

УДК 615.32:666.321(572.1)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИН СИБИРСКОГО РЕГИОНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Сибирский федеральный научно-клинический центр ФМБА России, г. Северск

Клопотова Н.Г., Сидорина Н.Г., Бородина М.Г., Король Е.А., Пушкарева Т.А.

*В работе на примере исследования месторождений глин сибирского региона рассмотрены информативные параметры их оценки для использования в лечебной практике и косметологии, создания и хранения биологически активных композитов на их основе. Приведены результаты исследования глин, распространенных в границах Кемеровской области, Алтайского края. Рентгенофазным и спектральным анализами установлены основные элементы микрокристаллического строения, характерные для каолиновых и полиминеральных глин, их химический состав. Наряду с нормируемыми показателями безопасности определены адсорбционная способность, емкость катионного обмена, важные для использования глин в целях медицины. Показано, что унифицированным критерием, определяющим важнейшие физические характеристики глины, подготовленной к апплицированию (пластичность, адсорбционные, тепловые и другие), является содержание мельчайших (менее 0,01 мм) составляющих частиц. Обогащение глин биологически активной добавкой углекислотного экстракта пихты сибирской оказало влияние на биохимическое состояние полученных композитов, обеспечило стабильность качественных показателей в динамике хранения. Лечебное использование данного вида сырья способствует реализации направленных ресурсосбережения.*

**Ключевые слова:** глины, информативные параметры, биологически активные добавки, хранение.

*Informative parameters of assessment of Siberian clay mines studied as an example were observed in the work for the clay use in therapeutic practice and cosmetology, creation and storage of biologically active composites based on clay. The results of the study of clays spread in the borders of Kemerovo Oblast, Altai Krai are presented. The X-ray phase analysis and spectral analysis established the main elements of microcrystalline structure, characteristic of kaolin and polymineral clays, their chemical composition. Adsorption capacity, cation exchange capacity important for the use of clays for medicine have been identified along with normalized safety indicators. It is shown that the unified criterion defining the most important physical characteristics of clay prepared for application (plasticity, adsorption, thermal and other) is the content of the smallest (less than 0.01 mm) constituent particles. Enrichment of clays with biologically active additive of carbon acid extract of Siberian fir influenced the biochemical state of the resulting composites, ensured the stability of qualitative indicators in storage dynamics. The therapeutic use of this type of raw material contributes to the realization of resource saving directions.*

**Key words:** clays, informative parameters, biologically active additives, storage.

Актуальность научно-поисковых и прикладных исследований по созданию новых лекарственных препаратов на основе компонентов природного происхождения обусловлена задачами повышения уровня и качества здоровья населения, в том числе за счет расширения применения безлекарственных методов воздействия на организм с получением клинически эффективных результатов. Возрастающий спрос на лечебно-оздоровительные природные препараты определил необходимость исследования экономически недорогого и доступного сырья – каолиновой глины (природного сорбента), эффективность которого как теплоносителя показана в сочетанных процедурах при лечении остеоартроза, заболеваний женской половой сферы и др. [1, 2, 3]. Расширение спектра направленного действия данных глин представляется перспективным за счет обогащения их биологически активными добавками различного назначения и создания композитов, применимых лечебно-профилактическими учреждениями и в косметологии.

Комплекс положительных свойств, присущих глинам, кристаллохимическое разнообразие и огромные запасы, сосредоточенные в сибирском регионе, открывают новые возможности для получения на их основе активных модифицированных продуктов. В лечебном использовании данного вида сырья значимы не только ресурсная обеспеченность сырьевыми источниками, но и их качество, экологическая безопасность и ресурсосбережение [4, 5].

Цель работы – на примере исследования глин месторождений сибирского региона определить наиболее информативные параметры качественной оценки для использования в лечебной практике, условия предпроцедурной подготовки, создания и хранения композитов на их основе.

### Материалы и методы

Для использования в целях медицины нами исследовались генетически разнообразные природные глины в границах Кемеровской, Новосибирской областей, Красноярского, Алтайского

края и Республики Алтай. Минералогический состав глин устанавливался рентгенографическим анализом. Качество для лечебного применения оценивалось в соответствии с требованиями методических указаний Минздрава РФ №2000/34 «Классификация минеральных вод и лечебных грязей для целей их сертификации», включая органолептические, физико-химические и санитарно-микробиологические показатели [6]. При проведении химических анализов использовались: весовой, спектральный, титриметрический, фотоколориметрический, экстракционно-фотоколориметрический, потенциометрические методы (ГОСТ 26449.1-85, РД 52.24.433-2005, ГОСТ 19723-74, ГОСТ 11306-2013, ГОСТ 10538-87). Контроль радиологических показателей и содержания тяжелых металлов осуществлялся гамма-спектрометрическим (МВИ 15.1.6(2)-14), нейтронно-активационными методами. Санитарно-микробиологические показатели глин оценивались в соответствии с нормативными критериями лечебных грязей (бактерии группы кишечной палочки (БГКП), титр клостридий перфрингенс, количество мезофильных, мезотрофных аэробов и факультативных анаэробов (ОМЧ)), наличием патогенных кокковых и синегнойной палочки, физиологические группы микроорганизмов – методом предельных разведений на селективных средах.

### Результаты и обсуждение

Глины представляют собой широко распространенные осадочные породы, состоящие в основном из чрезвычайно мелких по размеру микрокристаллов глинистых минералов, во многом определяющих их свойства. Сравнительная доступность в сочетании с благоприятными характеристиками, присущие глинам (адсорбционные свойства, пластичные, тепловые и др.), позволяют рассматривать их как ценное лечебное сырье.

Объектами исследования в Кемеровской области явились осадочные глины Барзасской группы месторождений на участках: Апрельском, Вагановском, Мусохрановском, Талдинском, Моховском. В естественном состоянии данные глины разнообразной окраски (белой, красной, охристой, серой и др.), комковатой структуры, без запаха. Их естественная влажность в среднем не превышает 2,0%, редко достигая 4,0%. В минеральном составе, по данным рентгенофазового анализа, преобладают ассоциации тонкоцеллючатого каолинита, в меньшей степени – гидрослюда, монтмориллонита, минералов хлоритовой группы. В химическом составе – оксиды кремния, вариации содержания оксида железа и других определяемых элементов (таблица 1). Полученные значения показателей адсорбционной способности (до 36 мг/г) и емкости катионного обмена (10,31 мг-экв/100 г) глин свидетельствуют о принадлежности исследуемых глин к каолиновым.

Таблица 1

Валовой химический состав глин месторождений Кемеровской области (%)

Месторождение	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Вагановское (красная)	30,37	22,03	41,55	0,75	0,01	3,92	0,44	0,78	0,02
Мусохрановское (белая)	67,30	0,64	26,91	0,10	0,03	3,74	0,10	1,09	0,02
Моховское (серая)	64,38	6,23	24,85	0,38	0,02	2,44	0,22	1,16	0,02

Результаты гранулометрического анализа позволили выделить участки с суммарным содержанием тонких пылеватых фракций в составе твердой фазы 50% и более, что обеспечивало данным глинам удовлетворительные физические свойства (таблица 2). Дальнейшая подготовка глин заключалась в измельчении и просеивании их через сито с отверстиями 2-3 мм, устранении крупных включений. Основные физико-химические свойства, важные для лечебного применения, исследовались после их увлажнения до оптимальной вязко-пластичной консистенции по показателям: влажности, объемного веса, предельного сопротивления сдвигу, засоренности, соотношению окисленных и восстановленных форм железа, адсорбционной способности, санитарно-микробиологи-

ческим свойствам. Жидкая фракция (грязевой отжим), отделяемая после взаимодействия с глиной, имела разнообразный ионно-солевой состав и характеризовалась вариабельностью реакции среды – от нейтральной до щелочной (рН 7,0–8,9), содержанием бальнеологически ценного компонента – метакремниевой кислоты (до 36 мг/дм<sup>3</sup>).

Исследованные глины территории Алтайского края и Республики Алтай представляют собой пластовые обнажения, залегают в виде линз, имеют, как правило, полиминеральный, преимущественно иллит-хлоритовый состав. В структуре частиц, слагающих данные глины, по результатам гранулометрического анализа, преобладают пелитовые фракции (менее 0,01 мм), неглинистые частицы состава представ-

лены гидрогетитом размерностью 0,026 мкм. После увлажнения до оптимального для апплицирования состояния, данные глины имели слабощелочную реакцию среды (рН 7,5), адсорбционную способность до 4,5 мг/г, удовлетворительные физико-химические свойства (тепловые, сопротивление сдвигу и др.). Содержание тяжелых металлов в них, установленное

спектральным анализом, показало соответствие нормативным требованиям лечебных грязей (свинец – 0,043 г/г, медь – 0,02 г/г, цинк – 0,027 г/г). Безопасность глин по радиологическому состоянию оценивалась нормативным содержанием естественных ( $K_{40}$  – 504 Бк/кг,  $Ra_{226}$  – 21 Бк/кг,  $Th_{232}$  – 30 Бк/кг) и техногенных ( $Cs_{137}$ ,  $Sr_{90}$ ) радионуклидов.

Таблица 2

Гранулометрический состав исследованных глин месторождений Кемеровской области

Участок	Фракции в %, размер в мм			
	0,05-0,01 пыль крупная	0,01-0,005 пыль средняя	0,005-0,001 пыль мелкая	<0,001 ил
Апрельский	22,53	14,83	15,13	17,52
Моховской	21,53	7,69	28,44	15,11
Вагановский	15,3	8,81	13,28	28,49
Мусохрановский	10,52	4,68	18,70	39,43

Удовлетворительные свойства глин исследованных месторождений по физико-химическому, санитарно-микробиологическому состоянию явились основанием для исследования возможности создания композитов на их основе. Известно, что добавленные в лечебную грязь фитокомпоненты могут сообщать ей дополнительные характеристики, усиливающие противовоспалительное, тонизирующее и другие виды воздействия на организм [7]. В качестве биостимулирующей добавки к природным глинам Вагановского (красная) и Моховского

(серая) участков в эксперименте использована водная фракция углекислотного экстракта пихты сибирской, эффективная доза которой составила 0,2% от массы. Полученные композиты исследовались по биохимическим показателям: активность ферментов класса оксиредуктаз (полифенолоксидаза – ПФО, пероксидаза – ПОД), содержание органических веществ (углерода органического –  $C_{орг}$ ), общих липидов и водорастворимого витамина – аскорбиновой кислоты, санитарно-микробиологическое состояние в динамике 1,5 и 3 месяцев хранения (таблица 3).

Таблица 3

Показатели биологической активности композитов на основе глин и экстракта пихты сибирской

Показатели	Исследуемые композиты					
	Глина красная			Глина серая		
	исходная	1,5 мес.	3 мес.	исходная	1,5 мес.	3 мес.
Активность ПФО, мг 1,4 бензохинона/30 мин на 10 г	<0,1	1,89	5,85	13,94	7,53	6,0
Активность ПОД, мг 1,4 бензохинона/30 мин на 10 г	<0,1	6,50	6,67	<0,1	21,73	37,10
$C_{орг}$ , %	0,15	0,06	0,04	0,13	0,12	0,2
Липиды, %	0,18	0,06	<0,01	0,22	0,09	<0,01

Внесение пихтового экстракта на начальном этапе увеличило содержание  $C_{орг}$  в композитах (в среднем на 30%) на фоне снижения концентрации общих липидов и инактивации определяемых ферментов. К 1,5-месячному сроку в глинах серой разновидности отмечался рост фермента ПФО (в 2 раза по сравнению с исходным содержанием) на фоне стабильности содержания  $C_{орг}$  и уровня липидов. Окислительные процессы в дальнейшем сопровождались разрушением липидных структур. Наиболее значительный рост активности по ферменту ПОД (в 30 раз) наблюдался к 3-месячному сроку хранения композитов.

Микробиологические исследования по хранению композитов с экстрактом пихты сибир-

ской выявили стабильность показателей по титру *Cl. Perfringens* (0,1) и синегнойной палочки (отсутствие) во всех образцах в течение 3-месячного срока хранения. Отмечалось значительное снижение мезотрофных, мезофильных аэробов и факультативных анаэробов (общее микробное число – ОМЧ), достоверное влияние экстракта пихты на активность аммонифицирующих бактерий в динамике хранения исследованных разновидностей глин.

#### Заключение

Оценка разнообразных природных глин для целей медицины и косметологии наряду с установленными критериями (санитарно-микробиологическим, радиологическим и содер-

жание тяжелых металлов) заключается в определении основных образующих элементов и компонентов минерального состава, размера слагающих его частиц. Последнее является неперемным условием и унифицированным критерием, определяющим ряд важнейших физических характеристик глины, подготовленной к апплицированию: пластичность, адсорбционные, тепловые и другие, что подтверждено тестированием месторождений Кемеровской области, Алтайского края, Республики Алтай и других территорий сибирского региона. Обогащение глины стимулирующей биологически активной добавкой углекислотного экстракта пихты сибирской оказало влияние на биохимическое состояние полученных композитов, выявив различия в скорости протекания процессов окисления полифенольных соединений и преобразование органической составляющей в них, что обеспечило стабильность качественных показателей композитов в динамике хранения. Глины, обогащенные активными добавками, по сравнению с нативными (природными) более привлекательны для использования в курортной деятельности и медицинской реабилитации за счет наличия спектра микро- и макроэлементов, специфических компонентов и др. Данное направление исследования является весьма перспективным и требует дальнейшего изучения.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### Список литературы:

1. Кормишина А.Е., Мизина П.Г., Миленьева Е.С., Козлов Д.В. Новые перспективы использования глины Кимериджинской (голубой) Ундоровской. *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки.* 2016; 4: 88-96.
2. Карманова Т.А., Морозова Т.Н., Курнявкина Е.А., Куликов В.Ю. *Этапы научного обоснования пелоидотерапии в условиях ОАО Санаторий «Краснозерский».* Сборник материалов научно-практической конференции «Актуальные вопросы восстановительного лечения в Сибирском регионе». Омск; 2008: 113-114.
3. Караубаева А.А., Сакипова З.Б., Омарова Р.А., Мадьярбекова М.Б. Природное минеральное сырье как источник субстанции для фармацевтической технологии. *Вестник Казахского Национального Медицинского Университета.* 2013; 5(3): 115-117.
4. Лаптева Г.Ф., Лебедев Е.В., Лебедева Г.В., Пашков В.К., Юшков С.А. (сост.) *Целебные свойства глин, общие принципы терапии и опыт использования голубой глины Стан-Бехтемирского месторождения.* Методические рекомендации для врачей. Новосибирск-Томск; 1999: 19.
5. Карелина О.А., Джабарова Н.К., Бородин М.Г., Мирютова Н.Ф., Тицкая Е.В. Лечебные

глины - сырьевая база для развития курортно-рекреационной деятельности регионов юга Сибири. *Курортные ведомости.* 2013; 1: 29-30.

6. Михеева Л.С., Требухов Я.А. (сост.) *Критерии оценки качества лечебных грязей при их разведке, использовании и охране.* Методические указания МЗ № 10-11/40. Москва; 1987: 40.

7. Албулов А.И., Фролова М.А., Самуйленко А.Л., Еремец В.И. и др. Разработка и расширение сферы применения биологически активных препаратов на основе сырья природного происхождения. *Вестник биотехнологии и физико-химической биологии имени Ю.А. Овчинникова.* 2006; 2: 33-34.

#### Контактные данные

Автор, ответственный за переписку: Сидорина Наталья Геннадьевна, руководитель испытательной лаборатории природных лечебных ресурсов Сибирского федерального научно-клинического центра ФМБА России, г. Северск. 636035, г. Северск, ул. Мира, 4. Тел.: (3822) 906525. E-mail: sidorinang@med.tomsk.ru

#### Информация об авторах

Клопотова Надежда Георгиевна, к.г.н., ведущий научный сотрудник испытательной лаборатории природных лечебных ресурсов Сибирского федерального научно-клинического центра ФМБА России, г. Северск. 636035, г. Северск, ул. Мира, 4. Тел.: (3822) 906525. E-mail: sidorinang@med.tomsk.ru

Бородин Марина Геннадьевна, младший научный сотрудник испытательной лаборатории природных лечебных ресурсов Сибирского федерального научно-клинического центра ФМБА России, г. Северск. 636035, г. Северск, ул. Мира, 4. Тел.: (3822) 906525. E-mail: sidorinang@med.tomsk.ru

Король Елена Анатольевна, младший научный сотрудник испытательной лаборатории природных лечебных ресурсов Сибирского федерального научно-клинического центра ФМБА России, г. Северск. 636035, г. Северск, ул. Мира, 4. Тел.: (3822) 906525. E-mail: sidorinang@med.tomsk.ru

Пушкарева Татьяна Александровна, к.б.н., старший научный сотрудник испытательной лаборатории природных лечебных ресурсов Сибирского федерального научно-клинического центра ФМБА России, г. Северск. 636035, г. Северск, ул. Мира, 4. Тел.: (3822) 906525. E-mail: sidorinang@med.tomsk.ru