Животноводство

УДК 636.084:087.72

DOI: <https://doi.org/10.31857/S2500-26272019544-48>**СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ НА ГЛАУКОНИТЕ
В УСЛОВИЯХ ЖЕЛУДОЧНО-КИШЕЧНОГО ТРАКТА ТЕЛЯТ****О.Б. Филиппова, Е.И. Кийко, кандидаты биологических наук, Н.И. Маслова***Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве,
392022, Тамбов, пер. Ново-Рубежный, 28
E-mail: filippova1968@mail.ru*

Исследованы ионообменные свойства энтеросорбента, приготовленного на основе модифицированного концентрата (50%) глауконита Бондарского месторождения, в условиях прохождения через желудочно-кишечный тракт телят. Химическая модификация минерала осуществлялась путем перевода в Na-форму. Опытным телятам ежедневно в течение 6 и 9 дней скармливали энтеросорбент в количестве 0,2 г/кг живой массы. Изучен характер выведения с экскрементами ионов металлов, скапливающихся на активной поверхности глауконита. Представлены результаты оценки его сорбционной способности по отношению к Ni (токсикант), Cu (микронутриент) и Ca (макронутриент). Сорбент показал высокую эффективность в отношении никеля – из организма животных выводится до 60% всего количества. В отношении меди отмечена средняя эффективность (13%). Сорбент накапливался в пищеварительном тракте животных в течение 3-4 суток, что способствовало лучшему усвоению меди из неорганических форм в условиях ее дефицита в кормах рациона. Скармливание животным энтеросорбента в указанной дозе не влияло на выведение кальция из их организма.

**SORPTION OF METALS ON GLAUCONITE IN CONDITIONS
OF GASTROINTESTINAL TRACT OF CALVES****Filippova O.B., Kiiko E.I., Maslova N.I.***All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture,
392022, Tambov, per. Novo-Rubezhnyi, 28
E-mail: filippova1968@mail.ru*

The ion-exchange properties of the enterosorbent prepared on the basis of a modified concentrate (50%) of glauconite from the Bondar deposit were studied under conditions of passage of calves through the gastrointestinal tract. Chemical modification of the mineral was carried out by transfer to the Na-form. Experienced calves daily for 6 and 9 days fed enterosorbent in the amount of 0.2 g/kg body weight. The character of excretion with excrement of metal ions accumulated on the active surface of glauconite was studied. The results of the assessment of its sorption capacity in relation to Ni (toxicant), Cu (micronutrient) and Ca (macronutrient) are presented. The sorbent showed high efficiency against nickel - up to 60% of the total amount is excreted from animals. With respect to copper, average efficiency (13%). The sorbent accumulates in the digestive tract of animals for 3-4 days. Under the conditions of copper deficiency in the ration feed, this contributes to its better assimilation from inorganic forms. Feeding animals with an enterosorbent at the indicated dose does not affect the excretion of calcium from their bodies.

Ключевые слова: глауконит, сорбция металлов, пищеварительный тракт, телята

Key words: glauconite, sorption of metals, the digestive tract, calves

Ухудшение экологической обстановки приводит, в частности, к загрязнению почвы тяжелыми металлами (поллютантами). Их содержание в кормовых растениях может стать выше значений максимально-допустимого уровня, что повышает риск перехода поллютантов из продукции, получаемой от сельскохозяйственных животных, по пищевой цепи к человеку. Современная технология кормления предусматривает использование специальных кормовых добавок – энтеросорбентов, позволяющих минимизировать токсическое действие тяжелых металлов и других токсинов, попадающих в организм с кормами и водой, и без ущерба для здоровья животных производить от них безопасную в экологическом аспекте продукцию.

В последнее время активизировались научные исследования в этом направлении [1]. В качестве энтеросорбентов широко используют вещества минеральной природы (алюмосиликаты, цеолиты) и другие. В мировой практике накоплен большой опыт применения природных алюмосиликатов для решения ряда важнейших вопросов охраны окружающей среды [2,3]. В сельском хозяйстве их применяют для снижения уровня токсичного воздействия металлов-поллютантов и радионуклидов на организм животных [4]. Зарубежные исследователи активно изучают сорбционную

способность природных минералов, главным образом, монтмориллонитов и вермикулитов [5-10].

Глауконит (алюмосиликат осадочного происхождения) является широко распространенным природным минералом с уникальными сорбционными свойствами [11,12]. В отличие от цеолитов природные глаукониты имеют не каркасное, а слоистое строение, не содержат игольчатых структур и, следовательно, не могут нанести механических повреждений слизистой оболочке желудочно-кишечного тракта. В Бондарском районе Тамбовской области освоена добыча и обогащение глауконитовых песков для получения глауконитового концентрата. Его сорбционные способности изучали в экспериментах, посвященных возможности умягчения питьевой и питательной воды котлов высокого давления [13]. Минерал также показал высокую эффективность в качестве кормовой добавки в рацион телят [14].

Для улучшения эксплуатационных и функциональных свойств природных минералов применяют различные физические и химические методы модифицирования [15]. Например, перевод природных глин в Na-форму повышает их ионообменные свойства, способность к диспергированию в воде [16]. При таких модификациях происходит изменение структуры ма-

териала, увеличение его удельной поверхности, числа обменных центров и, как следствие, усиление его сорбционных и ионообменных свойств. Установлено, что обменная емкость глауконита зависит от pH раствора: в щелочной среде она значительно увеличивается, а в кислой – снижается. С ростом величины pH с 6,5 до 10 возрастает коэффициент извлечения катионов металлов на 7-10% [17,18].

Проблема использования природных глин в качестве энтеросорбентов заключается в избыточной адсорбционной емкости, в результате которой может снижаться биодоступность металлов-нутриентов (макро- и микроэлементов), получаемых с кормом и необходимых для жизнедеятельности организма животных. Процесс сорбции в условиях пищеварительного тракта проходит в меняющейся среде и включает широкий спектр потенциальных сорбатов. Например, в содержимом рубца крупного рогатого скота присутствует слабокислая-нейтральная среда (pH 6,1-6,9), обусловленная процессами микробной ферментации. В сычуге реакция среды более кислая (pH 2,2-3,4), так как сычужный сок содержит свободную HCl. А в тонком отделе кишечника реакция среды опять меняется на слабощелочную (pH 8,2-8,7) благодаря выделению желчи. Поскольку активность минерала, используемого в качестве энтеросорбента, существенно возрастает в процессе подготовки, то существует потребность в дополнительных исследованиях его сорбционных свойств в отношении различных элементов, что позволит обоснованно выбирать дозы и продолжительность применения в рационах животных.

Цель работы – исследование сорбционных свойств энтеросорбента на основе модифицированного концентрата глауконита Бондарского месторождения в условиях прохождения через желудочно-кишечный тракт телят и характер его выведения из организма.

Методика. В опытах по кормлению молодняка крупного рогатого скота энтеросорбентом на основе глауконита изучали его сорбционную активность по отношению к катионам различных металлов. В данной работе представлена оценка его сорбционной способности по отношению к Ni (токсикант), Cu (микронутриент) и Ca (макронутриент). Для исследований был использован 50%-й концентрат глауконита Бондарского месторождения Тамбовской области (ТУ-2164-002-03039858-08), подвергнутый предварительной химической обработке. В течение 20 мин минерал обрабатывали 0,1М раствором NaOH. Затем отмывали от щелочи дистиллированной водой и далее проводили такую же процедуру в 0,1М HCl с последующей отмывкой от кислоты. Далее в течение 1 ч сорбент переводили в Na-форму в 3,0М растворе NaCl и вновь отмывали от ионов хлора.

В научно-производственном эксперименте, проведенном в соответствии с требованиями по подбору аналогов, соблюдения условий кормления и содержания, были использованы телята симментальской породы в возрасте 6-7-месяцев (по 6 голов в контрольной и опытной группе). Животные контрольной группы получали основной рацион, состоящий из силоса кукурузного (5 кг), сенажа разнотравного (3 кг), сена кострцового (3 кг), зерновой смеси (1,1 кг) и патоки кормовой (0,2 кг). В период эксперимента использовали минеральные и витаминные подкормки (соль поваренная – 25 г и премикс П-62-1 – 100 г). Телятам опытной группы ежедневно в течение 9 дней скармливали энтеросорбент в количестве 0,2 г/кг живой массы. Также был организован опыт по индивидуальному кормлению теленка энтеросорбентом в той же дозе в

течение 6 дней. Основной рацион теленка состоял из сена лугового разнотравного и пшеничных отрубей, минеральные добавки не использовали. Энтеросорбент скармливали в виде твердых болюсов округлой формы, которые формировали путем смешивания подготовленного концентрата глауконита с сиропом из сахара и зерновой мукой в определенной пропорции. Болюсы с содержанием концентрата глауконита $1,12 \pm 0,005$ г добавляли в рационы телят вместе с концентрированными кормами один раз в сутки в дневное кормление.

В учетные периоды (11 дней) была исследована динамика выделения металлов с экскрементами. Для определения металлов применяли предварительную минерализацию проб по ГОСТ 26929-94, рентгенофлуоресцентный анализ с использованием спектрометра «Спектроскан Макс-GV». Статистическая обработка результатов экспериментов проведена с использованием критерия Стьюдента и коэффициента вариации (Cv), характеризующего однородность данных. Различия между изучаемыми показателями рассматривали как статистически значимые, начиная с уровня вероятности ошибки $p \leq 0,05$.

Результаты и обсуждение. В опыте по индивидуальному кормлению теленка изучали сорбционную активность глауконита по отношению к металлам, в том числе нутриентам, в условиях отсутствия в рационе дополнительных минеральных добавок, включающих изучаемые элементы. Для анализа отбирали все пробы кала, выделенные животным в течение суток. Результаты, изложенные в табл. 1, свидетельствуют, что значения по содержанию никеля, меди и кальция, полученные в период использования сорбента, однородны (коэффициенты вариации меньше 33%), то есть не являются случайными. Однако отмечена неодно-

Табл. 1. Концентрации никеля, меди и кальция в кале теленка в эксперименте по индивидуальному скармливанию глауконита

Проба	День кормления	Показатель		
		Ni (мкг/г)	Cu (мкг/г)	CaO (мг/г)
1	0*	16,770	135,83	15,38
2	1	15,697	130,57	16,51
3	2	17,389	168,77	14,55
4	3	24,268	143,57	17,10
5	4	24,177	228,33	15,73
6	5	16,527	180,20	12,17
7	6	20,446	168,98	12,59
8	7*	21,818	138,72	16,35
9	8*	11,597	161,64	14,39
10	9*	4,131	176,50	12,13
11	10*	7,374	137,76	15,22
$(\bar{X} \pm s\bar{x})$ по всем дням		$16,38 \pm 1,96$	$160,99 \pm 8,62$	$14,74 \pm 0,53$
Cv, %		39,8	17,7	11,9
$(\bar{X} \pm s\bar{x})$ по дням без глауконита		$12,34 \pm 2,35$	$150,09 \pm 5,99$	$14,69 \pm 0,52$
Cv, %		57,6	12,1	10,8
$(\bar{X} \pm s\bar{x})$ по дням с глауконитом		$19,75 \pm 1,05^*$	$170,07 \pm 9,34$	$14,77 \pm 0,56$
Cv, %		19,3	19,9	13,9
x Дни без глауконита в рационе.				
* $p \leq 0,05$.				

родность показателей содержания никеля в целом за учетный период, что, вероятно, связано с небольшими концентрациями этого элемента в тканях животных и растений.

Медь и кальций являются жизненно важными элементами, нормируемыми в рационах животных. Медь входит в состав большого ряда ферментов-оксидаз, витаминов, участвующих в процессах кроветворения, воспроизводства и деятельности микрофлоры преджелудков жвачных. Следовательно, вывод меди в большом количестве из организма не желателен. Макроэлемент кальций – структурный компонент костей, необходим для формирования электрического потенциала мембраны клеток и передачи нервных импульсов. Недостаток кальция в рационе также может быть критичным для здоровья животных.

Установлено, что максимальное количество меди выводится с экскрементами на 4-й день скармливания глауконита (проба 5 на рис. 1), разница со средним значением за все дни наблюдений составила 41,8%.

Рис. 1. Динамика выделения меди с калом (индивидуальное кормление).

Биологическая роль никеля не столь значительна, как у меди и кальция. Он участвует в структурной организации ДНК, РНК, клеточной мембраны, в активации некоторых ферментативных реакций, синтезе гемоглобина, обмене жиров и витаминов. Никель не нормируется в рационах, так как потребность в нем покрывается содержанием в кормах, однако, при избыточном поступлении в организм животных или человека его соединения токсичны. Максимально допустимый уровень присутствия никеля в кормах для сельскохозяйственных животных – до 3 мг/кг сухого вещества [19].

Концентрация выделенного никеля достигла наибольшего уровня на 3-й день от начала скармливания сорбента, разница со средним значением за все дни наблюдений была значительной – в 1,5 раза. В среднем во все дни экспериментального кормления (пробы 2-7 на рис. 2) количество никеля в кале телят было выше на 7,41 мкг/г, что составляет 60% ($p \leq 0,05$) по отношению к дням, когда в рацион не добавляли глауконит (пробы 1 и 8-11 на рис. 2).

Рис. 2. Динамика выделения никеля с калом (индивидуальное кормление).

Следует отметить, что только через двое суток после прекращения скармливания болусов уровень выделяемого никеля постепенно снизился до наименьших значений (пробы 9-11 на рис. 2), что связано с накоплением сорбента в пищеварительном тракте.

В учетные дни не отмечено существенных изменений в содержании кальция (табл. 1, рис. 3). Вероятно, высокое содержание кальция в кормах не позволяет отслеживать те количества, которые сорбируются на глауконите в исследуемой дозе.

Рис. 3. Динамика выделения кальция с калом (индивидуальное кормление).

Опыт по групповому кормлению телят отличался не только присутствием в рационе дополнительных количеств металлов-нутриентов в виде соответствующих солей в составе минеральной добавки (премикса), но и условиями кормления (общая кормушка) и пробами экскрементов от всей группы животных. По результатам анализа, во всех кормах рациона отмечен дефицит содержания Cu (меньше 5 мг/кг). В пределах нормы было содержание металла-поллютанта Ni – до 8,1 мг/кг сухого вещества [19].

В период кормления энтеросорбентом в образцах кала от животных опытной группы содержалось больше минеральной части (зола) на 21,5% ($p \leq 0,01$) относительно показателя контрольной группы (табл. 2). Установлено, что меди в кале телят опытной группы содержалось на 3,3% меньше относительно концентрации в контрольных образцах.

Динамика выделения меди с калом имела схожий характер в обеих группах (рис. 4), что, вероятно, связано с использованием в рационах минеральных добавок, а также неравномерным их потреблением животными в условиях группового кормления.

Рис. 4. Динамика выделения меди с калом (групповое кормление): пробы 1 и 11 – без глауконита, пробы 2-10 – с глауконитом в рационе.

Задержка выведения глауконита позволяет полнее усвоиться ассоциированным на его поверхности ионам меди и других нутриентов, тогда как при потреблении рациона без использования энтеросорбента часть их быстрее проходит транзитом через желудочно-кишеч-

Табл. 2. Содержание золы и концентрации никеля, меди и кальция в сухом веществе кала в эксперименте по групповому скормливаю глауконита

Период (дни)	Группа	Показатель	Зола, %	Ni (мкг/г)	Cu (мкг/г)	CaO (мг/г)
Учетный (11)	Контрольная	$\bar{X} \pm s\bar{x}$	8,14±0,27	33,85±1,83	145,7±6,0	21,93±2,54
		Cv, %	13,9	23,7	13,8	38,4
	Опытная	$\bar{X} \pm s\bar{x}$	9,15±0,23**	34,81±2,58	133,6±7,1	24,52±2,57
		Cv, %	10,7	24,5	17,7	34,8
Кормления (9)	Контрольная	$\bar{X} \pm s\bar{x}$	7,76±0,22	32,60±1,83	146,2±3,6	20,37±2,01
		Cv, %	10,8	23,6	10,4	41,8
	Опытная	$\bar{X} \pm s\bar{x}$	9,43±0,24**	35,50±2,15	141,3±4,3	26,28±1,99
		Cv, %	9,4	25,6	12,8	32,1

** p ≤ 0,01 по сравнению с контролем

ный тракт и не успевает включиться в процесс пищеварения.

Заметный сорбционный эффект на глауконите отмечен в отношении никеля (табл. 2, рис. 5). В кале телят опытной группы его содержалось больше в среднем на 8,9% относительно концентрации в контрольных образцах, максимальный уровень (+ 58,5% относительно среднего значения в контроле) наблюдали на 9-й день скормливания энтеросорбента (проба 10 на рис. 5).

Рис. 5. Динамика выделения никеля с калом (групповое кормление): пробы 1 и 11 – без глауконита, пробы 2-10 – с глауконитом в рационе.

Следует отметить большие колебания концентрации кальция в образцах кала животных обеих групп (рис. 6), что, очевидно, связано со значительным содержанием этого макроэлемента в основных кормах (Cv > 33% в табл. 2).

Использование энтеросорбента на основе модифицированного концентрата глауконита в рационах молодняка крупного рогатого скота в дозе 2 г/кг живой массы способствует выведению никеля из организма животных до 60% от всего количества. У сорбента оказалась средняя эффективность в отношении меди – примерно 13% ее количества связывается и выводится с калом. При этом минерал накапливается в пищеварительном тракте животных в течение 3-4 суток и выводится порционно в течение такого же периода.

Рис. 6. Динамика выделения кальция с калом (групповое кормление): пробы 1 и 11 – без глауконита, пробы 2-10 – с глауконитом в рационе.

В условиях дефицита меди в кормах задержка сорбента способствует лучшему усвоению неорганических форм данного металла-нутриента, потребляемого с минеральными добавками. Энтеросорбент не оказывает влияния на выведение кальция, поскольку его содержание в кормах превышает количества, которые сорбируются на глауконите, потребляемом животными в указанной дозе.

Литература.

1. Рябина Е.И., Зотова Е.Е., Пономарева Н.И. Изучение адсорбционной активности энтеросорбентов различной природы по отношению к катионам свинца // Вестник Воронежского ГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. – 2016. – №1. – С. 21-24.
2. Avagyan L.A., Minasbekyan L.A., Gevorgyan R.G., Harutyunyan R.S. Expedience of Application of Zeolite and Its Mixtures on Fertilizers of Green Bean Yield // Annals of Agrarian Science. – 2011. – Vol. 11. – №2. – P. 41-45.
3. Woods R.M., Gunter M. E. Na- and Cs-exchange in a clinoptilolite-rich rock: Analysis of the outgoing cations in solution // American Mineralogist. – 2001. – Vol. 86. – P. 424-430.
4. Яппаров А.Х., Ежков В.О., Яппаров И.А., Ежко-

- ва А.М., Мотина Т.Ю. Влияние кормовых добавок Бентонит и Селебен на продуктивность свиней и качество свинины // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана. – 2015. – №223. – С.248-251.
5. Almeida Neto M.L., Veira M.G.A., da Silva M.G.C. Adsorption and desorption processes for copper removal from water using different eluente and calcined clay as adsorbent // *Journal Water Process Engineering*. – 2014. – Vol.3. – №1. – P.90-97.
6. Liu M., Hou Li, Xi B., Zhao Y., Xia X. Synthesis characterization and mercury adsorption properties of hydride mesoporous aluminosilicate sieve prepared with fly ash // *Applied Surface Science*. – 2013. – Vol.273. – №9. – P.706-716.
7. Abolino O. [et al.], Adsorption of heavy metal's on Namontmorillonite Effect of pH and organic substances // *Water Research*. – 2003. – Vol.37. – №8. – P.1619-1627.
8. Rangel-Porras G., Rangel-Rivera P., Pfeiffer Perea H., Gonzalez-Munoz P. Changes in the characteristics of acid-treated clay after the inclusion of proteins // *Research article*. – 2015. – Vol.47. – №2. – P.135-141.
9. Veira M.G.A., Almeida Neto A.F., Gilmenes M.L., da Silva M.G.C. Removal of Nickel on Bofo bentonite calcined clay in porous Bed // *Journal Hazardous Materials*. – 2010. – Vol.176. – №2. – P.109-118.
10. Malamis S., Katsou E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms // *J. Hazard. Mater.* – 2013. – Vol.252. – P.428-461.
11. Атлас нетрадиционных видов агрохимического минерального сырья СССР / П.О. Абрамитов. М.: Недра, 1989. – 64 с.
12. Синельцев А.А., Губина Т.И.. Адсорбция катионов Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} гранулированными глауконитовыми сорбентами // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология*. – 2016. – Т.16. – Вып.3. – С.21-25.
13. Глауконит, как экологически безопасный сорбент для умягчения питьевой и питательной котельной воды / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, О.Б. Филиппова, Н.В. Шель, М.Н. Есина, А.И. Фролов // *Химическая технология*. – 2016. – Т.17. – №3. – С.129-137.
14. Филиппова О.Б., Зазуля А.Н., Фролов А.И., Вигдорович В.И. Природный сорбент в кормах для телят // *Наука в Центральной России*. – 2017. – №1. – С.63-68.
15. Christidis G.E., Moraetis D., Keheyan E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyane H. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece // *Applied Clay Science*. – 2003. – Vol.24. – №1-2. – P.79-91.
16. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка, 1975. – 352 с.
17. Vigdorovich V.I., Boldyrev A.V., Tsygankova L.E., Uryadnikov A.A., Esina M.N., Shel' N.V. Effect of Indifferent Electrolyte Concentration, Sorbent Thermal Treatment, pH, and the Nature of Ligands on the Sorption of Cu(II) Cations by Glauconite from Nitrate Solution // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2017. – Vol.51. – №5. – P.798-803.
18. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel' N.V., Esina M.N., Osmutkov M.S., Pustynnikov Ya.A. Sorption of Metal Cations on Natural Sorbents: Current State, Problems and Prospects // *Polymer Science. Series D*. – 2017. – Vol. 10. – № 4. – P. 341-346.
19. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.

Поступила в редакцию 17.01.19

После доработки 25.03.19

Принята к публикации 30.05.19