

УДК 615. 246. 2 – 019

А. Є. Петрюк<sup>1</sup>  
А. Г. Волощук<sup>2</sup>  
Є. П. Пастушенко  
М. В. Юрійчук<sup>3</sup>

## СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ БАЗАЛЬТОВОГО ТУФУ ТА МОЖЛИВОСТІ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В МЕДИЦИНІ

<sup>1</sup> - Буковинський державний медичний університет

<sup>2</sup> - Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича

<sup>3</sup> - ТОВ «Роксолана-ЮМВ», м. Чернівці

**Ключові слова:** сорбційні властивості, базальтовий туф, застосування в медицині.

**Резюме.** Виконана робота по вивченню фізико-хімічних властивостей базальтового туфу свідчить, що він володіє іонообмінними властивостями і здатний сорбувати різні за природою речовини. Це дозволяє прогнозувати використання його в медицині як ентеросорбента та основи для іммобілізації ферментів і ліків і як матрицю для локалізації некондиційних фармацевтичних препаратів.

### Вступ

Антропогенний вплив на середовище проживання викликає значне погіршення якості атмосферного повітря і питної води, забруднення ґрунтів і харчових продуктів хімічними речовинами, а це призвело до зростання захворюваності населення Землі. За останнє десятиліття зросла кількість захворювань, зумовлених ураженнями органів дихання, онкологічними та серцево-судинними хворобами тощо [8].

Значне погіршення довкілля висуває на порядок денний медико-соціальні питання охорони внутрішнього середовища людини шляхом виведення з організму шкідливих речовин. Головним завданням таких методів, відомих як еферентні, є детоксикація організму, яка базується на процесах адсорбції та іонного обміну в системі «препарат – біологічне середовище». Основою детоксикаційних лікарських засобів (ентеросорбентів) є вуглецеві матеріали та мінеральні речовини [5].

### Мета дослідження

Вивчити сорбційну здатність базальтового туфу на предмет можливості його використання в медицині як ентеросорбента.

### Матеріал і методи

Для встановлення хімічного складу базальтового туфу залучали різні методи аналізу, при цьому макрокомпоненти (Si, Al, Fe, Ca і Mg) визначали методами гравіметричного і титриметричного аналізів, Na і K – методом фотометрії полум'я, а вміст мікрокомпонентів (Zn, Cu, Co, Mo, As, Cd, Pb) – методом атомно-абсорбційної спектроскопії [7] на спектрофотометрі КАС 151-М1.

Термічну обробку зразків базальтового туфу проводили в атмосфері повітря при температурах

105, 250, 500, 750 і 1000 °С, протягом 4 годин. Питому поверхню дисперсного базальтового туфу ( $d=80-120$  мкм) визначали методом теплової десорбції азоту (метод БЕТ) [4].

Процеси декатіонування, іонного обміну та сорбції в системах «базальтовий туф – водне середовище» досліджували у статичному режимі за загально-прийнятими методиками, використовуючи дисперсні зразки при масово-об'ємному співвідношенні фаз 1:100. Тривалість гетерогенного контакту – 24 години при періодичному перемішуванні.

Дослідження параметрів гострої токсичності проводили на нелінійних білих щурах із масою тіла 200-210 г. До початку експериментів тварин витримували на 10-денному карантині в стандартних пластмасових клітках по 6 особин при зручному годуванні і вільному доступі до поїлки з водою. Дози базальтового туфу, який вводили піддослідним щурам, у вигляді водної суспензії, внутрішньошлунково за допомогою зонду, становили 20000-25000 мг/кг маси тіла. Протягом 10 днів за тваринами вели спостереження. Розрахунок середньосмертельних доз проводили за методом Кербера.

### Обговорення результатів дослідження

У роботі [10, табл. 1] проведено порівняльне дослідження адсорбційних властивостей найбільш поширених природних алюмосилікатів.

Як адсорбати використовувався широкий спектр маркерних речовин (сечовина, фенол, метиленовий синій, ціанокобаламін та желатина). На підставі отриманих результатів автори роблять висновок про те, що кращими адсорбційними властивостями володіють каоліни, бентоніти та

## Мінераловмісні лікарські засоби

№ п/п	Препарат	Якісний фазовий склад	Галузь застосування
1.	Альмагель	$Al(OH)_3, Mg(OH)_2$	Лікування підвищеної кислотності при захворюваннях шлунка, гострого та хронічного гастриту, виразкової хвороби шлунка
2.	Ультарасорб	Природний мінерал полигорскіт ( $SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO$ ) та активоване вугілля	Лікування інтоксикацій, зумовлених ендегенними та екологічно залежними захворюваннями, професійних захворювань, що супроводжуються ризиком отруєння радіонуклідами та важкими металами
3.	Ентеросорбент СУМС-1	$Al_2O_3$ покритий вуглецевою плівкою	Детоксикація організму при гострих і хронічних отруєннях, алкогольному абстинентному синдромі, лікування ниркової і печінкової недостатності та алергійних захворюваннях
4.	Полісорб МП	Висодисперсний $SiO_2$	Лікування дизентерії, харчових отруєнь, алергії, цукрового діабету та атеросклерозу
5.	Силікс	Аморфний $SiO_2$	Ліквідація і профілактика шлунково-кишкових інфекцій, вірусних гепатитів. Знезараження і очищення питної води
6.	Клімонт	Цеолітизований туф ( $SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3$ )	Лікування ендегенних та екзогенних інтоксикацій
7.	Алюмогель	Колоїдний $Al(OH)_3$	Стоматологія

Таблиця 2

## Хімічний склад сапоніту і базальтового туфу

№ п/п	Хімічні сполуки та елементи	Масова частка, %	
		Сапоніт [13]	Базальтовий туф
1	$SiO_2$	42,74	69,15
2.	$Al_2O_3$	10,88	8,52
3.	$Fe_2O_3$	10,78	12,33
4.	$MgO$ ,	14,10	2,88
5.	$CaO$	1,40	2,34
6.	$K_2O$	0,66	4,80
7.	$Na_2O$	0,69	3,00
8.	$TiO_2$	0,95	2,15
9.	$MnO$	0,17	0,09
10.	$P_2O_5$	0,29	0,16
11.	$H_2O$	5,80	2,12
12.	Zn	0,0065	0,0150
13.	Cu	0,0007	0,0007
14.	Co	0,0035	0,0028
15.	Mo	0,0001	0,0004

гідрослюда черкаська, які за ефективністю наближаються до такого відомого ентеросорбента як смекта. Крім цього відзначається, що адсорбційна здатність досліджуваних мінералів залежить від фізико-хімічного стану їх поверхні, який залежить від способу хімічної обробки мінералу.

Із нових мінеральних препаратів біогенного походження є лікарський препарат «Подолін» на основі сапоніту [11]. Сапоніти – це магнієво-залізисті мінерали вулканогенного походження, які

відносяться до класу алюмосилікатів, підклас – натрієві алюмосилікати.

Нами представлені результати дослідження можливості використання в медичній практиці маловивченого природного мінералу базальтового туфу, поклади якого у надрах України оцінюються в 1 млрд. тон [3]. Базальтові туфи – це магматичні породи, до мінералогічного складу яких, за даними комплексного рентгеноструктурного та термічного аналізу [9], входить 40% цеолітів і 60% смектитів. Загальний гамма-фон становить, у середньому, 10 мкр/год [3].

Залежно від мінерального і хімічного складу, та відповідної обробки базальтові туфи застосовують у харчовій промисловості [15] і в сільському господарстві, як добавки до кормів та пролонгатори мінеральних добрив [10]. Володіючи елементами цеолітної структури, базальтові туфи є потенційними матеріалами для очищення природних і стічних вод [13].

Результати хімічного аналізу досліджуваного туфу наведені в табл. 2, в порівнянні з даними [11].

Узагальнення результатів аналізу (табл. 2) показує, що крім макрокомпонентів (Si, Al, Fe,) базальтові туфи містять біогенні елементи (Mg, Ca, Na, K, Mn), а також у незначних кількостях мікроелементи (Zn, Co, Cu, Mo). Токсичних елементів (As, Cd, Pb) не виявлено.

Сапоніти і базальтові туфи дуже близькі за хімічним складом, що дозволяє прогнозувати поді-

бність їх фізико-хімічних і фармакологічних властивостей. Автори розглядають сапоніт [11] як ендогенне джерело мікроелементів і потенційний ентеросорбент, а також як носій саногенитичних можливостей при лікуванні цукрового діабету та виразки шлунка.

Відомо [2], що термічна обробка природних мінералів суттєво впливає на їх структуру та фазовий склад, що в кінцевому результаті відображається на адсорбційних та каталітичних властивостях. Враховуючи вищесказане, нами була виконана серія експериментів по дослідженню впливу термічної обробки на фізико-хімічні властивості зразків базальтового туфу. Результати, які відображають вплив температури прожарювання на коефіцієнт втрати маси і величину питомої поверхні дисперсних зразків туфу, представлені на рис. 1.

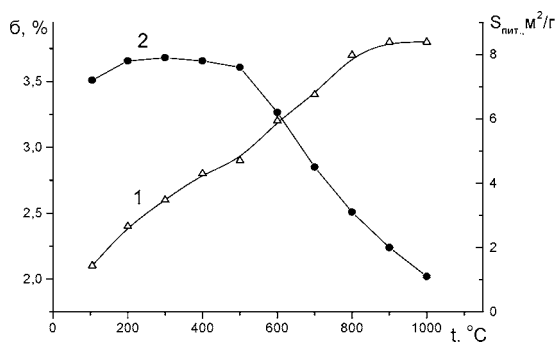


Рис. 1. Вплив температури прожарювання зразків базальтового туфу на коефіцієнт втрати маси (кр. 1) і величину питомої поверхні (кр. 2)

З експериментальних даних видно (рис. 1, кр. 1), що із підвищенням температури прожарювання коефіцієнт втрати маси ( $\alpha$ ) зростає. При цьому його величина змінюється в межах від 2,12 до 3,62%. Така незначна втрата маси свідчить про те, що до складу природного базальтового туфу не входять сполуки, які б розкладалися в даному інтервалі температур, а втрата маси, ймовірно, зумовлена виділенням гігроскопічної та кристалізаційної води.

Хімічний аналіз зразків туфу, прожарених при 1000°C, виявляє підвищення вмісту всіх елементів, що визначаються. Дане підвищення коливається в межах 3,4 – 3,8 %, що практично, співпадає з зна-

ченням коефіцієнта втрати маси базальтового туфу при його прожарюванні (рис. 1). Таким чином, результати аналізу підтверджують зроблений нами вище висновок про те, що втрата маси туфу при прожарюванні, зумовлена виділенням води.

Виміри питомої поверхні ( $S_{\text{пит}}$ ) показали, що термічна обробка дисперсних зразків базальтового туфу в інтервалі температур 105 – 1000°C викликає певні зміни питомої поверхні (рис. 1, кр. 2).

Так, підвищення питомої поверхні для зразків, які піддавалися термічній обробці в інтервалі температур 105-500°C, може бути пов'язане із виділенням кристалізаційної води і збільшенням мікропористості базальтового туфу. Зменшення питомої поверхні, для зразків прожарених при температурах вище 500°C, є характерним для дисперсних матеріалів і пов'язане із процесами агломерації.

У табл. 3 наведені експериментальні дані, які відображають результати хімічного вимивання (декаціонування) деяких елементів із базальтового туфу 0,1 н. розчином HCl (pH 1,0).

Таблиця 3

Концентрація іонів у розчині хлоридної кислоти (співвідношення Т: Р=1:100, тривалість 24 год, температура 37°C)

Катіон	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	262,00	95,42	65,95	0,75	0,70	0,59	0,24

Порівняння даних представлених в таблицях 2 і 3 показує, що між вмістом елементів у базальтовому туфі та концентрацією їх катіонів у розчині HCl існує пряма залежність. Виключенням є Ферум і Магній, оскільки ступінь вимивання останнього в 2,75 раза перевищує ступінь вимивання Феруму, хоча вміст Магнію в базальтовому туфі значно нижчий ніж вміст Феруму. Ця обставина свідчить про те, що Ферум у базальтовому туфі знаходиться у вигляді різних хімічних сполук.

Мінерали цеолітної структури володіють іонообмінними властивостями [2]. Наші дослідження показали, що базальтовий туф також проявляє іонообмінні властивості. Було встановлено, що при контакті туфу з питною водою, остання збагачується біоактивними елементами (табл. 4).

Таблиця 4

Результати іонного обміну в системі «базальтовий туф - питна вода» (співвідношення Т: Р=1:100, тривалість 24 год, температура 37°C)

Об'єкт аналізу	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>						
	Ферум	Цинк	Манган	Кальцій	Натрій	Калій	Магній
Вихідна питна вода	0,145	0,001	0,007	82,2	12,12	7,14	8,70
Питна вода після контакту з туфом	0,410	0,003	0,012	84,1	12,07	8,53	7,06

Таблиця 5

Вплив концентрації барвника і температури попереднього прожарювання базальтового туфу на його сорбційні характеристики (співвідношення  $T:P=1:100$ , тривалість сорбції 3 год)

Концентрація барвника, моль/дм <sup>3</sup>	Температура прожарювання				$\Gamma_{250}/\Gamma_{750}$
	250°C		750°C		
	а%	$\Gamma$ (мг/г)	а%	$\Gamma$ (мг/г)	
$1,07 \cdot 10^{-4}$	94,00	3,76	23,00	0,92	4,10
$2,14 \cdot 10^{-4}$	68,50	5,48	17,10	1,37	4,00
$3,21 \cdot 10^{-4}$	64,40	7,72	14,60	1,75	4,40
$4,28 \cdot 10^{-4}$	49,50	7,92	11,60	1,86	4,30

У результаті іонного обміну (табл. 4), в питній воді підвищуються концентрації Феруму на 182%, Цинку на 200%, Мангану на 71%, Калію на 19%. Зниження концентрації Натрію і Магнію, ймовірно, зумовлене сорбцією іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Mg}^{2+}$  базальтовим туфом.

Для дослідження сорбційних властивостей базальтового туфу, як маркерних речовин, були взяті катіони  $\text{NH}_4^+$  та барвник метиленовий блакитний. Концентрацію маркерних речовин до і після сорбції визначали фотоколориметрично [12]. Результати досліджень наведені на рис. 2 і табл. 5.

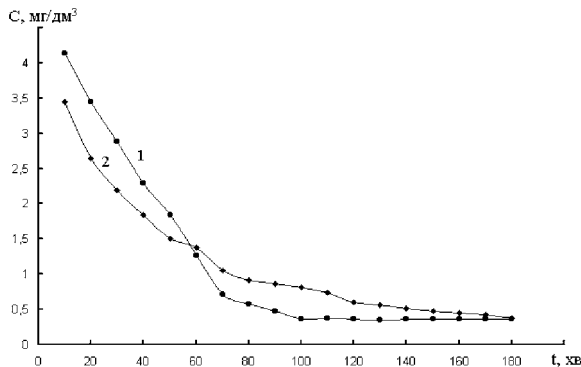


Рис. 2. Зміна концентрації іонів  $\text{NH}_4^+$  із часом у процесі їх сорбції в статичному режимі. Сорбенти: 1-цеоліт; 2-базальтовий туф

На рис. 2 також представлена залежність  $C(\text{NH}_4^+)=f(t)$  отримана в роботі [14], автори якої досліджували сорбцію іонів  $\text{NH}_4^+$  на цеоліті Сокирницького родовища. Умови експерименту ідентичні.

Сорбція катіонів  $\text{NH}_4^+$  цеолітом протікає досить активно в перші 20-30 хв (рис. 2). Далі процес помітно сповільнюється. Сорбційна рівновага в системі «цеоліт –  $\text{NH}_4^+$  –  $\text{H}_2\text{O}$ » встановлюється на 180 хв і відповідає залишковій концентрації  $\text{NH}_4^+$  0,38 мг/дм<sup>3</sup>.

Сорбція іонів  $\text{NH}_4^+$  на базальтовому туфі (природна форма) до шести-десятої хвилини експерименту протікає менш інтенсивно ніж на цеоліті. Однак, на відміну від цеоліту, рівновага в системі «базальтовий туф –  $\text{NH}_4^+$  –  $\text{H}_2\text{O}$ » досягається (на 120 хв експерименту) і при нижчій залишковій концентрації іонів амонію (0,36 мг/дм<sup>3</sup>).

Одержані результати свідчать про те, що сорбційна ємність базальтового туфу по відношенню до катіонів  $\text{NH}_4^+$ , співрозмірна з сорбційною ємністю цеоліту Сокирницького родовища.

Аналіз експериментальних даних наведених у табл. 5 дозволяє виділити деякі особливості сорбції метиленового блакитного на зразках дисперсного базальтового туфу: 1) з підвищенням концентрації барвника в розчині коефіцієнт сорбції зменшується, а величина сорбції зростає,

що узгоджується з даними літературними [6]; 2) незалежно від концентрації барвника у розчині, величина його сорбції на зразках прожарених при 250°C ( $\Gamma_{250}$ ) приблизно в чотири рази більша, ніж на зразках прожарених при 750°C ( $\Gamma_{750}$ ). Остання особливість підтверджує зроблений вище висновок про суттєвий вплив термічної обробки на поверхневі властивості дисперсного базальтового туфу.

Узагальнення одержаних результатів свідчить про те, що досліджуваний базальтовий туф володіє іонообмінними властивостями і здатний сорбувати різні за природою речовини. Це дозволяє нам прогнозувати його використання як основи ентеросорбентів, як носіїв іmobilізованих ферментів і ліків, а також як матрицю для локалізації некондеційних фармацевтичних препаратів. Реальність зробленого прогнозу підтверджується тим фактом, що добавки базальтового туфу в раціон сільськогосподарських тварин забезпечують нейтралізацію та виведення з їх організму іонів важких металів і радіонуклідів [12].

Проведене нами дослідження гострої токсичності дисперсного туфу показали, що його внутрішньошлункове введення піддослідним щурам не виявило жодних патологічних змін у поведінці тварин порівняно з контрольною групою, специфічні симптоми отруєння відсутні.

## Висновки

1. Одержані результати свідчать про те, що досліджуваний базальтовий туф володіє іонообмінними та сорбційними властивостями.

2. Термічна обробка базальтового туфу в умовах (105-500°C) активує його адсорбційні та каталітичні властивості. Активуючий вплив термічної обробки, за цих умов пов'язують, як правило, з процесами поетапного виділення конституційної води і з підвищенням питомої поверхні. Термічна обробка в інтервалі температур 500-1000°C викликає суттєві зміни як в природі адсорбційних центрів, так і в їх кількості.

3. Дослідження гострої токсичності дисперсного туфу показали, що його внутрішньошлунко-

ве введення піддослідним щурам не виявило жодних патологічних змін у поведінці тварин порівняно з контрольною групою, специфічні симптоми отруєння відсутні.

### Перспективи подальших досліджень

Експериментальні результати, представлені в даній статті, дозволяють дійти висновку про можливість використання базальтового туфу в медичній практиці і є підґрунтям для подальшого доклінічного дослідження на предмет можливості його використання в медицині як ентеросорбента.

**Література.** 1. *Артеменко І.О.* Порівняльне вивчення адсорбційних властивостей природних алюмосилікатів / І.О. Артеменко, І.І. Герашенко, С.В. Паховчишин // Фармац. ж. – 2008. – № 4. – С. 70-73. 2. *Арипов Е.А.* Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование / Арипов Е.А. – Ташкент: Фан, 1970. – 254 с. 3. *Голяр Н.Г.* Туфи: використання в галузях економіки / Голяр Н.Г. – Рівне, 2002. – 30 с. 4. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1970. – 407 с. 5. *Энтеросорбция* / Под ред. Н.А. Белякова. – Л.: Центр сорб. технологий. – 336 с. 6. *Исследование сорбции метиленового голубого на слоистых силикатах* / Ю.И. Тарасевич, В.Е. Поляков, Г.А. Климова [и др.] // Укр. хим. ж. – 1979. – Т. 39, №1. – С. 186-189. 7. *Кацков Д.А.* Орлов К.А. Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация / Д.А. Кацков, К.А. Орлов. – Мурманск: Апатиты, 1990. – 106 с. 8. *Коммунальна гігієна* / [Гончарук Г.С., Бардов В.Г., Гаркавий С.І. та ін.]; за ред. Г.Є. Гончарука. – К.: Здоров'я, 2003. – 728 с. 9. *Мельничук В.Г.* Цеоліт-сметитові вулканічні туфи Волині – новий тип природної агрохімічної сировини / В.Г. Мельничук // Міжвідом. наук.-техн. конф. “Агрономічні руди України”: тези доп. – К., 2004. – С.117-119. 10. *Мельничук В.Г.* Цеоліт-сметитові туфи Рівненщини: біологічні аспекти використання / Мельничук В.Г. – Рівне: Волинські обереги, 2005. – 184 с. 11. *Пат. 53574 А* Україна. МПК С01В33/40. «Подолін» – лікарський засіб на основі природного глинистого мінералу підкласу сапонітових / В.В. Омелян, М.Т. Якимчук. № 200215468; заявл. 11.09.2002; опубл. 15.01.2003, Бюл. № 3. 12. *Тарасевич Ю.И.* Высокодисперсные адсорбенты / Ю.И. Тарасевич // Ж. Всес. хим. общества им. Д. И. Менделеева. – 1989. – № 2. – С. 61-68. 13. *Швец О.М.* Вплив термічної обробки на хімічний

склад, структуру та адсорбційні властивості базальтового туфу / О.М. Швець, А.Г. Волощук // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Сер. Хімія. – 2004. – Т. 9. – Вип. 7. – С. 138-145. 14. *Шнерх С.* Кінетика очищення води від катіонів амонію цеолітами карпатських родовищ / С. Шнерх, І. Тихонова, О. Мацієвська // Україно-польської наук.-техн. конф. “Сучасні проблеми водопостачання і знепшкодження стічних вод”: тези доп. – Львів, 1996. – С. 66-73. 15. *Sieliska Barbara.* Получение и применение кремнеземистого туфа для фильтрации пива / Barbara Sieliska // Prace Inst. i lab. badawcz. przem. spozywcz. – 1966. – № 1. – P. 33-50.

### СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОВОГО ТУФА И ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

*А. Е. Петрюк, А. Г. Волощук,  
Е. П. Пастушенко, Н. В. Юрійчук*

**Резюме.** Проведенная работа по изучению физико-химических свойств базальтового туфа свидетельствует о его ионообменных свойствах и способности сорбировать разные по природе вещества. Это позволяет прогнозировать его применение в медицине: в качестве энтеросорбента, иммобилизации ферментов и лекарств, как матрицу для локализации некондиционных фармацевтических препаратов

**Ключевые слова:** сорбционные свойства, базальтовый туф, применение.

### BASALTIC TUFF SORPTION PROPERTIES AND POSSIBILITIES OF ITS APPLICATION IN MEDICINE

*A. Ye. Petryuk, A. H. Voloshchuk,  
Ye. P. Pastushenko, N. V. Yuriichuk*

**Abstract.** The work carried out by the authors while studying the physico-chemical properties of basalt tuff is indicative of its ionometabolic properties and abilities to sorb substances diverse by nature. This allows forecasting its application in medicine as enterosorbent for immobilization of enzymes and drugs, as matrix for localization of non-conditional pharmaceutical preparations.

**Key words:** sorptive properties, basaltic tuff, application.

### Bukovinian State Medical University (Chernivtsi)

*Clin. and experim. pathol. - 2010. - Vol.9, №2 (32). - P.78-82.*

*Надійшла до редакції 25.05.2010*

*Рецензент – проф. В. Ф. Мислицький*

*© А. С. Петрюк, А. Г. Волощук, Е. П. Пастушенко, Н. В. Юрійчук, 2010*