их можно получить смешиванием их массовых долей, пользуясь «методом диагонали», где в центре пересечения диагоналей устанавливают требуемую концентрацию раствора, а концентрацию исходных растворов — слева. Далее проводят вычитание одного числа из другого по линии каждой диагонали. При разбавлении водой слева внизу ставится 0.

Допустим необходимо приготовить 1 дм<sup>3</sup> раствора серной кислоты с массовой долей 20 % из имеющих 35%-ного и 15%-ного растворов серной кислоты. Составляем схему смешивания:



По числам в правой стороне устанавливаем, что при смешивании 5 г 35%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 15 г 15%-ных растворов получается 20 г (5 + 15) 20%-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для перевода в объемное выражение массовые доли делят на плотность раствора 5:1,255 = 3,96 см<sup>3</sup> 15:1,1020 = 13,61 см<sup>3</sup>. Их сумма составляет 3,96 см<sup>3</sup> + 13,61 см<sup>3</sup> = 17,6 см<sup>3</sup>.

Составляем пропорцию: в 17,6 см<sup>3</sup> находится 3,96 см<sup>3</sup> 35%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в 1000 см<sup>3</sup> — X,

$$X = \frac{3,96 \cdot 1000}{17,6} = 225 \text{ см}^3 \text{ 35\%-ной H}_2\text{SO}_4.$$

Вычисляют содержание 15%-ного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

$$1000 \text{ см}^3 - 225 \text{ см}^3 = 775 \text{ см}^3.$$

Следовательно, чтобы получить 1 дм<sup>3</sup> 20%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, требуется смешать 775 см<sup>3</sup> 15%-ного раствора и 225 см<sup>3</sup> 35%-ного раствора серной кислоты.

При приготовлении процентных растворов щелочей сначала готовят крепкие растворы в фарфоровой посуде, а после охлаждения раствор переносят в мерную колбу, которую закрывают резиновой пробкой. Стеклоянная пробка обычно сильно «прикипает» к горлу мерной

колбы. После осветления раствора его можно использовать для анализа и приготовления более слабых растворов.

Для характеристики точных растворов используют следующие определения: нормальность, молярность, титр.

Нормальными называют растворы, которые содержат в 1 дм<sup>3</sup> один грамм-эквивалент какого-либо вещества, выраженный в граммах, то есть количество граммов вещества, численно равное его эквивалентной массе. Нормальный раствор обозначается буквой (N). В аналитической практике обычно используют 1,0, 01, 02, 03 N растворы. Более разбавленные растворы неустойчивы при хранении.

Для солей, кислот, щелочей эквивалентную массу находят путем деления молекулярной массы на суммарный заряд ионов молекулы, принимающих участие в реакциях.

Грамм-эквивалент солей равен относительной молекулярной массе, деленной на сумму валентностей всех ионов металлов. Грамм-эквивалент оснований равен относительной молекулярной массе, деленной на валентность металла. Грамм-эквивалент кислот равен молекулярной массе, деленной на основность кислоты.

Для кислот, способных высвободить один ион водорода на молекулу (HCl, HNO<sub>3</sub>) эквивалентная масса равна молекулярной массе.

Для двухосновных кислот (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), способных высвободить два иона водорода на молекулу, эквивалентная масса равна половине молекулярной массы. Для фосфорной кислоты эквивалентная масса может быть равна 1/3 ее молекулярной массы.

Молярными называются растворы, в 1 дм<sup>3</sup> которых содержится определенное количество молей вещества, выраженных в граммах, равное его молекулярной массе. Молекулярная масса в отличие от эквивалентной массы не зависит от протекания окислительно-восстановительных реакций и основности кислот, оснований. Моль любого вещества всегда содержит одно и тоже количество молекул, равное ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ).

Молярность обозначается буквой M, например, запись 2M CaCO<sub>3</sub> означает, что в 1 дм<sup>3</sup> растворено два моля CaCO<sub>3</sub> или 200 г. Раствор называется молярным. Децимоль этого раствора составит 20,0 г и обозначается 0,1M, сантимольный раствор (0,01) содержит 2,0 г CaCO<sub>3</sub> в 1 дм<sup>3</sup>.



Титрованными растворами называются растворы (молярные или нормальные) с точно установленной концентрацией вещества, выражаемой его количеством в граммах в см<sup>3</sup>. Например, при растворении 3,253 г серной кислоты в 1 дм<sup>3</sup> раствора ее титр равен:

$$T = \frac{3,253}{1000} = 0,003253 \text{ г/см}^3.$$

Эти растворы широко применяются в объемном анализе, где концентрация исследуемого вещества определяется по количеству израсходованного на титрование раствора (в см<sup>3</sup>) с известной концентрацией.

Образцовыми растворами, или эталонными называют растворы с точным содержанием какого-нибудь вещества или его соединения в единице объема.

Образцовые растворы подразделяются на запасные и рабочие. Концентрация рабочих растворов обычно составляет 0,1–0,001 мг/см<sup>3</sup>. Взять такую навеску очень трудно и хранятся такие растворы недолго. Поэтому в лабораторных условиях готовят вначале запасной раствор с более высокой концентрацией, а из него путем разведения в день анализа готовят рабочие растворы требуемой концентрации.

Массу навески, необходимую для приготовления запасного образцового раствора, рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{M \cdot T \cdot V}{A},$$

где  $m$  — навеска вещества, г;

$M$  — молекулярная масса вещества, г;

$T$  — требуемое содержание вещества, г/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем приготавливаемого раствора, см<sup>3</sup>;

$A$  — атомная масса определяемого вещества, г.

Можно навеску вещества рассчитать и по пропорции. Например, Требуется приготовить 1000 см<sup>3</sup> образцового раствора калия с содержанием 0,5 мг в 1 см<sup>3</sup> из х. ч. хлорида натрия. При этой концентрации в 1000 см<sup>3</sup> будет содержаться 0,5 г калия (1000 см<sup>3</sup> × 0,5 мг = 500 мг). Молекулярный вес KCl равен 74,5. Атомная масса калия — 39. Составляем пропорцию:

$$\begin{array}{l} 74,5 — 39 \\ X — 0,5 \end{array}$$

$$X = \frac{74,5 \cdot 0,5}{39} = 0,955 \text{ г}$$

Следовательно, чтобы получить  $1000 \text{ см}^3$  образцового запасного раствора калия с содержанием  $0,5 \text{ мг/см}^3$  требуется растворить  $0,955 \text{ г}$   $\text{КСl}$ .

Величина навески для образцового раствора зависит от формы соединения. Например, требуется приготовить  $1 \text{ дм}^3$  образцового раствора железа с концентрацией  $1 \text{ мг}$  в  $1 \text{ см}^3$  из  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . В молекуле сернокислого окисного железа содержится два атома железа, следовательно, расчет ведется на  $(55,85 \times 2) = 111,7$ :

$$\begin{array}{l} 399,7 \text{ — } 111,7 \\ \text{X — } 1 \text{ г} \end{array} \qquad \text{X} = \frac{399,7 \cdot 1}{111,7} = 3,578 \text{ г.}$$

Следовательно, для приготовления  $1 \text{ дм}^3$  раствора железа с содержанием  $1 \text{ мг/см}^3$  требуется растворить  $3,578 \text{ г}$  окисного сернокислого железа.

## 8.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ ИЗ ФИКСАНАЛОВ

Для точного и быстрого приготовления растворов широкое применение имеют фиксаналы, которые представляют собой стеклянную запаянную ампулу, содержащую дозированное количество вещества в жидком (кислоты, щелочи) или в сухом виде (соли). Производятся фиксаналы в заводских условиях и поступают к потребителю в картонных коробках расфасованные по 10 шт. Концентрация вещества в каждой ампуле составляет  $0,1 \text{ г-экв}$ , реже —  $0,01 \text{ г-экв}$ , например для йода.

Для приготовления раствора ампулу предварительно хорошо моют, помещают воронку в мерную колбу и над воронкой пробивают ампулу с помощью стеклянного бойка. Это приспособление входит в комплект каждой коробки фиксаналов. Затем, не переворачивая ампулу, пробивают отверстие в ее верхней части и через это отверстие тщательно смывают все содержимое ампулы в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$  и доводят ее объем до метки. Этот раствор будет иметь точную концентрацию —  $0,1\text{N}$ .

Если в лаборатории не имеется фиксаналов тех или иных веществ их можно получить. Например, требуется приготовить  $1 \text{ дм}^3$   $0,1\text{N}$  раствора серной кислоты. Грамм-эквивалент серной кислоты равен  $49,008 \text{ г}$ . Децинормальный раствор серной кислоты содержит  $4,9008 \text{ г}$

(49,008 · 0,1). Далее рассчитываем объем серной кислоты, необходимый для приготовления раствора. В концентрированной серной кислоте плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup> находится 95,6 % серной кислоты. Составляем пропорцию: в 100 г раствора содержится 95,6 г серной кислоты, X — 4,9008,

$$X = \frac{100 \cdot 4,9008}{95,6} = 5,126 \text{ г.}$$

Для перевода серной кислоты массой 5,126 г в объем, объем делим на плотность:

$$V = \frac{5,126}{1,84} = 2,78 \text{ см}^3.$$

Следовательно, для приготовления 1 дм<sup>3</sup> 0,1N серной кислоты необходимо 2,78 см<sup>3</sup> серной кислоты плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>.

Сроки хранения фиксаналов зависят от находящегося в ампуле вещества. Сухие соли и кислоты имеют длительные сроки хранения, а срок хранения щелочей ограничен до 6 мес. Ограничение срока хранения обусловлено взаимодействием щелочи со стеклянной стенкой ампулы, в результате, которого образуется осадок соли кремневой кислоты.

## 8.2. ХРАНЕНИЕ РЕАКТИВОВ

Химические реактивы принято хранить по группам в зависимости от их химических свойств, степени огне- и взрывобезопасности, свето- и теплоустойчивости.

Об органических растворителях принято судить по их температуре вспышки, то есть наименьшей температуре, при которой пары данного вещества образуют над поверхностью его смесь с воздухом, вспыхивающую при приближении пламени. Вещества, температура вспышки которых ниже 45 °С, называются легковоспламеняющимися (табл. 45).

Горючие и легковоспламеняющиеся жидкости должны находиться в толстостенных стеклянных банках или бутылках с притертыми и навинчивающимися пробками. Некоторые горючие вещества, как, например, диэтиловый эфир, который имеет низкую температуру кипения (34,5 °С), во избежание улетучивания пробку дополнительно покрывают прочным слоем мастики или сургуча. Диэтиловый эфир обязательно

должен храниться в склянках из темного стекла, в темных помещениях, так как в нем под действием солнечного света образуются взрывчатые пероксосоединения.

**Таблица 45 – Температура воспламенения  
некоторых органических соединений**

Органические растворители	Температура вспышки, °С
Диэтиловый эфир	-20
Бензин	-28
Бензол	-16
Толуол	-1
Ксилол	+23
Этиловый спирт	+9
Метиловый спирт	-1
Изоприловый спирт	+12
Бутиловый спирт	+27
Ацетон	-1,8

Банки и бутылки хранят в металлических ящиках, выложенных внутри асбестом, на дно ящиков насыпают слой песка. Общий запас горючих и легковоспламеняющихся жидкостей в химических лабораториях не должен превышать суточную потребность.

Концентрированные кислоты и щелочи, сильнодействующие дымящие реактивы (соляная кислота, водный аммиак) хранить и переливать можно только в вытяжном шкафу.

Все ядовитые вещества, в том числе и химические реактивы, хранятся в отдельном, специально оборудованном помещении со строгим учетом их использования. На тару с реактивами, имеющими ядовитые свойства, наклеивается желтая этикетка с надписью — **Яд!**

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### Приложение 1

Содержание макроэлементов в основных видах кормов,  
(% в сухом веществе)

Виды кормов	Макроэлементы				
	кальций	фосфор	магний	калий	сера
Трава заливных угодий					
Заливного луга	0,57	0,22	0,25	1,32	0,21
Луговая	0,57	0,28	0,30	0,91	0,14
Суходольного луга	0,57	0,28	0,22	1,15	0,19
Злаково-бобовая	1,05	0,35	0,21	1,65	0,26
Трава посевных злаков					
Овес молочно-восковой спелости	0,23	0,43	0,07	0,70	0,16
Рожь молочно-восковой спелости	0,45	0,29	0,60	1,95	0,16
Тритикале	0,32	0,23	1,19	1,61	0,116
Тимофеевка луговая	0,29	0,18	0,15	1,50	0,11
Овсяница луговая	0,36	0,22	0,11	1,69	0,19
Трава посевных бобовых культур					
Бобы кормовые	1,85	0,36	0,35	2,58	0,22
Вика	1,09	0,36	0,27	1,68	0,36
Горох	1,20	0,25	0,27	1,55	0,35
Клевер красный	1,90	0,26	0,31	2,36	0,15
Люпин	0,70	0,25	0,17	0,71	0,22
Люцерна, цветение	2,10	0,27	0,23	1,35	0,30
Сено естественных угодий					
Злаковое, колошение	0,58	0,20	0,02	1,62	0,02
Многолетних трав, колошение	0,45	0,20	0,01	1,74	0,02
Злаково-бобовое разнотравье	0,72	0,27	0,02	1,65	0,02
Сено посевное злаковое					
Злаковое	0,44	0,18	0,09	1,31	0,17
Тимофеевки луговой, цветение	0,43	0,18	0,10	1,65	0,12
Мятлика лугового	0,50	0,18	0,16	1,62	0,02
Овсяницы луговой	0,42	0,17	0,10	1,39	0,07
Сено посевное бобовое					
Вики	0,52	0,32	0,33	2,01	0,29
Гороха	0,73	0,20	0,31	1,88	0,27
Люпина желтого	0,98	0,26	0,29	1,79	0,26
Люцерны	1,61	0,26	0,39	1,72	0,18

Продолжение приложения 1

Виды кормов	Макроэлементы				
	кальций	фосфор	магний	калий	сера
Травяная мука					
Бобовых	1,66	0,22	0,22	2,33	0,36
Вико-овсяная	0,76	0,25	0,22	2,33	0,35
Солома					
Вико-овсяная	0,45	0,10	0,21	1,72	0,10
Гороховая	0,99	0,09	0,19	1,24	0,15
Клеверная	0,89	0,14	0,21	1,45	0,17
Корнеплоды					
Брюква	0,46	0,38	0,15	2,30	0,30
Капуста кормовая	0,27	0,27	0,12	1,87	0,14
Картофель сырой	0,09	0,22	0,14	6,77	0,14
Свекла кормовая	0,03	0,18	0,18	1,76	0,12
Турнепс	0,60	0,40	0,20	3,20	0,40
Сенаж					
Бобовых трав	0,82	0,22	0,20	1,97	0,17
Вико-овсяно-ячменный	0,64	0,20	0,19	1,86	0,17
Силос					
Вико-овсяный	0,52	0,24	0,20	1,32	0,20
Злаково-бобовый	0,72	0,16	0,24	1,92	0,16
Злаковый	1,12	0,24	0,32	1,92	0,16
Кукурузный	0,84	0,20	0,20	2,24	0,20
Зерно					
Кукуруза желтая	0,16	0,22	0,16	0,44	0,13
Горох	0,14	0,39	0,14	1,02	0,21
Просо	0,08	0,60	0,14	0,51	0,11
Овес	0,12	0,36	0,14	0,62	0,13
Пшеница озимая	0,04	0,30	0,12	0,25	0,14
Ячмень	0,06	0,32	0,12	0,64	0,14
Мучка кормовая, дерть					
Дерть кукурузная	0,06	0,20	0,05	0,34	0,05
Дерть пшеничная	0,31	0,30	0,08	0,35	0,21
Мучка ржаная	0,07	0,37	0,15	0,50	0,10
Жмыхи					
Подсолнечный	0,33	0,98	0,52	1,48	0,44
Льняной	0,41	1,00	0,47	1,37	0,43
Рапсовый	0,80	1,00	0,48	1,23	0,50
Соевый	0,40	0,76	0,32	1,25	0,47
Хлопковый	0,30	1,04	0,60	1,83	0,48

## Окончание приложения 1

Виды кормов	Макроэлементы				
	кальций	фосфор	магний	калий	сера
Шроты					
Льняной	0,33	0,92	0,58	1,27	0,41
Подсолнечный	0,45	0,85	0,56	1,25	0,44
Рапсовый	0,60	0,80	0,55	1,42	0,48
Соевый	0,43	0,65	0,55	1,84	0,47
Хлопковый	0,28	1,05	0,38	1,10	0,23
Дрожжи					
Гидролизные сухие	0,52	1,26	0,19	1,50	0,33
Кормовые сухие	0,58	0,88	0,07	0,20	0,51
Дробина, барда					
Дробина пивная	0,09	0,74	0,21	0,19	0,33
Барда пшеничная сухая	0,20	0,76	0,01	0,90	0,46
Молочные продукты					
Молоко коровье, цельное	1,00	0,92	0,07	1,07	0,23
Обрат сухой	1,40	1,08	0,01	0,68	0,39
Пахта сухая	1,69	0,92	0,59	1,14	0,10
Продукты убоя скота					
Мука костная	24,1	11,38	0,60	0,25	0,11
Мука мясокостная	15,8	8,22	0,20	0,64	0,27

## Приложение 2

Содержание микроэлементов в основных видах кормов,  
мг/кг в сухом веществе

Виды кормов	Микроэлементы				
	медь	марганец	цинк	железо	кобальт
Трава заливных угодий					
Заливного луга	6,40	104,2	29,3	164,6	0,10
Луговая	6,78	45,9	23,0	161,0	0,03
Суходольного луга	5,60	90,7	22,8	139,8	0,08
Злаково-бобовая	8,0	127,7	31,5	198,5	0,07
Трава посевных злаков					
Овес молочно-восковой спелости	5,50	148,2	96,9	134,5	0,03
Рожь молочно-восковой спелости	5,50	13,0	11,5	80,5	0,03
Тритикале	4,14	21,65	10,13	86,6	0,02
Тимофеевка луговая	4,82	77,3	21,76	119,9	0,09
Овсяница луговая	4,62	75,2	12,74	65,4	0,07

Продолжение приложения 2

Виды кормов	Микроэлементы				
	медь	марганец	цинк	железо	кобальт
Трава посевных бобовых					
Бобы кормовые	8,53	41,5	106,3	273,2	0,05
Вика	4,10	11,80	14,09	85,45	0,04
Горох	5,0	54,75	18,90	358,0	0,10
Клевер красный	9,10	72,76	18,2	72,7	0,34
Люпин	3,8	255,0	44,5	300,0	0,04
Люцерна, цветение	4,40	43,3	16,7	314,3	0,12
Сено естественных угодий					
Злаковое, колошение	3,81	207,7	20,9	191,8	0,23
Многолетних трав, колошение	5,6	95,4	36,9	197,5	0,16
Злаково-бобовое разнотравье	6,10	98,0	27,6	152,3	0,30
Сено посевное злаковое					
Злаковое	5,10	88,6	20,5	138,6	0,47
Тимофеевка луговая, цветение	4,57	92,8	9,27	178,7	0,19
Мятлик луговой	5,74	91,8	25,8	142,7	0,28
Овсяница луговая	2,43	74,0	21,0	122,7	0,23
Сено посевное бобовое					
Вики	6,38	102,0	28,7	158,6	0,32
Гороха	5,95	95,3	26,8	147,8	0,29
Люпина желтого	5,65	94,1	25,4	140,4	0,27
Люцерны	7,59	33,7	16,9	196,4	0,50
Травяная мука					
Бобовых	4,04	48,1	21,2	363,7	0,23
Вико-овсяная	8,9	48,5	20,0	348,3	0,29
Солома					
Вико-овсяная	3,65	58,8	15,3	252,3	0,77
Гороховая	4,25	61,0	15,8	702,1	0,21
Ячменная	426	39,1	21,3	221,2	0,21
Клеверная	3,94	39,5	12,4	228,3	0,21
Корнеплоды					
Брюква	4,61	30,8	7,69	53,8	0,07
Капуста кормовая	416	12,5	10,4	41,7	0,69
Картофель сырой	5,90	9,08	4,54	59,1	0,45
Свекла кормовая	5,29	29,4	23,5	88,2	0,17
Турнепс	4,0	20,0	30,0	150,0	0,10
Сенаж					
Бобовых трав	5,15	70,3	19,7	553,0	0,31
Вико-овсяно-ячменный	4,90	66,7	18,7	524,0	0,31
Силос					
Вико-овсяный	4,0	304,0	16,0	247,6	0,20
Злаково-бобовый	4,8	130,0	30,0	489,2	0,24
Злаковый	5,6	156,0	20,0	468,0	0,24
Кукурузный	6,0	180,0	24,0	772,0	0,16



## Окончание приложения 2

Виды кормов	Микроэлементы				
	медь	марганец	цинк	железо	кобальт
Зерно					
Кукуруза желтая	4,9	3,52	21,2	60,0	0,20
Горох	11,9	24,7	40,0	70,6	0,12
Просо	18,8	21,2	41,2	36,5	0,04
Гречиха	4,5	23,3	16,8	108,2	0,15
Овес	5,40	65,9	35,3	105,9	0,06
Пшеница озимая	4,50	29,9	84,4	35,6	0,16
Ячмень	5,05	29,5	31,8	58,8	0,32
Мучка кормовая дерть					
Дерть кукурузная	1,33	36,2	16,8	162,9	0,20
Дерть пшеничная	4,70	35,3	36,5	94,10	0,23
Мучка овсяная	4,77	24,9	17,9	258,7	0,17
Мучка ржаная	4,80	25,0	18,0	260,0	0,17
Отруби					
Овса	5,4	85,3	31,5	148,2	0,36
Пшеничные	13,0	84,5	58,5	204,3	0,15
Ячменные	8,6	81	50,0	117,0	0,10
Жмыхи					
Подсолнечный	18,7	41,3	43,5	179,1	0,20
Льняной	29,3	42,2	45,5	218,9	0,10
Рапсовый	8,0	48,9	53,9	604,4	0,23
Соевый	10,7	28,8	53,0	166,7	0,23
Хлопковый	16,1	24,7	30,2	320,0	0,18
Шроты					
Льняной	17,7	54,4	35,6	238,3	0,46
Подсолнечный	24,9	45,5	62,2	287,8	0,13
Рапсовый	4,7	66,7	93,3	295,0	0,44
Соевый	21,0	81,1	47,8	181,7	0,18
Хлопковый	15,7	41,1	40,0	198,0	0,32
Дрожжи					
Гидролизные сухие	4,2	33,3	64,3	426,6	0,35
Кормовые сухие	11,8	31,4	58,0	182,9	0,25
Дробина, жом, барда					
Дробина пивная	24,0	42,4	121,8	326,9	0,22
Барда пшеничная сухая	122,0	68,0	22,8	75,6	0,44
Жом свекловичный сухой	12,0	32,0	59,0	186,0	0,25
Патока кормовая	2,9	15,0	12,5	211,3	0,42
Молочные продукты					
Молоко коровье, цельное, сухое	2,3	2,40	22,8	45,6	0,22
Обрат сухой	14,1	2,17	51,1	8,70	0,11
Сыворотка сухая	6,4	2,27	9,0	14,80	0,11
Продукты убоя скота					
Мука костная	16,9	13,3	90,0	228,9	0,14
Мука мясокостная (50–60 % СП)	7,5	1,9	66,1	346,7	0,02

### Приложение 3

#### Группировка почв по степени кислотности

Номер группы	pH в KCl-вытяжке	Степень кислотности	Потребность в известковании
I	4,0 и ниже	Очень сильнокислое	Очень сильная
II	4,1–4,5	Сильнокислые	Сильная
III	4,6–5,0	Среднекислые	Средняя
IV	5,1–5,5	Слабокислые	Слабая
V	5,6–6,0	Близкие к нейтральным	Очень слабая
VI	Более 6,0	Нейтральные	Отсутствует

### Приложение 4

#### Группировка почв по обеспеченности микроэлементами

Обеспеченность почв микроэлементами	*Содержание подвижных форм микроэлементов, мг на 1 кг почвы					
	меди (в 1N KCl)	цинка (в 1N KCl)	марганца (в 0,1N H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	кобальта (в 1N HNO <sub>3</sub> )	молибдена (в вытяжке оксалата)	бора (в водной вытяжке)
Очень бедная	< 0,3	< 0,2	< 1	< 0,2	< 0,05	< 0,1
Бедная	0,3–1,5	0,2–1	1–10	0,2–1	0,005–0,15	0,1–0,2
Средняя	2–3	2–3	20–50	1,5–3	0,2–0,25	0,3–0,5
Богатая	4–7	4–5	60–100	4–5	0,3–0,5	0,6–1
Очень богатая	> 7	> 5	> 100	> 5	> 0,5	> 1

### Приложение 5

#### Содержание кадмия, свинца, мышьяка в некоторых видах кормов, мг/кг в сухом веществе

Сырье	Кадмий	Свинец	Мышьяк
Пшеница	1,3	0,8	0,4
Ячмень	1,7	0,6	0,3
Овес	1,4	0,77	0,48
Просо	2,1	0,45	0,60
Рожь	1,1	0,56	0,72

## Окончание приложения 5

Горох	0,65	0,31	0,50
Кукуруза	1,2	0,66	0,45
Чумиза	0,9	0,32	0,38
Сорго	1,4	0,73	0,46
Рис	1,9	0,7	0,3
Соя	1,7	0,65	0,6
Бобы кормовые	0,7	0,36	0,48
Люпин кормовой	2,6	0,6	0,6
Мука костная	—	9,2	0,5
Мука кровяная	—	3,25	0,1
Мука мясная	—	0,95	0,18
Молоко	—	0,04	0,03
Шрот льняной	1,8	0,43	—
Жмых льняной	2,0	6,9	—
Шрот льняной	2,3	6,9	—
Жмых арахисовый	1,5	8,4	—
Шрот арахисовый	1,7	2,3	—
Шрот кокосовый	1,4	1,7	—
Шрот рапсовый	2,5	1,87	—
Жмых рапсовый	2,4	0,63	—
Шрот кунжутный	—	1,87	—
Жмых кунжутный	—	0,86	—
Корма травяные	6,7	0,47	0,45
Шрот подсолнечный	2,3	0,17	—
Жмых подсолнечный	1,8	1,6	—
Шрот соевый	1,3	0,63	—
Шрот хлопковый	2,1	1,36	—
Жмых хлопковый	2,0	5,8	—

## Приложение 6

## Список стандартов по методам определения минеральных элементов в кормах

ГОСТ ISO 6491-2016	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение содержания фосфора спектрометрическим методом
ГОСТ Р 56375-2015	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение массовой доли хлорид-, сульфат-, нитрат- и фосфат-ионов методом капиллярного электрофореза
ГОСТ 30502-97	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Атомно-абсорбционный метод определения содержания магния

Продолжение приложения 6

ГОСТ 30692-2000	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Атомно-абсорбционный метод определения содержания меди, свинца, цинка и кадмия
ГОСТ Р 54639-2011	Продукты пищевые и корма для животных. Определение ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии на основе эффекта Змеемана
ГОСТ Р 53351-2009	Средства лекарственные для ветеринарного применения, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли селена методом атомно-абсорбционной спектрометрии
ГОСТ Р 56372-2015	Комбикорма, концентраты и премиксы. Определение массовой доли железа, марганца, цинка, кобальта, меди, молибдена и селена методом атомно-абсорбционной спектрометрии
ГОСТ Р ИСО 27085-012	Корма для животных. Определение содержания кальция, натрия, фосфора, магния, калия, железа, цинка, меди, марганца, кобальта, молибдена, мышьяка, свинца и кадмия методом ИСП-АЭС
ГОСТ 34141-2017	Продукты пищевые, корма, продовольственное сырье. Определение мышьяка, кадмия, ртути и свинца методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой
ГОСТ Р 53100-2008	Средства лекарственные для ветеринарного применения, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли кадмия и свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии
ГОСТ 27995-88	Корма растительные. Методы определения меди
ГОСТ 27997-88	Корма растительные. Методы определения марганца
ГОСТ 26573.2-2014	Премиксы. Методы определения марганца, меди, железа, цинка, кобальта
ГОСТ 13496.1-98	Комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания натрия и хлорида натрия
ГОСТ Р 55449-2013	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определения содержания селена флуориметрическим методом
ГОСТ 32343-2013	Корма, комбикорма. Определения содержания кальция, меди, железа, магния, марганца, калия, натрия и цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии
ГОСТ 25570-85	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения кальция
ГОСТ 31650-2012	Средства лекарственные для животных, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии
ГОСТ ISO 6495-1-2017	Корма для животных. Определение содержания водорастворимых хлоридов. Часть 1. Титриметрический метод
ГОСТ 30504-97	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение массовой доли хрома методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии

## Окончание приложения 6

ГОСТ Р 53352-2009	Средства лекарственные для ветеринарного применения, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии
ГОСТ Р 53101-2008	Средства лекарственные для ветеринарного применения, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли мышьяка методом атомно-абсорбционной спектроскопии
ГОСТ 32904-2014	Корма, комбикорма. Определение содержания кальция титриметрическим методом
ГОСТ 32250-2013	Корма, комбикорма. Метод определения содержания калия и натрия с применением пламенно-эмиссионной спектроскопии
ГОСТ Р 56374-2015	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Определение массовой доли катионов аммония, калия, натрия, магния и кальция методом капиллярного электрофореза
ГОСТ 30692-2000	Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Атомно-абсорбционный метод определения содержания меди, свинца, цинка и кадмия
ГОСТ Р ИСО 27085-2012	Корма для животных. Определение содержания кальция, натрия, фосфора, магния, калия, железа, цинка, меди, марганца, кобальта, молибдена, мышьяка, свинца и кадмия методом ИСП-АЭС
ГОСТ 33445-2015	Средства лекарственные для ветеринарного применения, корма, кормовые добавки. Определение массовой доли кобальта методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии
ГОСТ 28902-91	Корма для животных. Спектрофотометрический метод определения общего содержания фосфора
ГОСТ 28901-91	Корма для животных. Определение содержания кальция методом атомно-абсорбционной спектроскопии
ГОСТ 27996-91	Корма растительные. Методы определения цинка
ГОСТ 27998-91	Корма растительные. Методы определения железа
ГОСТ 28458-90	Корма растительные. Методы определения йода

## Приложение 7

## Зависимость массы и объема воды от температуры

Температура, °С	Масса 1 см <sup>3</sup> воды, г	Объем, занимаемый 1 г воды, см <sup>3</sup>	Температура, °С	Масса 1 см <sup>3</sup> воды, г	Объем, занимаемый 1 г воды, см <sup>3</sup>
10	0,9987	1,0013	18	0,9976	1,0024
11	0,9986	1,0014	19	0,9974	1,0026
12	0,9984	1,0015	20	0,9972	1,0028
13	0,9983	1,0017	21	0,9970	1,0030
14	0,9982	1,0018	22	0,9967	1,0033
15	0,9981	1,0019	23	0,9965	1,0035
16	0,9979	1,0021	24	0,9963	1,0037
17	0,9977	1,0023	25	0,9960	1,0040

Приложение 8

Атомная масса некоторых элементов (при  $0 = 16,0000$ )

Название элементов	Порядковый номер	Символическое обозначение	Атомная масса
Азот	7	N	14,008
Алюминий	13	Al	26,98
Барий	56	Ba	137,36
Бор	5	B	10,82
Водород	1	H	1,0080
Железо	26	Fe	55,85
Йод	53	J	126,91
Калий	19	K	39,100
Кальций	20	Ca	40,08
Кислород	8	O	16,0000
Кобальт	27	Co	58,94
Кремний	14	Si	28,09
Магний	12	Mg	24,32
Марганец	25	Mn	54,93
Медь	29	Cu	63,54
Мышьяк	33	As	74,91
Молибден	42	Mo	95,95
Натрий	11	Na	22,997
Олово	50	Sn	118,70
Ртуть	80	Hg	200,61
Свинец	82	Pb	207,21
Селен	34	Se	78,96
Сера	16	S	32,066
Серебро	47	Ag	107,880
Углерод	6	C	12,010
Фосфор	15	P	30,975
Фтор	9	F	19,00
Хлор	17	Cl	35,457
Хром	24	Cr	52,01
Цинк	30	Zn	65,38

Количество исходных веществ для приготовления 1 дм<sup>3</sup> титрованных растворов разной нормальности

Исходное вещество	Молекулярная масса	Грамм-эквивалент	Растворы							
			1N	0,5N	0,2N	0,1N	0,05N	0,02N	0,01N	
Соляная кислота (плотностью 1,19 г/см <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	36,46	36,46	82,3	41,1	16,4	8,2	4,1	1,64	0,82	
Серная кислота (плотностью 1,84 г/см <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	98,08	49,04	28	14	5,6	2,8	1,4	0,56	0,28	
Азотная кислота (плотностью 1,40 г/см <sup>3</sup> ), см <sup>3</sup>	63,02	63,02	64,0	32,0	12,8	6,4	3,2	1,28	0,64	
Щавелевая кислота, г	126,07	63,4	63,0	31,5	12,6	6,3	3,15	1,26	0,63	
Азотнокислое серебро, г	169,89	169,89	169,89	84,94	33,98	16,99	8,49	3,398	1,699	
Едкий натрий, г	40,00	40,00	40,00	20,00	8,00	4,00	2,00	0,80	0,40	
Едкий калий, г	54,11	56,11	56,11	28,06	11,20	5,60	2,80	1,12	0,56	
Гидрат окиси бария, г	315,50	157,75	157,75	78,88	31,54	15,77	7,88	3,15	1,58	
Сернокислое железо, г	278,01	278,01	278,01	139,00	55,60	27,80	13,90	5,56	2,73	
Йод, г	253,86	126,93	126,93	63,47	25,39	12,69	6,35	2,54	1,27	
Хлористый калий, г	74,56	74,56	74,56	37,28	14,91	7,46	3,73	1,49	0,75	
Хлористый натрий, г	58,45	58,45	58,45	29,23	11,69	5,84	2,92	1,17	0,58	
Йодноватисто-кислый калий, г	214,04	35,67	35,67	17,84	7,13	3,57	1,78	0,71	0,36	
Двухромовокислый калий, г	294,23	49,04	49,04	24,52	9,81	4,90	2,45	0,98	0,49	
Марганцовокислый калий (в водной среде), г	158,03	31,61	31,61	15,80	6,36	3,16	1,58	0,63	0,32	
Соль Мора, г	392,16	362,16	362,16	181,08	78,40	39,20	10,60	7,84	3,92	

Приложение 10

Количество исходных веществ для приготовления процентных растворов кислот и аммиака (в см<sup>3</sup> на 1 дм<sup>3</sup> процентного раствора)

Исходное вещество	Плотность исходного вещества при 15 °С, г/см <sup>3</sup>	Весовой процент исходного вещества	25 %	20 %	10 %	5 %	2 %	1 %
HCl	1,19	37,23	634,8	496,8	236,4	115,2	45,5	22,6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,84	95,6	167,7	129,9	60,6	29,3	11,5	5,6
HNO <sub>3</sub>	1,40	65,6	313,0	243,6	115,0	56,0	22,0	10,8
CH <sub>3</sub> COOH	1,05	99,5	247,8	196,7	97,1	48,2	19,2	9,0
NH <sub>4</sub> OH	0,91	25,0	1000,0	814,0	422,0	215,4	87,2	43,7

Приложение 11

Концентрация наиболее употребительных растворов кислот и аммиака

Наименование	Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	Весовой, %	Нормальность раствора
Аммиак концентрированный	0,907	25,0	13,4
разбавленный	0,957	10,0	6,0
разбавленный	0,977	5,0	3,0
Азотная кислота концентрированная	1,400	67,0	15,0
разбавленная	1,115	20,0	3,5
разбавленная	1,054	10,0	1,7
Серная кислота концентрированная	1,834	95,0	36,0
разбавленная	1,178	25,0	6,0
разбавленная	1,032	5,0	1,2
Соляная кислота концентрированная	1,184	37,0	12,0
разбавленная	1,098	20,0	6,0
разбавленная	1,047	10,0	3,0
Уксусная кислота ледяная	1,050	100,0	17,5
разбавленная	1,013	10,0	1,7
разбавленная	1,005	5,0	0,9
Фосфорная кислота концентрированная	1,700	85,0	14,7
Фтористоводородная кислота концентрированная	1,146	46,6	26,3
Хлорная кислота (при 15 °С)	1,540	80,0	9,2



Плотность и концентрация водных растворов этилового спирта  
при 20 °С

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН	
	объемный %	весовой %		объемный %	весовой %
0,9982	0	0	0,9302	50	42,3
0,9967	1	0,82	0,9282	51	43,4
0,9953	2	1,58	0,9262	52	44,3
0,9938	3	2,41	0,9241	53	45,3
0,9924	4	3,20	0,9221	54	46,2
0,9910	5	4,02	0,9200	55	47,2
0,9897	6	4,81	0,9179	56	48,1
0,9884	7	5,62	0,9157	57	49,1
0,9872	8	6,39	0,9136	58	50,1
0,9859	9	7,25	0,9114	59	51,1
0,9847	10	8,05	0,9092	60	52,1
0,9835	11	8,87	0,9069	61	53,1
0,9824	12	9,63	0,9046	62	54,1
0,9812	13	10,5	0,9023	63	55,1
0,9801	14	11,3	0,9000	64	56,1
0,9790	15	12,1	0,8976	65	57,2
0,9779	16	12,9	0,8952	66	58,2
0,9768	17	13,7	0,8929	67	59,2
0,9757	18	14,6	0,8940	68	60,3
0,9746	19	15,4	0,8880	69	61,3
0,9736	20	16,2	0,8855	70	62,4
0,9725	21	17,1	0,8830	71	63,5
0,9714	22	17,9	0,8805	72	64,5
0,9703	23	18,7	0,8779	73	65,6
0,9692	24	19,6	0,8754	74	66,7
0,9681	25	20,4	0,8729	75	67,8
0,9670	26	21,2	0,8701	76	69,0
0,9658	27	22,1	0,8675	77	70,0
0,9647	28	22,9	0,8648	78	71,2
0,9635	29	23,7	0,8621	79	72,3
0,9622	30	24,6	0,8593	80	73,5
0,9610	31	25,5	0,8565	81	74,6
0,9597	32	26,3	0,8537	82	75,8
0,9584	33	27,2	0,8508	83	77,0
0,9570	34	28,1	0,8479	84	78,2
0,9556	35	28,9	0,8449	85	79,4
0,9542	36	29,8	0,8419	86	80,6
0,9527	37	30,7	0,8388	87	81,9
0,9512	38	31,5	0,8357	88	83,1
0,9496	39	32,4	0,8325	89	84,4

## Окончание приложения 12

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	
	объемный %	весовой %		объемный %	весовой %
0,9480	40	33,3	0,8293	90	85,6
0,9464	41	34,2	0,8259	91	87,0
0,9447	42	35,1	0,8225	92	88,3
0,9431	43	36,0	0,8189	93	89,6
0,9413	44	36,9	0,8153	94	91,0
0,9395	45	37,8	0,8114	95	92,4
0,9377	46	38,7	0,8075	96	93,8
0,9359	47	39,6	0,8033	97	95,3
0,9340	48	40,1	0,7989	98	96,8
0,9321	49	41,5	0,7943	99	98,4
			0,7893	100	100,0

## Приложение 13

## Плотность и процентное содержание уксусной кислоты при 15 °С

Плотность, г/см <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> COOH, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> COOH, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> COOH, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	CH <sub>3</sub> COOH, %
1,0000	1	1,0363	26	1,0623	51	1,0747	76
1,0020	2	1,0375	27	1,0636	52	1,0748	77
1,0037	3	1,0388	28	1,0638	53	1,0748	78
1,0052	4	1,0400	29	1,0646	54	1,0748	79
1,0070	5	1,0412	30	1,0653	55	1,0748	80
1,0083	6	1,0424	31	1,0660	56	1,0747	81
1,0098	7	1,0436	32	1,0666	57	1,0746	82
1,0113	8	1,0447	33	1,0673	58	1,0744	83
1,0127	9	1,0459	34	1,0679	59	1,0742	84
1,0140	10	1,0470	35	1,0685	60	1,0739	85
1,0157	11	1,0481	36	1,0691	61	1,0736	86
1,0171	12	1,0492	37	1,0697	62	1,0731	87
1,0185	13	1,0502	38	1,0702	63	1,0726	88
1,0200	14	1,0513	39	1,0707	64	1,0720	89
1,0214	15	1,0523	40	1,0712	65	1,0713	90
1,0228	16	1,0533	41	1,0717	66	1,0705	91
1,0242	17	1,0543	42	1,0721	67	1,0696	92
1,0256	18	1,0552	43	1,0725	68	1,0686	93
1,0270	19	1,0562	44	1,0729	69	1,0674	94
1,0280	20	1,0571	45	1,0733	70	1,0660	95

## Окончание приложения 13

1,0298	21	1,0580	46	1,0737	71	1,0644	96
1,0311	22	1,0589	47	1,0740	72	1,0625	97
1,0324	23	1,0598	48	1,0742	73	1,0604	98
1,0337	24	1,0607	49	1,0744	74	1,0580	99
1,0350	25	1,0615	50	1,0746	75	1,0553	100

*Примечание:* Плотность уксусной кислоты в пределах 1,0553–1,0748 соответствует двум растворам с различным процентным содержанием  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Пользоваться таблицей в этом случае можно лишь при условии проведения пробы на разбавление: если плотность уксусной кислоты при разбавлении водой увеличивается — содержание  $\text{CH}_3\text{COOH}$  больше 77 %; если плотность уменьшается — содержание  $\text{CH}_3\text{COOH}$  меньше 77 %.

## Приложение 14

Плотность и содержание  $\text{H}_2\text{SO}_4$  водных растворов серной кислоты при 15 °С

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание $\text{H}_2\text{SO}_4$ , г	
	в 100 г раствора	в 1000 см <sup>3</sup> раствора		в 100 г раствора	в 1000 см <sup>3</sup> раствора		в 100 г раствора	в 1000 см <sup>3</sup> раствора
1,310	40,35	529	1,530	62,53	957	1,750	81,56	1427
1,320	41,50	548	1,540	53,43	977	1,760	82,44	1451
1,330	42,66	567	1,550	64,26	996	1,770	83,51	1478
1,340	43,74	586	1,560	65,20	1017	1,780	84,50	1504
1,350	44,82	605	1,570	66,09	1038	1,790	85,70	1534
1,360	45,88	624	1,580	66,95	1058	1,800	86,92	1564
1,370	46,94	643	1,590	67,83	1078	1,805	87,60	1581
1,380	48,00	662	1,600	68,70	1099	1,810	88,30	1598
1,390	49,06	682	1,610	69,56	1120	1,815	89,16	1618
1,400	50,11	702	1,620	70,42	1141	1,820	90,05	1639
1,410	51,15	721	1,630	71,27	1162	1,822	90,40	1647
1,420	52,15	740	1,640	72,12	1182	1,824	90,80	1656
1,430	53,11	759	1,650	72,96	1204	1,826	91,25	1666
1,440	54,07	779	1,660	73,81	1225	1,828	91,70	1676
1,450	55,03	798	1,670	74,66	1246	1,830	92,10	1685
1,460	55,97	817	1,680	75,50	1268	1,832	92,70	1698
1,470	56,90	837	1,690	76,38	1289	1,834	93,25	1710
1,480	57,83	856	1,700	77,17	1312	1,836	93,80	1722
1,490	58,74	876	1,710	78,04	1334	1,838	94,60	1739
1,500	59,70	896	1,720	78,92	1357	1,840	95,60	1759
1,510	60,65	916	1,730	79,80	1381			
1,520	61,59	936	1,740	80,68	1404			

Плотность и содержание  $\text{HNO}_3$  водных растворов  
азотной кислоты при 15 °С

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание $\text{HNO}_3$ , г		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание $\text{HNO}_3$ , г		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание $\text{HNO}_3$ , г	
	в 100 г раствора	в 1000 см <sup>3</sup> раствора		в 100 г раствора	в 1000 см <sup>3</sup> раствора		в 100 г раствора	в 1000 см <sup>3</sup> раствора
1,000	0,10	1	1,140	23,81	266	1,280	44,41	568
1,005	1,00	10	1,145	24,08	276	1,285	45,18	581
1,010	1,90	19	1,150	24,84	286	1,290	45,95	593
1,015	2,80	28	1,155	25,60	296	1,295	46,72	605
1,020	3,70	38	1,160	26,36	306	1,300	47,49	617
1,025	4,60	47	1,165	27,12	316	1,305	48,26	630
1,030	5,50	57	1,170	27,88	326	1,310	49,07	643
1,035	6,38	66	1,175	28,63	336	1,315	49,89	656
1,040	7,26	75	1,180	29,38	347	1,320	50,71	669
1,045	8,13	85	1,185	30,13	357	1,325	51,53	683
1,050	8,99	94	1,190	30,99	367	1,330	52,37	697
1,055	9,84	104	1,195	31,62	378	1,333	52,80	704
1,060	10,68	113	1,200	32,36	388	1,335	53,22	710
1,065	11,51	123	1,205	33,09	399	1,340	54,07	725
1,070	12,33	132	1,210	33,82	409	1,345	54,93	739
1,075	13,15	141	1,215	34,55	420	1,350	55,79	753
1,080	13,95	151	1,220	35,28	430	1,355	56,66	768
1,085	14,74	160	1,225	36,03	441	1,360	57,57	783
1,090	15,53	169	1,230	36,78	452	1,365	58,48	798
1,095	16,32	179	1,235	37,53	463	1,370	59,39	814
1,100	17,11	188	1,240	38,29	475	1,375	60,30	829
1,105	17,89	198	1,245	39,05	486	1,380	61,27	846
1,110	18,67	207	1,250	39,82	498	1,383	61,92	857
1,115	19,45	217	1,255	40,58	509	1,385	62,24	862
1,120	20,23	227	1,260	41,34	521	1,390	63,23	879
1,125	21,00	236	1,265	42,10	533	1,395	64,25	896
1,130	21,77	246	1,270	42,87	544	1,400	65,30	914
1,135	22,54	256	1,275	43,64	556	—	—	—

Приложение 16

Плотность и содержание HCl водных растворов  
соляной кислоты при 15 °С

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание HCl, г		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание HCl, г		Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание HCl, г	
	в 100 г раствора	в 1000 см <sup>3</sup> раствора		в 100 г раствора	в 1000 см <sup>3</sup> раствора		в 100 г раствора	в 1000 см <sup>3</sup> раствора
1,000	0,16	1,6	1,075	15,16	163	1,145	28,61	328
1,005	1,15	12	1,080	16,15	174	1,150	29,57	340
1,010	2,14	22	1,085	17,13	186	1,152	29,95	345
1,015	3,12	32	1,090	18,11	197	1,155	30,55	353
1,020	4,13	42	1,095	19,06	209	1,160	31,52	366
1,025	5,15	53	1,100	20,01	220	1,163	32,10	373
1,030	6,15	63	1,105	20,97	232	1,165	32,49	379
1,035	7,15	74	1,110	21,92	243	1,170	33,46	391
1,040	8,16	85	1,115	22,86	255	1,171	33,65	394
1,045	9,16	96	1,120	23,82	267	1,175	34,42	404
1,050	10,17	107	1,125	24,78	279	1,180	35,39	418
1,055	11,18	118	1,130	25,75	291	1,185	36,31	430
1,060	12,19	129	1,135	26,70	302	1,190	37,23	443
1,065	13,19	150	1,140	27,66	315	1,195	38,16	456
1,070	14,17	152	1,1425	28,14	321	1,200	39,11	469

Приложение 17

Индикаторы (в порядке изменения pH от 0 до 14)\*

Индикаторы	Концентрация, %	Растворитель	Изменение окраски в интервале pH	Окраска кислотной и щелочной формы индикатора
Метилловый фиолетовый (1-й переход)	0,1	вода	0–0,5	желтая – зеленая
Метилловый фиолетовый (2-й переход)	0,1	вода	1,0–1,5	зеленая – синяя
Крезоловый пурпурный (1-й переход)	0,05	а) спирт 20%-ный б) 5,3 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	0,5–2,5	красная – желтая
Тимоловый синий (1-й переход)	0,1	а) спирт 20%-ный б) 4,3 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	1,2–2,8	красная – желтая

## Продолжение приложения 17

Индикаторы	Концентрация, %	Растворитель	Изменение окраски в интервале pH	Окраска кислотной и щелочной формы индикатора
Крезоловый красный (1-й переход)	0,1	а) спирт 20%-ный б) 5,3 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	1,9–3,1	оранжевая – желтая
β-Динитрофенол	0,1	вода	2,4–4,0	бесцветная – желтая
α-Динитрофенол	насыщенная	вода	2,8–4,4	бесцветная – желтая
Метиловый желтый (п-Диметиламиноазобензол)	0,1	спирт 90%-ный	2,9–4,0	красная – желтая
Бромфеноловый синий****	0,01	а) спирт 20%-ный б) 5,3 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	3,0–4,6	желтая – синяя
Конго красный	0,1	вода	3,0–5,2	сине-фиолетовая – красная
Метиловый оранжевый	0,1	вода	3,1–4,4	красная – оранжево-желтая
Бромкрезоловый синий (бромкрезолгрюн)	0,1	а) спирт 20%-ный б) 5,3 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	3,8–5,4	желтая – синяя
γ-Динитрофенол	0,1	вода	4,0–5,4	бесцветная – желтая
Метиловый красный	0,1 и 0,2	спирт 60%-ный	4,4–6,2	красная – желтая
Лакмоид п-Нитрофенол	0,2 и 0,5 0,1	спирт вода	4,4–6,4 5,0–6,0	красная – синяя бесцветная – желтая
Хлорфеноловый красный	0,1	а) спирт 20%-ный б) 4,7 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	5,0–6,6	желтая – красная
Азолитмин (красящее вещество лакмуса)	0,1 и 1,0	вода	5,0–8,0	красная – синяя

## Продолжение приложения 17

Индикаторы	Концентрация, %	Растворитель	Изменение окраски в интервале рН	Окраска кислотной и щелочной формы индикатора
Бромкрезоловый пурпурный***	0,1	а) спирт 20%-ный б) 3,7 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	5,2–6,8	желтая – пурпурная
Бромфеноловый красный	0,05	а) спирт 20%-ный б) 3,7 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	5,4–7,0	желтая – красная
Бромтимоловый синий ***	0,05	а) спирт 20%-ный б) 3,7 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	6,0–7,6	желтая – синяя
Нейтральный красный	0,1	спирт 60%-ный	6,8–8,0	красная – янтарно-желтая
Феноловый красный***	0,1	а) спирт 20%-ный б) 5,7 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	6,8–8,0	желтая – красная
<i>m</i> -Нитрофенол	0,3	вода	6,8–8,4	бесцветная – желтая
Розоловая кислота	0,5	спирт 50%-ный	6,9–8,0	янтарно-желтая – пурпурная
Крезоловый красный*** (2-й переход)	0,1	а) спирт 20%-ный б) 5,3 см <sup>3</sup> 0,05 N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	7,2–8,8	янтарно-желтая – пурпурно-красная
$\alpha$ -Нафтолфталеин	1,0 и 0,1	спирт 50%-ный	7,3–8,7	желто-розовая – сине-зеленая
Крезоловый пурпурный (2-й переход)	0,5	а) спирт 20%-ный б) 5,2 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	7,6–9,2	желтая – пурпурная
Тимоловый синий (2-й переход)	0,1	а) спирт 20%-ный б) 4,3 см <sup>3</sup> 0,05N раствора NaOH + вода до 100 см <sup>3</sup> **	8,0–9,6	желтая – синяя
<i>o</i> -Крезолфталеин	0,2	спирт 90%-ный	8,2–9,8	бесцветная – красная

Индикаторы	Концентрация, %	Растворитель	Изменение окраски в интервале рН	Окраска кислотной и щелочной формы индикатора
Фенолфталеин	0,1 и 1,0	спирт 60%-ный	8,2–10,0	бесцветная – пурпурная
Тимолфталеин	0,1	спирт 90%-ный	9,3–10,5	бесцветная – синяя
Нильский синий В	0,1	вода	10,0–11,0	синяя – красная
Ализариновый красный (2-й переход)****	0,1	вода	10,0–12,0	фиолетовая – бледно-желтая
Нитрамин	0,1	спирт 60%-ный	10,8–13,0	бесцветная – буро-красная
Малахитовый зеленый (2-й переход)*****	—	вода	11,5–13,2	голубовато-зеленая – бесцветная
Индигокармин	0,25	спирт 50%-ный	11,6–14,0	синяя – желтая

\*\* Указанное количество индикатора тщательно растирают в агатовой ступке с соответствующим количеством 0,05N раствора NaOH и затем растворяют в воде, доводя объем раствора до 100 см<sup>3</sup>.

\*\*\* В продаже этот индикатор имеется также в виде воднорастворимого сульфопфталеинового.

\*\*\*\* Первый переход окраски ализаринового красного (из желтой в фиолетовую) соответствует интервалу рН = 3,7–5,2.

\*\*\*\*\* Первый переход окраски малахитового зеленого (из желтой в голубовато-зеленую) соответствует интервалу рН = 0,0–2,0.

## Приложение 18

Плотность водных растворов органических кислот (г/см<sup>3</sup>) при 20 °С

Массовая доля, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>				
	муравьиная кислота	уксусная кислота	трихлоруксусная кислота	молочная кислота	лимонная кислота
0,5	0,9994	0,9989	1,0008	0,9992	1,0002
1,0	1,0006	0,9996	1,0034	1,0002	1,0022
2,0	1,0029	1,0011	1,0083	1,0023	1,0063
3,0	1,0053	1,0025	1,0133	1,0043	1,0105
4,0	1,0077	1,00038	1,0182	1,0065	1,0147



Продолжение приложения 18

Массовая доля, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>				
	муравьиная кислота	уксусная кислота	трихлор- уксусная кислота	молочная кислота	лимонная кислота
5,0	1,0102	1,00052	1,0230	1,0086	1,0189
6,0	1,0126	1,0066	1,0279	1,0108	1,0232
7,0	1,0150	1,0080	1,0328	1,0131	1,0274
8,0	1,0175	1,0093	1,0378	1,0153	1,0316
9,0	1,0199	1,0107	1,0428	1,0176	1,0359
10,0	1,0224	1,0121	1,0479	1,0199	1,0402
12,0	1,0273	1,0147	1,0583	1,0246	1,0490
14,0	1,0322	1,0174	1,0692	1,0294	1,0580
16,0	1,0371	1,0200	1,0806	1,0342	1,0672
18,0	1,0419	1,0225	1,0921	1,0390	1,0764
20,0	1,0467	1,0250	1,1035	1,0439	1,0858
22,0		1,0275			1,0953
24,0		1,0299	1,1260	1,0536	1,1049
26,0		1,0323			1,1147
28,0	1,0654	1,0346	1,1485	1,0632	1,1246
30,0		1,0369			1,1346
32,0		1,0391	1,1713	1,0728	
34,0		1,0413			
36,0	1,0839	1,0434	1,1947	1,0822	
38,0		1,0454			
40,0		1,0474	1,2188	1,0915	
44,0	1,1015		1,2435	1,1008	
48,0			1,2682	1,1105	
52,0	1,1183			1,1201	
56,0				1,1297	
60,0	1,1364	1,0629		1,1392	
64,0				1,1486	
68,0	1,1544			1,1579	
72,0				1,1670	
76,0				1,1760	
80,0		1,0680		1,1848	
90,0		1,0644			
92,0		1,0629			
94,0		1,0606			
96,0		1,0578			
98,0		1,0538			
100,0		1,0477			

## Основные реактивы и материалы

Название реактива	Формула	Масса, г	
		молекулярная	нормальная
Азотная кислота	$\text{HNO}_3$	63,016	63,016
Аммиак	$\text{NH}_3$	17,032	17,032
Аммоний	$\text{NH}_4$	18,040	18,040
азотнокислый	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	80,048	80,048
лимоннокислый	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	261,236	—
молибденовокислый	$(\text{NH}_4)_6 \cdot \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235,954	—
роданистый	$\text{NH}_4\text{CNS}$	76,124	76,124
сернокислый	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,146	66,073
углекислый	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	114,106	57,053
уксуснокислый	$\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	77,084	77,084
фосфорнокислый:			
трехзамещенный	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	149,10	49,70
двухзамещенный	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	132,068	44,023
однозамещенный	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	115,036	38,345
Аммоний хлористый	$\text{NH}_4\text{Cl}$	53,497	53,497
щавелевокислый	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	142,116	71,058
Барий хлористый	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244,306	122,153
Бета-динитрофенол	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$	184,108	—
Бромтимол синий	$\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{SBr}_2$	624,392	—
Глицерин	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	92,094	—
Глюкоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	198,172	—
Дисульфифеноловая кислота	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{HSO}_3)_2$	254,240	—
Дихлорэтан	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	98,966	—
Железо-аммонийные квасцы	$\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	482,214	—
Железо сернокислое закисное	$\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	278,028	139,014
Железо сернокислое окисное	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	56200	93,666
Железо хлорное	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270,317	90,106
Калий азотнокислый	$\text{KNO}_3$	101,104	101,104
виннокислый	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{K}_2$	226,264	113,132
виннокислый кислый	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{HK}$	188,176	188,176
Калия гидроокись	$\text{KOH}$	56,104	56,104
Калий двуххромовокислый	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,212	49,035
Калий железистосинеродистый	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	422,390	105,597
железосинеродистый	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	329,246	109,748
йодистый	$\text{KJ}$	166,016	166,016
марганцевокислый	$\text{KMnO}_4$	158,026	31,605
Калия окись	$\text{K}_2\text{O}$	94,192	47,096
Калий-натрий кобальт-нитрит однозамещенный	$\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$	420,078	70,013

## Продолжение приложения 19

Название реактива	Формула	Масса, г	
		молекулярная	нормальная
Калий-натрий кобальтнитрит двузамещенный	$K_2NaCo(NO_2)_6$	436,177	72,696
Калий серноокислый	$K_2SO_4$	174,258	87,129
углекислый	$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ $K_2CO_3$	174,234 138,2	87,117 69,1
фосфорнокислый однозамещенный	$KH_2PO_4$	136,092	45,364
Калий фосфорнокислый двузамещенный	$K_2HPO_4$	174,18	58,06
Калий фосфорнокислый трехзамещенный	$K_3PO_4$	212,268	70,756
Калий хлористый	$KCl$	74,553	74,553
хлорнокислый	$KClO_4$	138,553	138,553
хромовокислый	$K_2CrO_4$	194,202	97,101
Калий-серебро кобальтнитрит однозамещенный	$KAg_2Co(NO_2)_6$	589,844	—
Калий-серебро кобальтнитрит двузамещенный	$K_2AgCo(NO_2)_6$	521,06	—
Кальций азотнокислый	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	236,16	118,08
Кальция гидроксид	$Ca(OH)_2$	74,096	37,048
окись	$CaO$	56,08	28,04
Кальций серноокислый	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172,178	86,089
углекислый	$CaCO_3$	100,09	50,045
фосфорнокислый однозамещенный	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	252,088	42,014
Кальций фосфорнокислый двузамещенный	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	172,10	57,366
Кальций фосфорнокислый трехзамещенный	$Ca_3(PO_4)_2$	310,20	51,70
Кальций хлористый	$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	219,09	109,545
Кальций щавелевокислый	$CaC_2O_4$	128,10	64,05
Кобальт хлористый	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	237,95	118,975
Конго красное	$C_{32}H_{23}O_6N_6S_2Na_3$	697,678	—
Крахмал	$(C_6H_{10}O_5)_n$	162,14	—
Кремнефтористоводородная кислота	$H_2SiF_6$	114,076	—
Лимонная кислота	$C_3H_4(OH)(COOH)_3H_2O$	210,140	70,046
Магния окись	$MgO$	40,32	20,16
Магний пиррофосфат	$Mg_2P_2O_7$	222,60	—
серноокислый	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246,498	123,249
хлористый	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	203,33	101,665

## Продолжение приложения 19

Название реактива	Формула	Масса, г	
		молекулярная	нормальная
Марганец сернокислый	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	277,108	138,554
Меди гидрат окиси	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	97,556	48,778
закись	$\text{Cu}_2\text{O}$	143,08	71,54
окись	$\text{CuO}$	79,54	39,77
Медь сернокислая	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,686	124,843
хлорная	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170,486	85,243
Метил оранжевый	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_3\text{SNa}$	327,339	—
красный	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$	269,294	—
Метиловый спирт	$\text{CH}_3\text{OH}$	32,042	—
Мочевина	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,058	—
Мрамор	$\text{CaCO}_3$ и примеси	—	—
Натрий азотисто-кислый	$\text{NaNO}_2$	69,005	69,005
азотно-кислый	$\text{NaNO}_3$	85,005	85,005
виннокислый кислый	$\text{NaHC}_6\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	190,093	190,093
Натрия гидроксид	$\text{NaOH}$	40,005	40,005
Натрий-серебро кобальтнитрит однозамещенный	$\text{NaAg}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$	573,745	—
Натрий серебро кобальтнитрит двузамещенный	$\text{Na}_2\text{AgCo}(\text{NO}_2)_6$	488,862	—
Натрий серноватисто-кислый	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,206	248,206
Натрий сернокислый	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	322,220	161,110
углекислый	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286,164	143,82
углекислый кислый	$\text{NaHCO}_3$	84,015	84,015
Натрий фосфорно-кислый однозамещенный	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	138,009	46,003
двузамещенный	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	358,174	119,391
трехзамещенный	$\text{NaPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	380,163	126,721
Натрий фтористый	$\text{NaF}$	41,997	41,997
хлористый	$\text{NaCl}$	58,454	58,454
хлорно-кислый	$\text{NaClO}_4$	122,454	122,454
уксусно-кислый	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	136,089	136,089
щавелево-кислый	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	134,014	67,007
Несслера реактив	$\text{K}_2(\text{HgJ}_4)$	786,482	—
Олово хлористое	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	225,646	112,823
Парафин	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	—	—
Пикриновая кислота	$\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{OH}(\text{NO}_2)_3$	229,05	—
Ртутно-амидная соль серной кислоты	$(\text{NH}_2\text{Hg})_2\text{SO}_4$	529,334	—
Каломель (ртуть однохлористая)	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	472,12	—
Сегнетова соль (винно-кислый калий, натрий)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	282,229	—

## Окончание приложения 19

Название реактива	Формула	Масса, г	
		молекулярная	нормальная
Серебро азотнокислое	$\text{AgNO}_3$	169,888	169,888
сернокислое	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	311,826	155,913
хлористое	$\text{AgCl}$	143,337	143,337
Свинца гидроксид	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	241,226	120,613
окись	$\text{PbO}$	223,21	111,605
Свинец уксуснокислый	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	379,346	189,673
Серная кислота	$\text{H}_2\text{SO}_4$	98,082	49,041
Соляная кислота	$\text{HCl}$	36,465	36,465
Спирт этиловый	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,068	—
Тимол синий	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{S}$	466,576	—
Тимолфталейн	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_{24}$	741,23	—
Толуол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	92,134	—
Уксусная кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}$	60,052	60,052
Феллинга раствор	$\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa}$	—	—
Фенол (карболовая кислота)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94,108	—
Фенолфталейн	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	318,312	—
Формалин	$\text{H} \cdot \text{CHO}$	30,026	—
Фосфорный ангидрид	$\text{P}_2\text{O}_5$	141,96	23,66
Фосфорная кислота	$\text{H}_3\text{PO}_4$	98,004	32,668
Фуксин кислый (фуксинсернистая кислота)	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_6\text{Na}_3$	561,557	—
Фталевая кислота	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	166,05	—
Фтористоводородная кислота	$\text{HF}$	20,01	—
Хингидрон	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	218,20	—
Хлорная кислота	$\text{HClO}_4$	100,465	100,465
Цинк сернокислый	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	287,558	143,779
Щавелевая кислота	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	126,068	63,034
Эфир серный	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	74,12	—
Яблочная кислота	$\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$	134,088	67,044
Янтарная кислота	$\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{COOH}$	118,088	59,044

## Приложение 20

## Температура по цветам каления

Цвет	Температура, °С	Цвет	Температура, °С
Начало темно-красного	525	Темно-оранжевый	1100
Темно-красный	700	Светло-оранжевый	1200
Начало вишневого	800	Белый	1300
Вишневый	900	Ярко-белый	1400
Светло-вишневый	1000	Ослепительно белый	1500

Приложение 21

Охлаждающие смеси из снега и солей

Соль	Соли (г) на 100 г снега	Температура, °С	Соли	Соли (г) на 100 г снега	Температура, °С
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	41,0	-19	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	62	-19
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	67,5	-11	NaCl	33	-21
KCl	30,0	-11	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	82	-22
$\text{NH}_4\text{Cl}$	25,0	-16		125	-40
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	45,0	-17		143	-55
$\text{NaNO}_3$	59,0	-19			

Приложение 22

Переводные коэффициенты

Имеется	Ищут	Коэффициент	Имеется	Ищут	Коэффициент
Азот			Кальций		
N	$\text{NO}_3$	4,427	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaCO}_3$	0,6850
	$\text{NH}_3$	1,216		CaO	0,3838
$\text{NO}_3$	N	0,226	$\text{CO}_2$	Ca	0,911
$\text{NH}_3$	N	0,8225		CaO	1,2743
$\text{NH}_4$	N	0,776		CaO <sub>3</sub>	2,2743
	$\text{NO}_3$	3,437	Магний		
Гипс	$\text{NH}_3$	0,944	MgO	$\text{MgCO}_3$	2,0913
		BaSO <sub>4</sub>			$\text{MgSO}_4$
$\text{CaSO}_4$	$\text{CaSO}_4$	0,583		Mg	0,603
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,737	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Mg	0,218
Железо				MgO	0,362
Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,430		MgCO <sub>3</sub>	0,757
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Fe	0,699	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCO}_3$	0,3436
Калий			Mg	MgO	1,658
K	$\text{K}_2\text{O}$	1,204	Натрий		
	KCl	1,90	Na	NaCl	2,541
	$\text{K}_2\text{SO}_4$	2,228	NaCl	Na	0,3934
$\text{K}_2\text{O}$	K	0,8301		$\text{Na}_2\text{O}$	0,5303
$\text{KClO}_4$	K	0,2822		$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,907
	$\text{K}_2\text{O}$	0,340	NaHCO <sub>3</sub>	1,437	
$\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$	K	0,1722	Cl	NaCl	1,649
KCl	K	0,5244	Сера		
	$\text{K}_2\text{O}$	0,6317	$\text{BaSO}_4$	S	0,1373
Кальций				SO <sub>4</sub>	0,4115
CaO	Ca	0,715	Фосфор		
	$\text{CaCO}_3$	1,785	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P	0,2783
	$\text{CaSO}_4$	2,428		PO <sub>4</sub>	0,8534
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,070		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6377
$\text{CaCO}_3$	Ca	0,400	P	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,288
	CaO	0,5603	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P	0,437

Пределы обнаружения элементов спектрально-аналитическим методом  
(мкг/л) по каталогу «Perkin Elmer, 2014»

Элемент	ААС	АСС с генерацией гидридов и Hg	ЭТАСС	ИСП-ОЭС	ИСП-МС
Ag	1,5	0,03	0,005	0,6	0,002
Al	45		0,1	1	0,005 <sup>a</sup>
As	150		0,05	1	0,006 <sup>b</sup>
Au	9		0,15	1	0,0009
B	1000	0,03	20	1	0,003 <sup>B</sup>
Ba	15		0,35	0,03	0,00002 <sup>Г</sup>
Be	1,5		0,008	0,09	0,003
Bi	30		0,05	1	0,0006
Br	—	—	—	—	0,2
C	—		—	—	0,8 <sup>Д</sup>
Ca	1,5		0,01	0,05	0,0002 <sup>Г</sup>
Cd	0,8		—	—	0,00009 <sup>Г</sup>
Ce		—	—	1,5	0,0002
Cl			—	—	12
Co	9		0,15	0,2	0,0009
Cr	3		0,004	0,2	0,0002 <sup>Г</sup>
Cs	1,5	—	—	—	0,0003
Cu	1,5		0,014	0,4	0,0002 <sup>B</sup>
Dy	50		—	0,5	0,0001 <sup>e</sup>
Er	60		—	0,5	0,0001
Eu	30	—	—	0,2	0,00009
F			—	—	372
Fe	5		0,06	0,1	0,0003 <sup>Г</sup>
Ga	75		—	1,5	0,0002
Gd	1800	—	—	0,9	0,0008 <sup>Ж</sup>
Ge	300		—	1	0,001 <sup>З</sup>
Hf	300		—	0,5	0,0008
Hg	300		0,009	0,6	1
Ho	60	—	—	0,4	0,00006
I	—		—	—	0,002
In	30		—	1	0,0007
Ir	900		3	1	0,001
K	3	—	0,005	1	0,0002 <sup>Г</sup>
La	3000		—	0,4	0,0009
Li	0,8		0,06	0,3	0,001 <sup>B</sup>
Lu	1000		—	0,1	0,00005
Mg	0,15	—	0,004	0,4	0,0003 <sup>B</sup>
Mn	1,5		0,005	0,1	0,00007 <sup>Г</sup>

## Окончание приложения 23

Элемент	ААС	АСС с генерацией гидридов и Hg	ЭТАСС	ИСП-ОЭС	ИСП-МС
Mo	45		0,03	0,5	0,001
Na	0,3	—	0,005	0,5	0,0003 <sup>B</sup>
Nb	1500		—	1	0,0006
Nd	1500		—	2	0,0004
Ni	6		0,07	0,5	0,0004 <sup>B</sup>
Os	—	—	—	6	—
P	75000		130	4	0,1 <sup>a</sup>
Pb	15		0,05	1	0,00004 <sup>Г</sup>
Pd	30		0,09	2	0,0005
Pr	7500	—		2	0,00009
Pt	60		2	1	0,002
Rb	3		0,03	5	0,0004
Re	750		—	0,5	0,0003
Rh	6	—	—	5	0,0002
Ru	100		1	1	0,0002
S	—		—	10	28 <sup>k</sup>
Sb	45	0,15	0,05	2	0,0009
Sc	30	—	—	0,1	0,004
Se	100	0,03	0,05	2	0,0007 <sup>б</sup>
Si	90	—	1	10	0,03 <sup>a</sup>
Sm	3000		—	2	0,0002
Sn	150	—	0,1	2	0,0005 <sup>a</sup>
Sr	3		0,025	0,05	0,00002 <sup>Г</sup>
Ta	1500		—	1	0,0005
Tb	900	—	—	2	0,00004
Te	30	0,03	0,1	2	0,0008 <sup>л</sup>
Th	—	—	—	2	0,0004
Ti	75	—	0,35	0,4	0,003 <sup>м</sup>
Tl	15		0,1	2	0,0002
Tm	15	—	—	0,6	0,00006
U	15000		—	10	0,0001
V	60		0,1	0,5	0,0005
W	1500		—	1	0,005
Y	75	—	—	0,2	0,0002
Yb	8		—	0,1	0,0002 <sup>н</sup>
Zn	1,5		0,02	0,2	0,0003 <sup>Г</sup>
Zr	450	—	—	0,5	0,0003



## ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеев А. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л. : Агропромиздат, 1987. 142 с.
2. Андреев Н. Г. [и др.]. Использование фосфора удобрений и почвы смесью многолетних трав // Агрехимия. 1978. № 7. С 11–14.
3. Балаева О. М. Повышение продуктивности орошаемых злаковых пастбищ путем рационального использования минеральных удобрений в Центральном районе нечерноземной зоны : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. М., 1986.
4. Бамберг К. К. Содержание микроэлементов в растениях и пути повышения эффективности микроэлементных удобрений // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине : сб. Рига, 1956.
5. Бёррис Р. Фиксация азота. М. : Мир, 1968.
6. Бергерсен Ф. Азотфиксация в корневых клубеньках бобовых // Симпозиумы IX Междунар. конгресса по микробиологии. М., 1966. С. 69–72.
7. Богдевич И. М. [и др.]. Влияние длительного применения минеральных удобрений на накопление цинка сельскохозяйственными культурами при различной насыщенности почв основаниями // Почвоведение и агрохимия. 1998. Вып. 30. С 156–166.
8. Венедиктов А. М. [и др.]. Кормление сельскохозяйственных животных : справочник. М. : Росагропромиздат, 1988.
9. Власюк П. А., Климовицкая З. М. Физиологическое значение марганца для роста и развития растений. М. : Колос, 1969. 160 с.
10. Гамаюрова В. С. Мышьяк в экологии и биологии. М. : Наука, 1993. 208 с.
11. Георгиевский В. И., Анненков Б. Н., Самохин В. Т. Минеральное питание животных. М. : Колос, 1979. 459 с.
12. Гигиенические нормативы ГН2.1.7.2517–09. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. М., 2009.
13. Годнев Т. Н., Лещина А. В. К вопросу о влиянии кобальта на урожайность и накопление хлорофилла у некоторых овощных культур // Вопросы физиологии растений и микробиологии. Минск : Изд. АН БССР, 1959. № 4.
14. Горбатов В. С., Обухов А. М. Динамика трансформации малорастворимых соединений цинка, свинца и кадмия в почвах. Почвоведение. 1989. № 6. С 129–133.
15. ГОСТ 27995-88. Корма растительные. Методы определения меди. Дата введения 01.01.1990 г.

16. ГОСТ 27996-88. Корма растительные. Методы определения цинка. Дата введения 01.01.1990 г.
17. ГОСТ 27997-88. Корма растительные. Методы определения марганца. Дата введения 01.01.1990 г.
18. ГОСТ 27998-88. Корма растительные. Методы определения железа. Дата введения 01.01.1990 г.
19. ГОСТ 28612-90. Метионин кормовой. Атомно-абсорбционный метод определения ртути. Дата введения 01.07.1991 г.
20. ГОСТ Р 26570-94 (ИСО № 6490). Корма, комбикорма. Комбикормовое сырье. Методы определения кальция. Дата введения 01.01.1994 г.
21. ГОСТ 30692-2000. Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Атомно-абсорбционный метод определения меди, свинца, цинка и кадмия. Принят 22.06.2000 г.
22. Дмитраков Л. М., Дмитракова Л. К. Транслакация свинца в растениях овса. *Агрехимия*. 2005. № 12.
23. Дмитроченко А. П. Потребность сельскохозяйственных животных в микроэлементах и ее определение // *Микроэлементы в животноводстве* : сб-к. М., 1962.
24. Драганов Н. Ф., Фисинин В. М., Калашников В. В., Ушаков А. С. Минеральное питание животных. М. : РГАУ–МСХА, 2012. 385 с.
25. Еськов Е. К., Еськова М. Д. Накопление свинца и кадмия различными органами растений в зависимости от их удаленности от автомагистрали. *Агрехимия*. 2013. №5. С. 81–85.
26. Заблуда Г. В. Влияние меди на образование и разрушение хлорофилла в растениях // *Тр. Института физиологии растений им. К. А. Тимирязева*. 1950. 7.1.
27. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва–растение. Новосибирск : Наука, 1991.
28. Кабата-Пендиас А. [и др.]. Микроэлементы в почвах и растениях. М. : Мир. 1989. 440 с.
29. Кальмер Р. О содержании кобальта в луговых растениях. М., 1969. 170 с.
30. Кальницкий Б. Д. Минеральные вещества в кормлении животных. Ленинград, 1985. С 45–50.
31. Кауричев И. С., Гречин И. П. Почвоведение : учебник для сельскохозяйственных вузов. М. : Колос, 1969. 542 с.
32. Ковальский В. В. Биологическая роль меди. М. : Наука, 1970. С. 113–114.
33. Клебанович Н. В. Известкование почв Белоруссии. Минск : БГУ, 2003.

34. Ковда В. А., Золотарева Б. Н., Скрипниченко И. И. О биологической реакции растений на тяжелые металлы в среде // Докл. АН СССР. 1979. Вып. 3. С. 766–769.
35. Кореньков А. Д., Чебан В. М. Влияние калийных удобрений на динамику форм калия в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве и урожай сельскохозяйственных культур // Бюл. ВИУА им. Д. Н. Прянишникова. 1979. № 43.
36. Кормовые ресурсы животноводства. Классификация, состав и питательность кормов. М. : ФГНУ «Росинформагротех», 2009. 404 с.
37. Косолапов В. М. Методы анализа кормов / И. Ф. Драганов, В. А. Чуйков [и др.]. М. : Угрешская типография, 2011. 219 с.
38. Кулаков В. А. Содержание органических и минеральных веществ в корме пастбищ разного ботанического состава в зависимости от системы удобрений // Адаптивное кормопроизводство. 2016. № 4.
39. Кулаковская Т. Н. Потребность растений в калии при известковании дерново-подзолистых почв. Минск, 1981. С. 124–125.
40. Кутузова А. А., Родионова А. В. Создание бобово-злаковых пастбищ на основе самовозобновляющихся видов клевера ползучего и мятлика лугового. Кормопроизводство. 2000. № 4.
41. Кутузова А. А., Привалова К. Н., Федорова Л. Д. Зависимость между содержанием в почве подвижного фосфора, урожаем травостоя бобово-злакового пастбища и эффективностью фосфорного удобрения // Химия в сельском хозяйстве. 1982. Т. XX. № 10. С. 18–23.
42. Лапшин С. А. Практикум по зоотехническому анализу кормов / С. А. Лапшин, В. И. Матяев, Л. И. Чавкина. Саранск : Изд-во Мордовского ун-та. 1991. 148 с.
43. Лютте У. Передвижение веществ в растениях. М. : Колос, 1984. 900 с.
44. Маслова И. Я. Диагностика и регуляция питания яровой пшеницы серой. Новосибирск : Наука, 1993. 124 с.
45. Мельничук Ю. П., Музалева Л. Д. Содержание некоторых микроэлементов у растений семейства бобовых и злаковых // Микроэлементы в сельском хозяйстве. Петрозаводск, 1963.
46. Милайшките Б. С. Влияние различных доз извести на поступление микроэлементов в сельскохозяйственные растения // Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. Ленинград, 1970.
47. Милайшките Б. С. Влияние известкования почвы на содержание микроэлементов в кормовых культурах // Тр. Литовского НИИ животноводства. Вильнюс, 1972. Том XI.

48. Моругина М. П., Чуйков В. А. Влияние азотных и фосфорных удобрений на содержание меди в злаковых пастбищных травах при различной обеспеченности почв подвижной медью // *Агрохимия*. 1973. № 6.
49. Моругина М. П., Чуйков В. А., Мельничук В. П., Попова Л. Д. Известкование кислых дерново-подзолистых суглинистых почв и содержание микроэлементов в корме бобово-злакового пастбища. *Агрохимия*. 1974. № 4.
50. Мышьяк. Загрязнение окружающей среды мышьяком. [Ecologyside.ru>ecosids-287-9.html](http://Ecologyside.ru>ecosids-287-9.html).
51. Нортон Р., Миккелсен Р., Дженсен Т. Значение серы в питании растений. 2014.
52. Олль Ю. К. Минеральное питание животных в различных природно-хозяйственных условиях. Л. : Колос, 1967. 207 с.
53. Орлов Д. С. Химия почв Москвы. М. : Изд-во МГУ, 1992. 399 с.
54. Островская Л. К. Физиологическая роль меди и основа применения медных удобрений. Киев, 1961.
55. Островская Л. К., Яковенко М. Я. Поступление меди в растения на торфяных почвах и ее физиологическая роль // *Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине*. Рига, 1956.
56. Панин М. С. Закономерности содержания, распределения и варьирования микроэлементов меди и кобальта в почвах, растениях и водоисточниках. Семипалатинская обл. : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Алма-Ата, 1969.
57. Парибок Т. А. Взаимодействие цинка и фосфора в минеральном питании растений // *Агрохимия*. 1970. № 2.
58. Парибок Т. А. Поступление, распределение и метаболизм фосфора у растений, по-разному обеспеченных цинком, физиологическая роль микроэлементов у растений. М : Наука, 1970.
59. Мак-Дональд П. Питание животных. М. : Колос, 1970. 459 с.
60. Пейве Я. В. Биохимия микроэлементов и проблемы азотного питания растений // *Вестник АН СССР*. 1965. 34.1.
61. Петрова Л. И. Изменения содержания микроэлементов в дерново-подзолистой почве льняного севооборота в результате последствия известки // *Агрохимия*. 1995. № 1. С 3–10.
62. Петров-Спиридонов. О соединении Са в растениях // *Доклады ТСХА*. 1965. Вып. 115.
63. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М. : Высшая школа, 1975. 342 с.
64. Переломов Л. В., Пинских Д. Л. Иммобилизация водорастворимых солей цинка в почве // *Агрохимия*. 2005. № 7. С 66–72.

65. Петрухин И. П. Корма и кормовые добавки : справочник. М. : Рос-агропромиздат, 1989. 514 с.
66. Практикум по зоотехническому анализу кормов : учебное пособие / Под общ. ред. И. Ф. Драганова, В. М. Косолапова. М. : Изд-во РГАУ-МСХА, 2012. 320 с.
67. Привалова К. Н. Эффективность калийных удобрений в зависимости от содержания в почве обменного калия // Инновационные технологии в адаптивно-ландшафтном земледелии. Суздаль, 2015. С 257–260.
68. Привалова К. Н. Эффективность фосфорных удобрений на бобово-злаковых пастбищах в зависимости от содержания в почве подвижного фосфора // Многофункциональное адаптивное кормопроизводство : сб. науч. тр. № 9(57). М., 2016.
69. Прокошев В. В. Влияние калийных удобрений на содержание подвижных форм калия в почве // Агрохимия. 1980. № 1. С. 46–51.
70. Пугаев С. В., Еряшев А. Н. Влияние минеральных удобрений на накопление тяжелых металлов козлятником восточным // Агрохимия. 2013. № 6. С. 60–68.
71. Разумов В. А. Массовый анализ кормов. М. : Колос, 1982. 176 с.
72. Рак М. В. [и др.]. Эффективность Mn, Zn, J при возделывании клевера лугового на различных уровнях кислотности дерново-подзолистой суглинистой почвы // Почвенные исследования и применение удобрений. 2001. Вып. 26. С. 232–239.
73. Рекомендации по применению фосфорных удобрений в Нечерноземной зоне РСФСР. М. : ВАСХНИЛ. 1982. 86 с.
74. Ринькис Г. Я. Поступление кобальта в растения в зависимости от содержания других элементов в питательном субстрате // Биологическая роль кобальта : тез. докл. М., 1969.
75. Рубин А. Б., Кренделева Т. Е. Регуляция первичных процессов фотосинтеза // Успехи биологической химии. М., 2006. 180 с.
76. Сатуир В. А. Влияние известкования на содержание форм калия в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве. Минск.
77. Свинец и кадмий в системе «почва–растения–удобрения–человек» <http://refleader.ru/poligenigatvige.html>.
78. Скрипченко А. Ф., Чупахина К. Г., Оборина О. М. Микроэлементный состав луговых и пастбищных растений Дальнего Востока // Микроэлементы в биосфере и их применение в сельском хозяйстве и медицине. Улан-Удэ, 1957.
79. Справочник по кормопроизводству. 5-е изд., перераб. и дополн. / Под ред. В. М. Косолапова, И. А. Трофимова. М.: Россельхозакадемия, 2014. 715 с.

80. Солодухина М. А., Юргенсон Г. А., Лушникова А. Ю. Мышьяк в растениях природной геохимической аномалии Забайкальского края // Ученые записки ЗабГГПУ. 2012. № 1.
81. Софронов Е. А. Тяжелые металлы (цинк и кадмий) в почвах Северо-Востока Нечерноземья : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. ГУ ТатНИИ АиП РАСХН. Казань, 2003. 18 с.
82. Титова В. И. [и др.]. Фосфор в земледелии Нижегородской области / Нижегородская гос. с.-х. академия. Н-Новгород : Изд-во ВВАГС.
83. Ульяненко Л. Н., Филипас А. С. [и др.]. Токсичность кадмия в болотно-торфяно-низинной почве для растений ячменя // Агрохимия. 2012. № 7.
84. Трофимова Л. С. Урожайность злакового травостоя в зависимости от обеспеченности почв подвижным фосфором // Пути интенсификации кормопроизводства в свете решений 26 съезда КПСС : материалы Всесоюз. науч. конф., ВНИИ кормов, 24–26 марта 1982 г. М. : ВНИИ кормов, 1982. С. 7–11.
85. Фисинин В. И., Калашников В. В., Драганов И. Ф., Амерханова Х. А. Новое в кормлении животных : справочное пособие. М. : РГАУ-МСХА. 2012. 617 с.
86. Хватов А. Д. Удобрение культур овощного севооборота в условиях Юго-Востока Казахстана : дис. ... д-ра с.-х. наук. Алма-Ата, 1970. 357 с.
87. Хенниг А. Минеральные вещества, витамины, биостимуляторы в кормлении сельскохозяйственных животных / Пер. на рус. яз. М. : Колос, 1976. 558 с.
88. Чернавина И. А. Физиология и биохимия микроэлементов. М., 1970. 310 с.
89. Чуб М. П. [и др.]. Действие фосфорных удобрений под зерновые культуры в связи с содержанием подвижного фосфора в черноземах степного Поволжья // Агрохимия. 1973. № 4. С 43–54.
90. Чуйков В. А., Моругина М. П. Влияние минерального питания на содержание микроэлементов в злаковых травах при посеве в чистом виде и смеси // Кормопроизводство : сб. науч. тр. № 11. М., 1975. С. 124–129.
91. Шеуджен А. Х., Бондарева Т. Н., Онищенко Л. И. [и др.]. Содержание и формы соединения магния в черноземе выщелоченном западного Предкавказья в условиях агрогенеза : Научный журнал Куб ГАУ. 2015. № 112(08).
92. Ягодин Б. А. Кобальт в жизни растений. М. : Наука, 1970. 313 с.
93. Ягодин Б. А. Влияние кобальта, марганца, кобальта и цинка на интенсивность фотосинтеза и накопления хлорофилла в листьях то-

- матов и капустных // Научные доклады высшей школы, биол. наука. 1963. № 4.
94. Ягодин Б. А. Физико-биохимическая роль кобальта в организме растения // Биологическая роль кобальта : тез. докл. М. : 1969. 3–5 с.
  95. Ягодин Б. А., Кидин В. В. [и др.]. Тяжелые металлы в системе почва–растения // Химия в сельском хозяйстве. 1996. № 5.
  96. Янг Л., Моу Дж. Метаболизм соединений серы / Пер. с англ. М., 1961.
  97. Alloway B. J. Zinc in soils and crop nutrition // International Zinc Association (IZA) – Международная цинковая ассоциация. Брюссель. 2004. 116 с.
  98. Briat J. F. Iron dynamics in plant // ABP. Vol. 46.
  99. Briat J. F. Iron transport and storage in plants // Trends in Plant Sciences. 1997. Vol. 2. С 187–193.
  100. Baszynski T. Photosynthetic activities of cadmium-treated tomato plants // *Physiol. Plant.* 1980. 4, 365.
  101. Iungermann K. Spurenelementversorgung von Pflanz, Tier und Mensch. *Landw. Forschung* 16, Sonderheft, 1962.
  102. Lopez-Villan A. F. Effects of iron deficiency on the composition of the leaf apoplastic fluid and xylem sap in sugar beet. Implications for iron and carbon transport // *Plant Physiology*. 2000. Vol. 124. P. 873–884.
  103. Henning A. *Fortschrittsberichte für Landw.* Heft 10/11 1966.
  104. Hogson I. F. Micronutrients in soils and plants in relation to animal nutrition. I, *agric. Fd Chem.* 10. 1962.
  105. Padmaja K. Inhibition of chlorophyll synthesis in *Phaseolus vulgaris* L. seedlings by cadmium acetate // *Photosynthetica*. 1990. V. 24. № 3. P. 399–405.
  106. Toshiharu H. The interaction of ferredoxin with ferredoxin-dependent enzymes // *Photosystem I: the light-driven plastocyanin: ferredoxin oxidoreductase* (J. H. Golbeck ed.). 2006. P. 477–498.
  107. Phillips P. H. Spurenelemente in der Tierernährung. *Futter und Fütterung*. 1954.
  108. Wright I. R. Cobalt investigations on some Nova Scotia soils, *oilsci.* 1954. 77.

**Владимир Михайлович Косолапов  
Виктор Анатольевич Чуйков  
Хатима Каримовна Худякова  
Валентина Геннадьевна Косолапова**

*Научное издание*

**Минеральные элементы в кормах  
и методы их анализа**

*Монография*

Верстка, оригинал-макет Н. И. Георгиади

Подписано в печать 02.07.2019 г.  
Бумага «Снегурочка». Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая  
Усл. печ. л. 15,1. Тираж 1000. Заказ 047

ООО «Угрешская типография»  
т. 700-12-29, 700-06-66  
111621, Москва, ул. Оренбургская, 15