

УДК 544.77.022.83+544.77.051.1+544.722.1

В.О. Олійник, І.Г. Ковзун, А.В. Панько, О.М. Нікіпелова

ВПЛИВ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА БІОЛОГІЧНУ АКТИВНІСТЬ ДИСПЕРСНИХ ГЛИНИСТО-КАРБОНАТНИХ МОРСЬКИХ ОСАДІВ (ПЕЛОЇДІВ)

The role of nanoparticles in controlling processes of colloid-chemical, biomedical and balneological properties of peloid compositions is investigated. XRD, EMI and rheological methods and also a method of biological activity testing on Wistar rats using barbiturates (thiopental probe) were used for estimation of peloid properties. It is shown that due to intensive mixing of peloids the mechanism of nanochemical dispersion of carbonate microparticles is being implemented under the influence of mechanochemical processes which contribute its realization, and that in turn influences on colloid-chemical properties, hepatotropic and neurogenic effects and biological activity of the whole dispersion. Model of the phenomenon of carbonate microparticles nanochemical disperse system, which goes in peloids, is offered and the differences of the similar process for clay suspensions are noted. The correlation between colloid-chemical properties, biological activity of carbonate-containing peloid compositions and nanochemical transformations is stated. It is shown that if carbonate-containing peloid is in quiescent state and being used for application on animal skin, then their sleep duration is 60 minutes, otherwise if intensive mixing of peloids being used before application, then animal sleep duration decreases in 3 times. Latter witnesses respective increasing of biological activity (hepatotropic effect) of peloid compositions.

Keywords: peloid compositions; clay-carbonate silt; nanochemical processes; mechanochemical dispersion; biological activity.

Вступ

Нещодавно відкриті глинисто-карбонатні мулові морські осади (пелоїди), аналогічні пелоїдам солоних озер, являють собою полідисперсні полімінеральні композиції біоколоїдного походження. Вони утворюються в результаті багаторічних біоколоїдних і нанохімічних перетворень за участю мікроорганізмів і мікробіот, водного солоного і повітряного середовища, під впливом складних фізико-хімічних, колоїдно-хімічних і біохімічних процесів [1, 2]. Такі процеси супроводжуються, залежно від комбінації зовнішніх механічних, фізико-хімічних, хімічних і біологічних факторів впливу, мікро- і наноструктурною перебудовою мінеральної та органічної основи пелоїдів. Це надає пелоїдам унікальних властивостей і дає змогу використовувати їх як лікувальні та косметичні засоби, мікродобрива, прискорювачі росту рослин, а також для інших цілей. У природних умовах глинисто-карбонатні складові мулових осадів у ході їх колоїдно-хімічних і нанохімічних перетворень можна також використовувати як ефективні коагулянти основ водойм з метою регулювання їх антифільтраційних властивостей. Так, у роботі [3] при дослідженні антифільтраційних властивостей глинисто-карбонатних водних суспензій схематично показано, на підставі даних більш ранньої роботи [4], що за наявності вуглекислого газу повітряної атмосфери за концентрації NaCl, близької до 25 г/дм³,

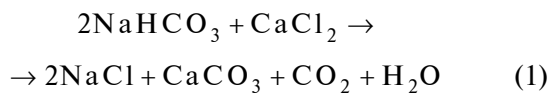
в умовах перемішування суспензій спостерігається нанохімічне розчинення карбонату кальцію (перехід мікрочастинок у наночастинок), а без перемішування в суспензіях перебігає процес ізотермічної перегонки (перехід наночастинок карбонату кальцію в мікрочастинок). У випадку пелоїдів, у яких концентрація NaCl, як правило, становить 25 ± 5 г/дм³, на підставі відомих даних [4, 5] видається природним припущенням про те, що залежно від того, у яких умовах перебувають глинисто-карбонатні пелоїдні композиції, кількість наночастинок карбонату у їх складі буде збільшуватися або зменшуватися. Так, при інтенсивному перемішуванні пелоїдів (за швидкостей зсуву 437,4–1312,2 с⁻¹) кількість наночастинок у них повинна збільшуватися, а в стані спокою – зменшуватися відповідно до встановлених у [4] закономірностей. Однак особливості подібних процесів у складних пелоїдних композиціях не вивчалися. Слід було також очікувати, що подібні процеси можуть істотно впливати на біологічну активність пелоїдів.

Постановка задачі

Мета роботи полягає в дослідженні особливостей процесу нанохімічного диспергування в карбонатно-пелоїдних композиціях для з'ясування встановлення взаємозв'язку колоїдно-хімічних властивостей пелоїдів з їх біологічною активністю.

Експериментальна частина

Об'єктами дослідження було вибрано недавно відкриті та маловідомі глинисто-карбонатні глибоководні чорноморські пелоїди із вмістом NaCl у дисперсійному середовищі (ропі) 25 г/дм³. Додатково в пелоїдні композиції вводили нанодисперсний карбонат кальцію, отриманий при інтенсивному перемішуванні за методикою, описаною в [4], відповідно до реакції



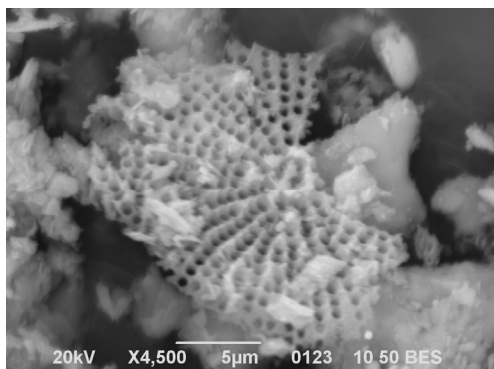
або проводили їх механохімічне диспергування за швидкості зсуву 1312,1 с⁻¹.

Біологічну активність пелоїдних композицій оцінювали на білих пацюках лінії Вістар за методикою, описаною в [6]. Ця методика включає такі показники, як час засинання і час сну піддослідних тварин, що впливають відповідно на функціональний стан центральної нервової системи і на антитоксичну здатність печінки.

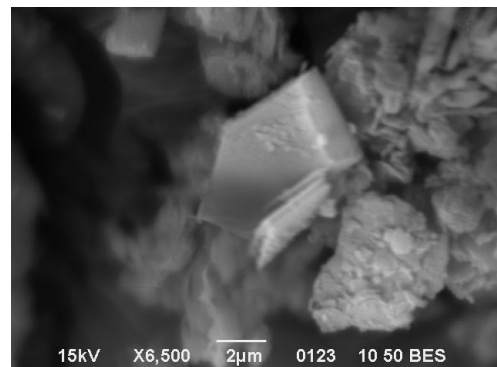
Реологічні дослідження виконували на ротаційному віскозиметрі "Реотест-2" з автоматичним записом результатів вимірювань. Морфологію і хімічний склад зразків досліджували на растровому електронному мікроскопі JSM6490LV (фірма "JEOL", Японія) з максимальною роздільною здатністю 3 нм і на енергодисперсійному приладі "INCA Energy 450" (фірма "Oxford", Великобританія). Мінералогічний склад зразків контролювали з використанням рентгенодифрактометра Дрон-УМ1 з фільтрованим CuK_α-випромінюванням з комп'ютерною обробкою результатів вимірювань.

Результати і їх обговорення

На рис. 1 зображені електронномікроскопічні знімки природних пелоїдних композицій, які свідчать про наявність у їх структурі карбонатних залишків мікрофауни (рис. 1, а) та ультрадисперсних частинок у зонах контактів більших утворень (рис. 1, б), що є істотною особливістю морських пелоїдів порівняно, наприклад, з озерними і лагуновими зразками.

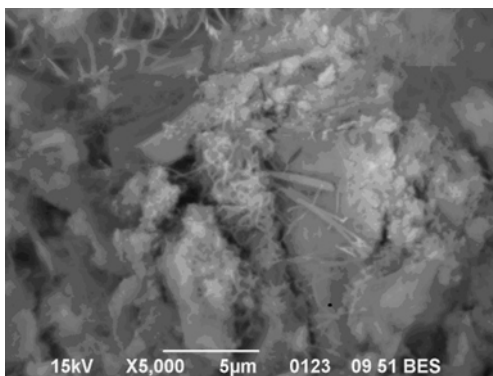


а

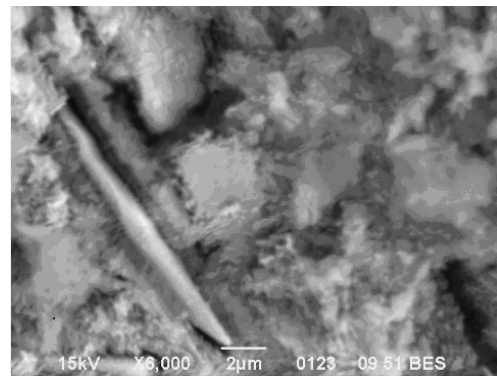


б

Рис. 1. Мікрофотографії природних пелоїдних композицій: а – карбонатні залишки мікрофауни у пелоїді; б – глиниста мікро- та нанопфаза у пелоїді



а



б

Рис. 2. Мікрофотографії пелоїдних композицій з домішкою наночастинок карбонату кальцію: а – глинисті мікрочастинки у пелоїді з карбонатом кальцію; б – глинисті частинки менші за 100–500 нм з ультрадисперсним карбонатом кальцію на них

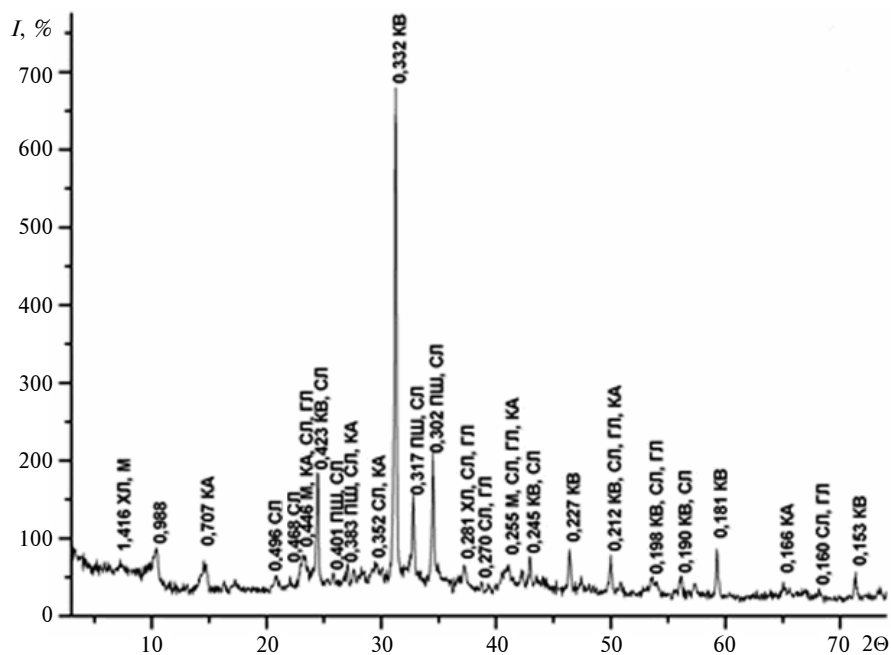
Так, на рис. 1, *а* зображені залишки карбонатного черепашику розмірами 8–15 мкм, частинок піску розмірами 1–5 мкм, а також глинисті утворення розмірами менше 1 мкм. На рис. 1, *б* зображені піщані частинки розмірами 1–5 мкм і глинисті агрегати з мінімаль-

ними розмірами окремих частинок у них на рівні 100–500 нм. На рис. 2, *а* при збільшенні 5 мкм зображено агрегати глинистих частинок розмірами менше 1 мкм з додаванням карбонату кальцію. При збільшенні мікрофотографій до 2 мкм (рис. 2, *б*) фіксуються окремі глинисті частинки розмірами 100–500 нм, на поверхні яких розміщено ультрадисперсні частинки карбонату кальцію.

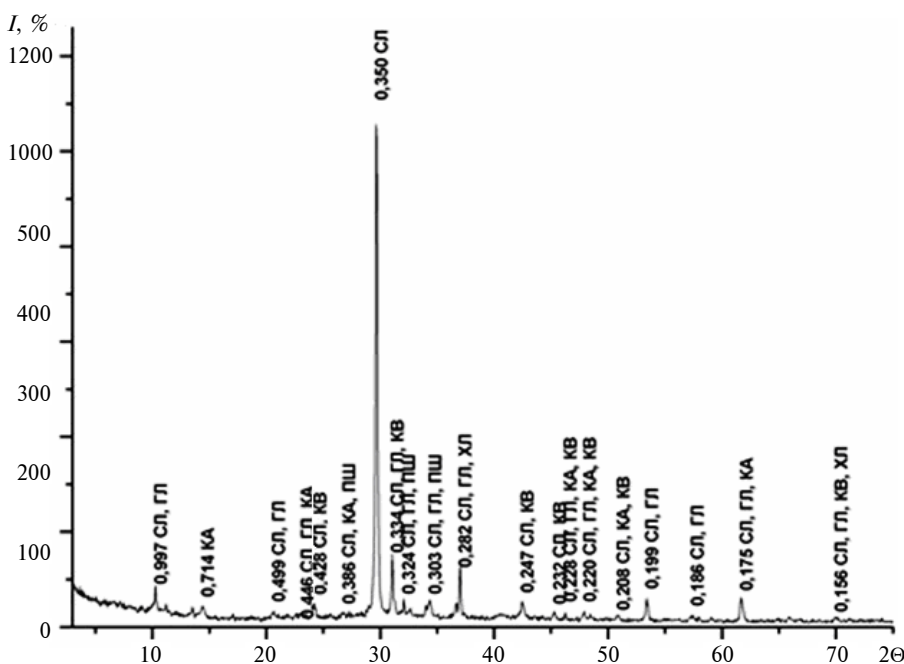
Введення в пелоїдну систему наночастинок карбонату кальцію, отриманих за методикою [4], приводить до збільшення ультрадисперсної складової в пелоїдах (див. рис. 2). Виходячи з даних, поданих на рентгенодифрактограмах пелоїдів (рис. 3), в ультрадисперсній складовій пелоїдів реєструється великий вміст глинистих мінералів (рис. 3, *б*) у випадку відділення тонкодисперсної фракції від грубодисперсного кістяка пелоїду.

На рис. 4 наведені результати медико-біологічного тестування впливу карбонату кальцію, який містить наночастинки, у складі пелоїдних композицій (відповідно, 5, 10 і 15 % CaCO_3). Тестування виконувалося з використанням білих пацюків лінії Вістар за стандартною методикою [6]. З отриманих даних випливає, що функціональний стан центральної нервової системи, який було діагностовано за тривалістю засинання тварин (рис. 4, *а*), практично не змінюється порівняно із фоновими показниками. У той же час антитоксична здатність печінки, яку було діагностовано за тривалістю сну піддослідних тварин (рис. 4, *б*), зростає в 2–3 рази (про що свідчить зменшення часу сну з 60 до 20–30 хв) порівняно з фоновими значеннями.

На підставі отриманих результатів і аналізу даних,



а



б

Рис. 3. Рентгенодифрактограми пелоїдних композицій (*а*) і їх ультрадисперсної складової (*б*) (сл – слюда, гл – глауконіт, кв – кварц, м – монтморилоніт, ка – кальцит, пш – польові шпати, хл – хлорит, сп – сапоніт)

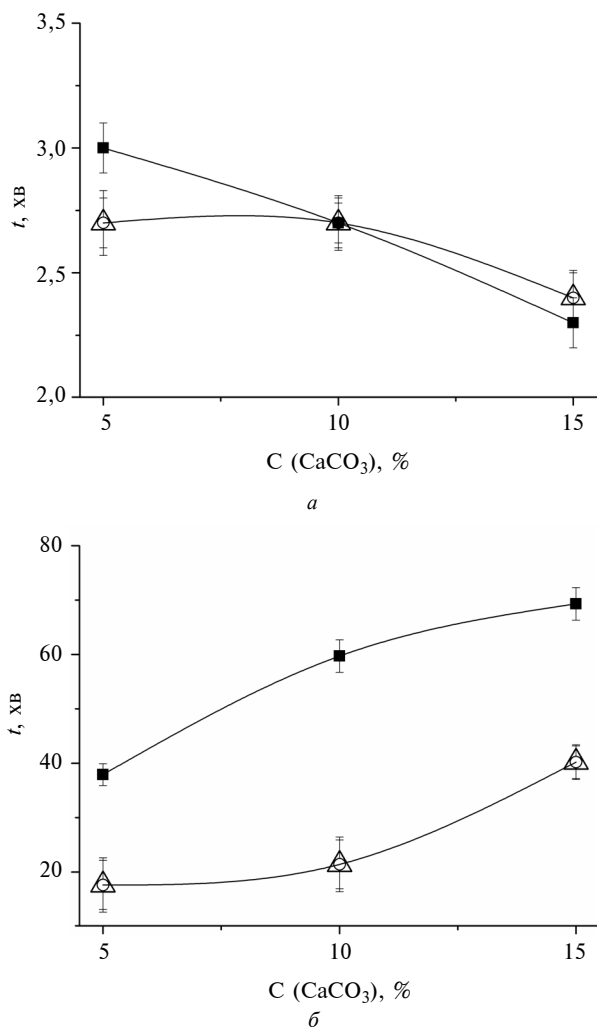


Рис. 4. Вплив концентрації CaCO_3 , який містить наночастинки, на час засинання (а) і сну (б) підослідних тварин: ■ – без домішок та без перемішування; ○ – з домішками наночастинок CaCO_3 у пелоїди згідно з реакцією (1); Δ – після інтенсивного перемішування пелоїдної композиції (10 год за швидкості зсуву $1312,2 \text{ c}^{-1}$)

наведених у [3, 4], можна зробити висновок про те, що наявність наночастинок карбонату кальцію в складі вихідних композицій впливає на їх біологічну активність. Це підтверджується і результатами тестування впливу наночастинок карбонату кальцію на функціональний стан нирок. Так, при концентрації в пелоїдах карбонату кальцію, який містить наночастинки, рівній 15 %, швидкість фільтрації первинної сечі клубочків нефронів зростає в 1,5 разу при одночасному зниженні кількості реадсорбованої води в каналному апараті нирок. Такі зміни співвідношення парціальних процесів сечоутворення зумовлюють тенденцію до росту добового діурезу. Крім того, підсилюється вивід-

на функція нирок, про що свідчить ріст добової екскреції азотистих шлаків (креатиніну) в 1,5 разу, а сечовини – в 1,2 разу. При цьому більш інтенсивно з організму видаляються ще й хлориди, причому добові значення рН сечі залишаються незмінними.

Однак такі результати отримані для пелоїдних композицій, у які суспензія CaCO_3 , яка містить наночастинки, вводилася безпосередньо в ході експерименту. Згідно з даним [4], роль нанодисперсних частинок поступово нівелюється, тому що глинисто-карбонатні композиції в стані спокою зазнають старіння у зв'язку з процесом ізотермічної перегонки, який у них перебігає, і, як наслідок, укрупненню таких частинок. Водночас у [4] показано, що у відкритих дисипативних системах (умова перемішування) може спостерігатися, за наявності розчиненого в дисперсійному середовищі NaCl і діоксиду вуглецю повітряного середовища, явище нанохімічного диспергування мікрочастинок карбонатів з утворенням наночастинок таких речовин. Наприклад, процес протікає за узагальненою схемою, більш характерною для складних пелоїдів і відмінною від схеми, встановленої для глинистих суспензій [4] (рис. 5).

Зі схеми на рис. 5 випливає, що, застосовуючи інтенсивне перемішування, можна диспергувати мікрочастинки карбонатів, які містяться в природних солоних пелоїдах, до наночастинок за механізмом нанохімічного диспергування [4] з подальшою загальмованою перекоонденсацією в стані спокою, а отже, як було показано вище (див. рис. 4), можна впливати на гепатотропність, нейрогенність та біологічну активність пелоїдних композицій у цілому. На підтвердження цього було виконано реологічні дослідження на модельній композиції (водній суспензії), яка складається з 90 % монтморилітової глини і 10 % мікродисперсного карбонату кальцію та приготовлена за рекомендаціями [4]. При цьому було встановлено істотні зміни параметрів у пелоїдних суспензіях після їх інтенсивного перемішування. Так, згідно з рис. 6, ефективна в'язкість 50 %-ї глинисто-карбонатної суспензії росте в умовах її тривалого перемішування і знижується в стані спокою, що вказує на перебігання процесу відповідно до схеми, поданої в [4].

Тестування нативних пелоїдних суспензій після їх перемішування за швидкості зсуву $1312,2 \text{ c}^{-1}$ протягом 10 год показало, що їх біологічна активність, у межах похибки вимірів, відповідає даним, отриманим для штучно при-

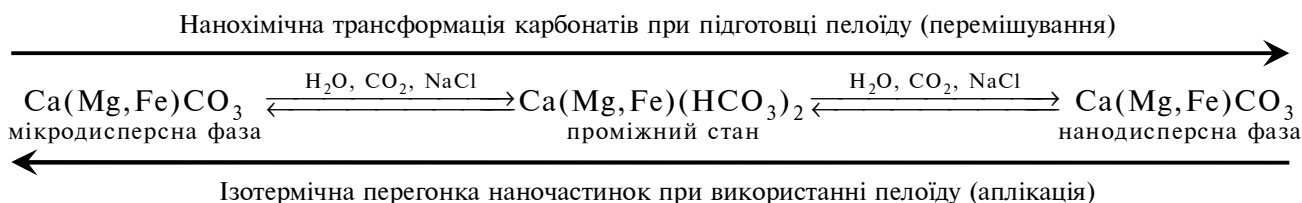


Рис. 5. Схема явища нанохімічного диспергування мікрочастинок карбонатів у пелоїдах з утворенням їх наночастинок

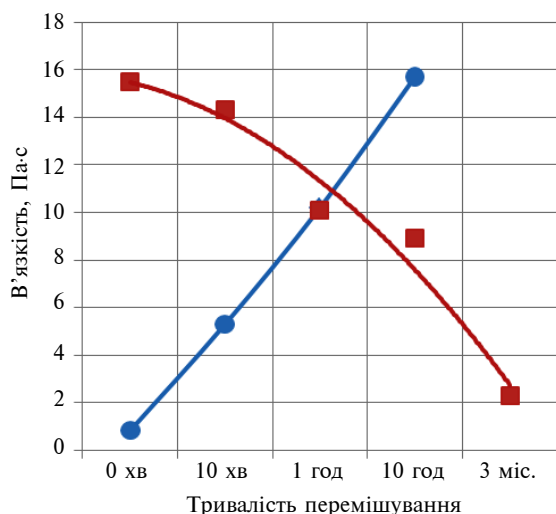


Рис. 6. Залежність ефективної в'язкості глинисто-карбонатної суспензії від тривалості перемішування: ● – перемішування, ■ – стан спокою

готовлених пелоїдних композицій (див. рис. 4), у той час як використання модельних глинистих суспензій не дає позитивного результату [7].

Ці результати, безсумнівно, свідчать на користь того, що при інтенсивному перемішуванні пелоїдів реалізується механізм нанохімічного диспергування мікрочастинок карбонатів під впливом механохімічних процесів, які сприяють його здійсненню [4]. Це у свою чергу впливає на одночасну зміну колоїдно-хімічних властивостей та біологічної активності пелоїдів. Однак відмінний вплив більш складного складу пелоїдів на їх колоїдно-хімічні властивості,

очевидно, у зв'язку з наявністю в них поверхнево-активних органічних компонентів – продуктів метаболізму мікроорганізмів, порівняно з модельними глинисто-карбонатними суспензіями [7, 8], вимагає постановки подальших досліджень.

Висновки

Результати виконаного дослідження й аналізу накопичених відомостей про колоїдно-хімічні та нанохімічні перетворення глинисто-карбонатних структур свідчать, що наявність наночастинок у складі глинисто-карбонатних пелоїдів, які містять солоне водне дисперсійне середовище (ропу) і контактують з CO_2 атмосферного повітря, може істотно впливати на колоїдно-хімічні властивості пелоїдних композицій, їх гепатотропність, нейрогенність та біологічну активність у цілому. Показано, що нанохімічні перетворення карбонатів у складі пелоїдів корелюють з біологічною активністю пелоїдних композицій залежно від того, перебувають такі композиції в стані спокою чи інтенсивного перемішування. Про це також свідчать результати, отримані при реологічному дослідженні модельних глинисто-карбонатних суспензій, дисперсійне середовище яких контактує з CO_2 повітря і містить розчинені солі, переважно хлорид натрію. Однак така залежність є досить складною, тому що до кінця не з'ясовано роль органічних складових у зміні біологічних властивостей пелоїдів, що вимагає подальшого розвитку таких досліджень.

Список літератури

1. C. Gomes *et al.*, "Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary", Appl. Clay Sci., no. 75-76, pp. 28–38, 2013.
2. Лечебные грязи (пелоиды) Украины. Ч. 1 / М.В. Лобода, К.Д. Бабов, Т.А. Золотарева и др. – К.: Куприянова Е.А., 2006. – 320 с.
3. Яцик Е.В. Химические взаимодействия компонентов жидких солевых сред с антифильтрационными монтмориллонит-полиакриламидными и карбонатными композициями // Вопросы химии и хим. технологии. – 2008. – № 5. – С. 138–141.
4. Коваленко И.М. Влияние наноразмерных образований на коллоидно-химические свойства металлургических шламов: Дисс. ... канд. хим. наук. – К.: ИБКХ НАНУ, 2006. – 148 с.
5. R.A. Horne, Marine Chemistry. New York: Wiley Interscience, 1969, 568 p.

6. *Посібник з методів досліджень природних та преформованих лікувальних засобів: мінеральні природні лікувально-столові та лікувальні води, напої на їхній основі; штучно-мінералізовані води; пелоїди, розсоли, глини, воски та препарати на їхній основі. Ч. 3. Експериментальні та доклінічні дослідження / Н.О. Алексєєнко, О.С. Павлова, Б.А. Насібуллін, А.С. Ручкіна. – Одеса: МОЗ України, УкрНДІМРтаК, 2002. – 120 с.*
7. *I.G. Kovzun et al., “Energieeinsparung bei der Verarbeitung von Rohstoffen zu keramischen Schlicker”, Sprechsaal, vol. 119, no. 11, ss. 1019–1022, 1986.*
8. *Влияние ультрадисперсного монтмориллонита на бальнеологические свойства пелоидов / А.В. Панько, В.А. Олейник, И.Г. Ковзун и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2013. – 11, № 4. – С. 805–813.*

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
26 листопада 2014 року