

ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРИМЕНЕНИЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА В БАЛЬНЕОЛОГИИ***И.И. Лиштва¹, Ю.Г. Янута¹, А.М. Абрамец¹, Э.С. Кашицкий², Н. С. Першай¹***

¹*Институт природопользования НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины, 10, Институт природопользования НАН Беларуси, 220114, Минск, Беларусь; E-mail: yanuta@tut.by*

²*Институт физиологии НАН Беларуси, ул. Академическая, 28, ГНУ «Институт физиологии НАН Беларуси», 220072, Минск, Беларусь*

Аннотация. Представлены результаты исследования свойств гуминовых препаратов (ГП), полученные с использованием метода коллоидно-химической сепарации солей гуминовых кислот (ГК). Экспериментально показано существенное различие свойств ГП, выделенных в щелочной и кислой средах, соотношения функциональных групп, липофильно-гидрофильных фрагментов в молекулярной структуре данных соединений. Изложены результаты сорбционной активности полученных ГП. Обоснованы предпосылки применения ГП полученных по данному способу в бальнеологии.

Применение торфа и материалов на его основе в целях бальнеологии известно давно [1, 2]. При этом, следует разделить применение собственно нативного торфа [1] и материалов полученных из него [2]. Если рассматривать торф с позиции его применимости для бальнеологии, то следует отметить в первую очередь его наружное применение. Согласно данным [1], основным действующим веществом, оказывающим положительное влияние на организм человека при использовании торфа являются гуминовые вещества (ГВ). Сам термин «ГВ» является собирательным, а вещества, входящие в эту группу, обладают значительным разнообразием как по химическому составу, так и свойствам [3]. В составе ГВ принято выделять фульвокислоты, гуминовые кислоты (ГК), гиматомелановые кислоты и гумин [3]. Данная классификация основана на растворимости ГВ в кислых и щелочных водных растворах [3], а также в спиртах [4].

ГК – базовый компонент ГВ. Как природные высокомолекулярные соединения они представляют собой широкий класс гомологов, которые состоят из соединений, отличающихся структурой, составом, количеством и топографией молекулярных фрагментов. В зависимости от генезиса сырья, степени его метаморфизма в составе ГК могут преобладать как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные соединения с разным содержанием алифатических и ароматических фрагментов, функциональных групп. Поэтому ГК, выделенные из различных видов сырья, отличаются по составу и свойствам. При обезвоживании и сушке структура фрагментов ГК также претерпевает существенную трансформацию с изменением как состава активных центров ассоциатов ГК, так и физико-химических свойств препарата в целом.

Специфический конгломерат свойств липофильно-гидрофильной структуры ГК создает предпосылки для получения на их основе материалов с необходимым балансом липофильно-липофобных свойств.

В качестве объекта исследования использовали торф, а также ГК, полученные на его основе. Склонность к ассоциации и, наоборот, к растворению зависит от функционального состава и молекулярной структуры ГК. В их составе преобладают кислородсодержащие функциональные группы, прежде всего карбоксильные. Чем больше содержание функциональных групп в структуре соединения, тем выше его сродство к полярному растворителю, а следовательно, и растворимость. Вследствие преобладания неполярных фрагментов повышается гидрофобность соединения, а значит, уменьшается его растворимость. В результате соединения гидрофильной природы при растворении в воде образуют истинные растворы, а гидрофобные – коллоидные. Налицо молекулярно-дисперсное равновесие: истинный раствор ↔ золь ↔ гель ↔ коллоидно-ассоциатное строение [19]. Именно поэтому фракции ГК имеют разную молекулярно-ассоциатную структуру. В связи с этим фракционирование ГК торфа проводили по их растворимости в воде в зависимости от pH среды.

Установлено, что с понижением реакции среды осаждения ГВ из раствора в осадок переходят в первую очередь ГВ содержащие в своем составе больше липофильных фрагментов. Это связано с ростом содержания ионогенных функциональных групп у препаратов выделенных при снижении реакции среды, что приводит к росту гидрофильности молекулы в целом. При этом содержание водорода в полученных фракциях ГК коррелирует с их битуминозностью (коэффициент корреляции 0,94). Согласно результатам гель-хроматографического анализа, разработанный метод фракционирования ГК позволяет снизить дисперсность получаемых материалов, а также получать соединения с требуемым молекулярно-массовым распределением. При этом прослеживается следующая закономерность: с ростом реакции среды осаждения ГК увеличивается средне массовая и средне числовая молекулярные массы.

Спектры распределения кислотно-основных центров ГК свидетельствуют о преобладании функциональных групп, для которых pK_a составляют 2–3,5 и 12,8–14, относящихся к карбоксильным и гидроксильным группам соответственно. Процесс фракционирования ГК позволяет эффективно управлять изменением содержания функциональных групп. При переходе от фракций выделенных в щелочной среде к фракциям выделенным в кислой функция кислотности ГК увеличивается от 8,8 до 12,9.

Снижение титрационного показателя m , характеризующего электростатическое взаимодействие функциональных групп в ГК, от фракции выделенных в щелочной среде к фракциям выделенным в кислой для карбоксильных групп может быть связано с уменьшением размера агрегатов ГК. Это снижение, вероятнее всего, происходит из-за уменьшения длины алифатических фрагментов ГК. Подтверждением этому служит тот факт, что pK_a карбоксильных групп в составе ГК уменьшается.

Показано, что сорбционная емкость ГК зависит как от диапазона их осаждения, так и от реакции среды при которой происходит сорбция. Установлено, что величина статической обменной емкости ГК по отношению к ионам тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+}) находится в прямой зависимости от содержания у ГК карбоксильных групп и достигает при pH 4 значения 0,62 и 0,56 мг-экв/г соответственно. Максимальной сорбционной способностью ГК по отношению к ионам ТМ обладают карбоксильные группы с $pK_a \sim 2,56$, несколько менее активны – карбоксильные группы с $pK_a \sim 5$ и гидроксилы фенолов ($pK_a \sim 8,4$) и еще менее активны спиртовые алифатические гидроксилы ($pK_a \sim 13$). Наименьшую способность к комплексообразованию с ионами ТМ проявляют функциональные группы с $pK_a \sim 10$, которые можно отнести к гидроксилам фенолов с донорными заместителями в бензольном кольце.

Разработанный метод фракционирования ГК позволяет получать препараты более однородные по своей коллоидной структуре, с требуемыми физико-химическими и сорбционными свойствами, липофильно-гидрофильным балансом, что расширяет возможности применения ГВ в бальнеологии.

Обоснованность таких ожиданий в значительной степени подкрепляется многочисленными данными о биологической активности гуматов, главным образом в ветеринарии. Примером могут служить препараты «Гумивал», «Гуминат», «Гумадапт», «Гувитан», «Гувитан-С», «Гумитон», «ЭСТ-1», «Гумин-НС-1500» и ряд других. По мнению ряда авторов, это указывает на возможность успешного применения подобных продуктов и в медицине[5].

Однако медицинское использование гуматов в основном ограничено препаратами наружного и косметического назначения и бальнеологией. Одно из подобных средств «Гумивит-Н». Для применения внутрь предлагаются главным образом многочисленные БАДы, в том числе в качестве энтеросорбентов, например «Гумивит», «Цеоллам» и др. Данные о выпускаемых для медицинских целей энтеросорбентах в настоящее время отсутствуют. Это обстоятельство, по мнению авторов [5, 6], представляется удивительным,

если учесть информацию о многостороннем оздоравливающем воздействии гуматов на организм. Считаем такое поведение ГП вполне закономерным, и причина их негативного влияния может заключаться в специфических эффектах взаимодействия с белковыми макромолекулами, проявляющихся как воздействие дубителя или вяжущей среды. Недостатки, таким образом, являются продолжением их достоинств как веществ с антимикробной, антивирусной и антигрибковой активностью [5, 6].

Вяжущее действие ГП помогает в терапии ожоговой болезни, так как они оказывают антисептический и анальгизирующий эффект. Вместе с тем, именно благодаря подобным свойствам ГП имеется риск нарушения иннервации желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) и сбоя парасимпатической нервной системы в нем. Это приводит к затруднению пассажа содержимого ЖКТ (запору) и последующей интоксикации организма. Разумеется, в ветеринарной практике данный эффект в значительной степени «замаскирован», потому что применение ГП в животноводстве всегда сочетается с грубыми кормами. Понятно, что в клинической практике подобное представить нельзя, тем более что предусмотренная терапия осуществляется вне связи с приемом какой-либо пищи, так как больной зачастую находится под наркозом в бессознательном состоянии, а энтеросорбент вводится в ЖКТ посредством специальных зондов, в том числе и через нос. Для человека должна быть разработана иная схема введения подобных продуктов в ЖКТ, чтобы не привести к его функциональной недостаточности [5, 6]. Приемлемый путь в создании энтеросорбентов, а также бальнеологических сред на наш взгляд, заключается в нахождении оптимальных комбинаций соответствующих фракций ГП.

Таким образом, имеющийся научный задел по ГП открывает перспективы для создания на первом этапе новых типов энтеросорбентов и бальнеологических сред с улучшенными свойствами при, существенно, меньшей стоимости. Актуальность таких работ в Беларуси особо обостряется из-за последствий различных видов техногенного загрязнения окружающей среды, в том числе из-за Чернобыльской аварии. Применение гуминовых энтеросорбентов позволит снизить внутреннюю дозу облучения организма и увеличить его адаптационные возможности, включая способность противостоять иммунодефициту. Одновременно исследования, выполненные в последние годы, позволили разработать процессы получения ГВ со стабильными физико-химическими свойствами [6], что создает предпосылки для их использования в различных отраслях народного хозяйства.

Литература

1. **Смирнова, В.В.** Закономерности формирования, ресурсы и качество торфяного сырья Беларуси для получения лечебных грязей. Дисс. ...канд. техн. наук: 05.15.05/ В.В.Смирнова; Инст. пробл. исп. прир. рес. и экологии НАН Беларуси – Мн.: 1993- 166 с.
2. **Торф** и его применение в медицине / В.М. Козин [и др.]. – Томск, 2014. – 172 с.
3. Попов, А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А. И. Попов. – СПб., 2004. –
4. **Способ** получения гиматомелановых кислот: пат. 17019 Респ. Беларусь / И. И. Лиштван [и др.] // Афіцыйны бюл. / Нац.цэнтр інтэлектуал. уласнасці.– 2013. – Вып. 3.– С. 133.
5. **Беркович, А. М.** Применение гуминовых и гуминоподобных препаратов в ветеринарии и медицине [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.humipharm.ru/research/prim.pdf>. – Дата доступа: 31.07.2014.
6. **Стом, Д.И.** Возможные механизмы бальнеологического действия гуминовых веществ / Д.И. Стом[и др.] // Сибирский мед.журн.– 2008.– № 6.– С. 76–79.