

PACS numbers: 62.23.Pq, 68.37.Lp, 81.07.-b, 82.70.Dd, 83.80.Hj, 87.85.Qr, 87.85.Rs

Влияние ультрадисперсного монтмориллонита на бальнеологические свойства пелоидов

А. В. Панько, В. А. Олейник, И. Г. Ковзун, И. Т. Проценко,
Е. М. Никипелова*

*Институт биокolloидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*
**ГУ «Украинский научно-исследовательский институт
медицинской реабилитации и курортологии»,
пер. Лермонтовский, 6,
65014 Одесса, Украина*

Рассмотрено влияние нанодисперсных частиц в составе бентонитов на коллоидно-химические, нанохимические и бальнеологические свойства пелоидов (лечебных грязей). На пелоидах Чёрного моря показано, что химический состав, предварительная термическая обработка и концентрация наноматериалов в пелоидной композиции существенно влияют на лечебные свойства грязей. Установлена взаимосвязь коллоидно-химических свойств монтмориллонита, основной минеральной составляющей бентонитов, и бальнеологической активности пелоидов в присутствии коллоидных добавок бентонитов и карбоната кальция, содержащих наночастицы.

Розглянуто вплив нанодисперсних частинок у складі бентонітів на колоїдно-хімічні, нанохімічні і бальнеологічні властивості пелоїдів (лікувальних грязей). На пелоїдах Чорного моря показано, що хімічний склад, попереднє термічне оброблення і концентрація наноматеріалів в пелоїдній композиції суттєво впливають на лікувальні властивості грязей. Встановлено взаємозв'язок колоїдно-хімічних властивостей монтмориллоніту, основної мінеральної складової бентонітів, і бальнеологічної активності пелоїдів в присутності колоїдних домішок бентонітів і карбонату кальцію, що містять наночастинки.

The effect of nanosize particles in bentonites on colloid-chemical, nanochemical, and balneal properties of peloids (therapeutic muds) is investigated. As shown on example of the Black Sea peloids, the chemical composition, prior heat treatment, and concentration of nanomaterials in peloid composition have significant effect on therapeutic properties of muds. Correlation between colloid-chemical properties of montmorillonite as the main mineral

component of bentonites and peloid balneal activity in the presence of colloidal additives with nanoparticles of bentonite and calcium carbonate is revealed.

Ключевые слова: пелоиды, наноматериалы, бентониты, бальнеологическая активность.

(Получено 22 ноября 2013 г.)

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Пелоиды (иловые лечебные грязи), роль которых в лечебно-курортной практике постоянно возрастает, представляют собой органоминеральные тонкодисперсные иловые донные отложения водоёмов, образующиеся в результате биокolloидного разложения флоры и фауны микроорганизмами [1, 2]. В состав пелоидов входят высокодисперсные и нанодисперсные глинистые минералы, карбонаты, полевые шпаты, кварц, опал, диатомиты, микроорганизмы и микроводоросли, биологически активные органические вещества, сернистые и другие соединения [3–6]. Пелоиды широко используются во многих странах мира в составе лечебных и косметических композиций. В связи с этим всё возрастающее практическое использование пелоидов приводит к истощению их запасов и снижению качества, поэтому проблема разработки научных основ получения новых высокоэффективных пелоидных композиций и их рационального использования в курортной и медицинской практике является актуальной.

Одним из возможных путей решения этой проблемы является введение в состав пелоидов нанодисперсных неорганических добавок глин, сорбентов, солей [3, 7] и комплексное исследование их влияния. Такие исследования проводятся как на широко распространённых в Украине достаточно давно разрабатываемых месторождений пелоидов в курортной зоне Чёрного и Азовского морей, так и на недавно открытых глубоководных (до 2 км) донных отложениях Чёрного моря [3]. Было установлено, что такие отложения, которые, несомненно, существуют в других морях и океанах в соответствии с общим механизмом образования пелагических осадков [4, 5], обладают уникальными лечебными свойствами. Однако влияние на них наноразмерных добавок монтмориллонита и карбонатных примесей в составе бентонитов практически не изучалось, что и послужило основанием для проведения настоящего исследования.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронно-микроскопические снимки выбранных образцов полу-

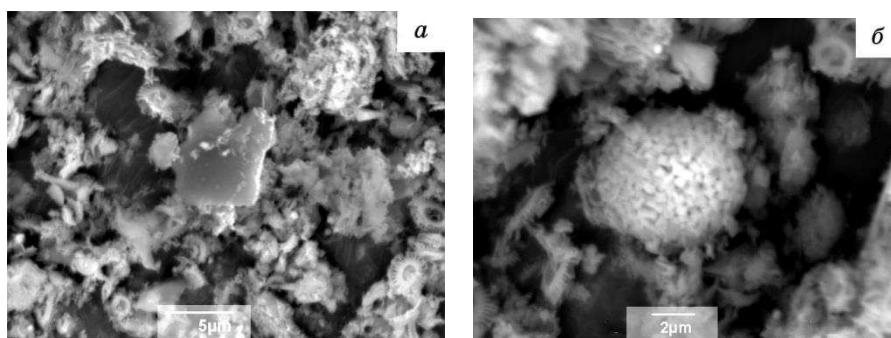


Рис. 1. Микрофотографии образцов пелоида (*a*, *б* — см. пояснения в тексте).

чали на электронном микроскопе ПЭМУ фирмы «Селми» в режиме светового поля. Морфологию и химический состав образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM6490 LV (фирма JEOL, Япония) с максимальной разрешающей способностью 3 нм и на энергодисперсионном приборе INCA ENERGY-450 (фирма Oxford, Великобритания).

В качестве основного объекта исследований использован образец пелоида глубоководного черноморского месторождения, подготовку которого проводили в соответствии с рекомендациями [3, 6]. Приведённые микрофотографии образцов пелоида (рис. 1) показывают, что в них имеются частицы с размерами от 0,1 до 5–10 мкм, минеральная составляющая которых представлена глинистыми минералами, карбонатными продуктами распада микроорганизмов (рис. 1, *a*) и сульфидными образованиями (центральная часть рис. 1, *б*).

Дополнительное исследование использованных пелоидов методами ДТА, РФА и реологическим методом показало их полное соответствие установленным в лечебно-курортной практике нормам и требованиям к коллоидно-химическим свойствам и составу.

Усреднённый химический состав использованного пелоида, масс. %: 54,57 SiO₂, 11,35 Al₂O₃, 5,54 Fe₂O₃, 8,87 CaO, 1,80 MgO, 0,04 MnO, 1,19 Na₂O, 1,86 K₂O, 14,71 п.п.п. (потери при прокаливании).

В качестве нанодобавок к пелоидам использовали природную бентонитовую глину и сапонит, которые обрабатывали по методикам [7, 8] с целью образования микро- и наночастиц (рис. 2) и вводили в состав пелоида. Химический состав бентонита, масс. %: 53,61 SiO₂, 14,02 Al₂O₃, 7,63 Fe₂O₃, 0,96 CaO, 4,43 MgO, 0,39 Na₂O, 0,31 K₂O, 18,61 п.п.п. Химический состав сапонита, масс. %: 46,73 SiO₂, 5,12 Al₂O₃, 2,76 Fe₂O₃, 23,21 FeO, 3,87 CaO, 11,43 MgO, 0,24 Na₂O, 0,26 K₂O, 13,67 п.п.п. Бентонит подвергался также термодеструкции при 600°C по методике [7]. Нанодисперсный карбонат

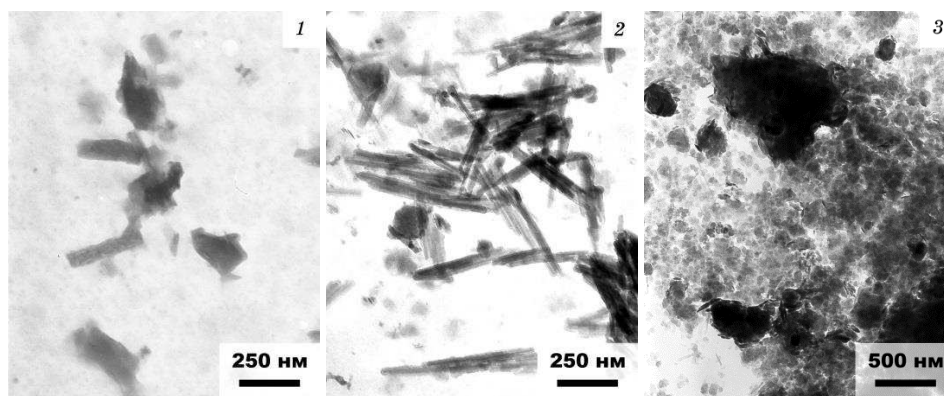


Рис. 2. Микрофотографии компонентов черкасского бентонита: монтмориллонит (1), палыгорскит–аттапульгит (2), гидрослюда (3).

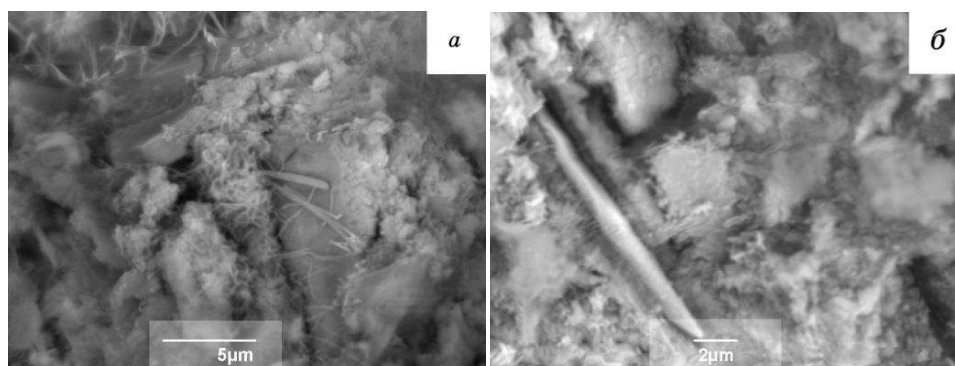


Рис. 3. Микрофотографии пелоидных композиций с добавкой наночастиц бентонита.

кальция, который также использовали в качестве добавки к пелоидам, готовился по методике [8]. Размер образовавшихся наночастиц находился в пределах 20–100 нм. Физиологические исследования с применением композиций пелоидов с наноматериалами с целью оценки их бальнеологической активности (рис. 3) выполняли согласно рекомендациям [9].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные, приведённые на рис. 4, показывают, как влияет кожно-резорбтивное действие природных бентонитов на функциональное состояние печени подопытных лабораторных животных (белых крыс линии Вистар). Так, добавление 5% и 10% бентонита к пелои-

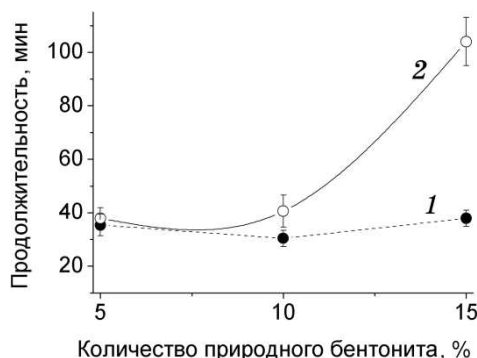


Рис. 4. Продолжительность засыпания (1) и сна (2) подопытных животных при введении природного бентонита в пелоид.

дам почти не влияет на время засыпания и продолжительность сна при проведении метаболической пробы с барбитуратами. Это даёт основание считать [9], что при этом также отсутствует отрицательное влияние бентонитов соответственно на центральную нервную систему (ЦНС) и печень. Увеличение концентрации бентонита до 15% или введение 5% сапонитовой глины в пелоидную композицию снижает метаболические процессы в печени, о чем свидетельствует увеличение продолжительности метаболического сна у животных при проведении тиопенталовой пробы. При этом функциональное состояние ЦНС сохраняется на уровне фоновых значений.

Тестирование функционального состояния почек подопытных животных под влиянием кожно-резорбтивного действия пелоидов с нанодобавками показало, что при добавлении 5% бентонитовых глин функции почек практически не изменяются. При увеличении добавки глин до 10% наблюдаются отрицательные явления, которые проявляются в снижении скорости фильтрации первичной мочи в клубочках нефронов. Это вызывает снижение суточного диуреза в 1,5 раза, суточной экскреции мочи в 1,2 раза, а креатинина — в 1,6 раза.

Добавление 5% сапонитовой глины к пелоидам стимулирует взаимоисключающие процессы мочеобразования: фильтрацию первичной мочи и реадсорбцию воды. При этом наблюдается отсутствие изменений суточного диуреза, а выведение креатинина увеличивается в 1,5 раза, хлоридов — в 1,3 раза. Суточная экскреция хлоридов и реакция суточной мочи остаётся без изменений.

Таким образом, приведённые результаты исследования дают основание считать, что при введении в пелоиды 5–10% бентонитовых глин и до 5% сапонитовых глин получаемые композиции не являются перспективными для применения в бальнеологии.

Исследование влияния термодеструктурированной при 600°C

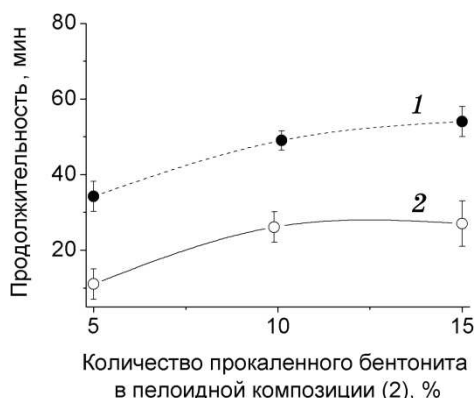


Рис. 5. Влияние добавок к пелоиду прокаленного при 600°C бентонита на продолжительность засыпания (1) и медикаментозного сна (2) подопытных животных.

бентонитовой глины на бальнеологическую активность пелоидов показало, что введение добавок прокаленного бентонита в количестве 5 и 10% заметно изменяют эту активность, причём влияние на ЦНС остаётся практически без изменений, но усиливается антитоксическая способность печени, о чем свидетельствует сокращение продолжительности медикаментозного сна в 3 раза (5% бентонита) и в 1,9 и 2 раза (10% и 15% бентонита); см. рис. 5.

Наиболее вероятной причиной установленного биологического влияния добавок прокаленных монтмориллонитовых глин (бентонитов) на бальнеологическую активность пелоидов является способность термически обработанного бентонита регидратироваться в водных суспензиях с образованием наночастиц по нанохимическому механизму, изложенному в [10, 11]. Образующиеся при этом нанодисперсные и ультрадисперсные частицы обладают повышенными адсорбционными и ионообменными свойствами, что способствует, по данным [7, 12], удалению из дисперсионной среды биологически инактивных и вредных органических и неорганических веществ. В результате таких нанохимических и коллоидно-химических процессов бальнеологическая активность пелоидных композиций увеличивается, что подтверждается также данными, представленными в табл.

Как видно из данных табл., мочеобразование у крыс улучшается при добавлении в пелоиды 10% прокаленного бентонита. Рост суточного диуреза (№ 1 табл.) при этом обусловлен ростом скорости фильтрации первичной мочи при неизменной реадсорбции воды в канальцевой структуре почек (№ 3 табл.).

Добавки (рис. 6) карбоната кальция в количестве 5, 10 и 15% от массы пелоида показали, что функциональное состояние ЦНС не

ТАБЛИЦА. Кожно-резорбтивное влияние пелоидов с добавкой 5% (1) и 10% (2) бентонита, прокалённого при 600°C, на функциональное состояние почек белых крыс линии Вистар.

№	Показатели	Контрольная группа	Опытная группа	
			1	2
1	Суточный диурез поверхности тела, см ³ /см ²	1,39 ± 0,09	1,41 ± 0,45	1,91 ± 0,09
2	Клубеньковая фильтрация, см ³ /см ² ·мин	0,10 ± 0,01	0,09 ± 0,03	0,15 ± 0,01
3	Канальцевая реадсорбция, % к фильтрации	99,00 ± 0,09	98,73 ± 0,22	97,07 ± 0,18
4	Экскреция креатинина, ммоль	0,011 ± 0,001	0,009 ± 0,003	0,16 ± 0,002
5	Экскреция мочевины, ммоль	0,74 ± 0,04	0,70 ± 0,15	0,88 ± 0,14
6	Экскреция хлоридов, ммоль	0,60 ± 0,05	0,87 ± 0,08	0,81 ± 0,06
7	pH мочи	6,40 ± 0,09	6,30 ± 0,15	6,00 ± 0,01

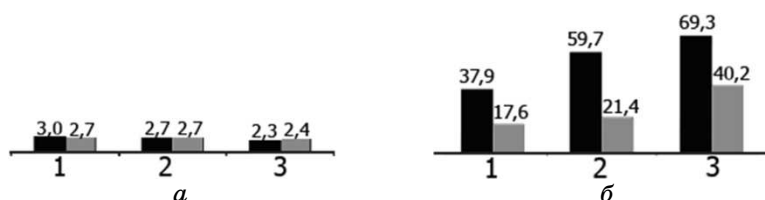
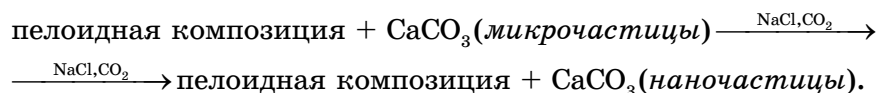


Рис. 6. Влияние наночастиц кальцита на продолжительность засыпания (а, мин.) и медикаментозного сна (б, мин.) подопытных животных. 1, 2, 3 — 5, 10, 15% кальцита соответственно. ■ — контроль, ■ — опыт.

изменяется, а антитоксическая способность печени возрастает. Добавки 5 и 10% карбоната кальция не влияют на функциональное состояние почек при кожно-резорбтивном применении. Скорость фильтрации первичной мочи в клубочках нефронов при снижении количества реадсорбированной воды в канальцевой структуре почек возрастает в 1,5 раза при добавлении к пелоиду 15% CaCO₃. Кроме того, усиливается выводящая функция почек, о чем свидетельствует рост экскреции креатинина в 1,5 раза и мочевины в 1,12 раза, хлориды также более активно выводятся из организма крыс. Эти данные указывают на то, что карбонаты, содержащиеся в природных бентонитах, также увеличивают бальнеологическую активность пелоидов по наиболее вероятному нанохимическому механизму [13] согласно представленной схеме:



Дополнительное исследование бальнеологической активности и противовоспалительного действия пелоидов с нанодобавками на интактных животных и в условиях моделирования овальбуминового артрита показало, что профилактический курс аппликаций лечебными грязевыми композициями сопровождается значительным эффектом, обусловленным улучшением метаболических и иммунологических показателей воспаления, а также повышением глюкокортикоидного фона в организме.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что добавка 5–15% природных бентонитов практически не изменяет, а добавка сапонитов к пелоидам снижает бальнеологическую активность лечебных грязей. Прокалённые бентониты и кальцит при концентрации до 15% увеличивают соответствующую активность пелоидов.

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что увеличение количества наночастиц в прокалённых бентонитах и карбонате кальция усиливает активность пелоидов, вероятно, за счёт повышенной сорбционной и ионообменной способности наночастиц кальцита и прокалённых глинистых минералов в составе бентонита [7–12]. В то же время в природном бентоните в составе пелоидов в присутствии примесей кальцита и хлорида натрия подавляется процесс образования наночастиц по механизму, описанному в [13], что не способствует улучшению бальнеологической активности.

Выполненные исследования позволили также предложить метод тестирования донных пелагических осадков с целью предварительной оценки их активности и возможности использования пелоидов в качестве лечебных грязей путём исследования дисперсного состояния осадков и определения количества содержащихся в них наночастиц бентонитовых глин и карбоната кальция в зависимости от условий получения лечебных композиций [2–6, 13].

Представляется целесообразным продолжить такие исследования с целью определения взаимосвязи бальнеологической активности пелоидов и коллоидно-химических свойств наноматериалов и наносорбентов различной химической природы.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. V. M. Starov, *Nanoscience. Colloidal and Interfacial Aspects* (London–New York: CRC Press: 2010).
2. А. П. Шпак, З. Р. Ульберг, *Коллоидно-химические основы нанонауки* (Киев: Академперіодика: 2005).
3. М. В. Лобода, К. Д. Бабов, Т. А. Золотарева, Е. М. Никипелова, *Лечебные*

- гряды Украины* (Киев: Куприянова: 2006).
4. В. А. Емельянов, *Основы морской геоэкологии* (Киев: Наукова думка: 2003).
 5. J. Verhoogen, F. J. Turner, L. E. Weiss, C. Warhaftig, and W. S. Fufe, *An Introduction to Physical Geology* (New York: Holt, Rinegalt and Winston: 1970).
 6. R. E. Grim, *Applied Clay Mineralogy* (New York–Toronto–London: McGraw-Hill Book Company: 1962).
 7. А. В. Панько, И. Г. Ковзун, Э. Р. Ульберг, И. Т. Проценко, В. А. Зубкова, *Наноструктурное материаловедение*, № 2: 93 (2009).
 8. I. G. Kowzun, I. T. Prozenko, and F. D. Owtscharenko, *Sprechsaal*, **119**, No. 11: 1019 (1986).
 9. С. В. Сперанский, *Гигиена и санитария*, № 7: 62 (1980).
 10. I. G. Kovzun and I. T. Protsenko, *Colloid Journal*, **56**, No. 6: 712 (1994).
 11. I. G. Kovzun and I. T. Protsenko, *Colloid Journal*, **56**, No. 6: 794 (1994).
 12. L.-F. Chen, H.-W. Liang, Y. Lu, C.-H. Cui, and S.-H. Yu, *Langmuir*, **27**, No. 14: 8998 (2011).
 13. I. G. Kovzun, I. M. Kovalenko, and I. T. Protsenko, *Colloid Journal*, **67**, No. 1: 27 (2005).