

С. А. ШАПИРО

К ИССЛЕДОВАНИЮ БИТУМОВ ЛЕЧЕБНОЙ ГРЯЗИ

(Представлено академиком А. И. Абрикосовым 26 VII 1952)

Химическая природа битума лечебных грязей до настоящего времени не подвергалась детальному изучению. Имеются лишь сведения об общем содержании битума в различных лечебных грязях (1). Вместе с тем, исследование фракции битумов в лечебной грязи представляет интерес в связи с данными о биологической активности некоторых ее органических компонентов. А. Л. Шинкаренко (2) было обнаружено бактерицидное действие в некоторых фракциях тамбуканской грязи, извлечение которых проводилось органическими растворителями. Имеются также указания о присутствии в битумах, полученных из торфов и лечебных грязей, гормоноподобных веществ типа фолликулина (3).

Выполненное нами исследование битумов лечебной грязи Куяльницкого лимана в основном проведено по методу, предложенному Г. Л. Стадниковым для изучения битумов торфов и различных углей. В связи со специфичностью свойств лечебной грязи указанная методика была несколько видоизменена.

Предварительные опыты показали, что экстрагирование грязи смесью растворителей при механическом взбалтывании способствует более быстрому извлечению и дает больший выход битума, чем, например, экстрагирование индивидуальным растворителем в аппарате Сокслета. Экстрагированию подвергались параллельно образцы естественно влажной и высушенной при 70° грязи. В качестве экстрагирующей смеси применяли спирт в смеси с каким-либо малополярным растворителем (1:1) (эфиром, бензолом, бензином). Полученные темнокоричневые экстракты отделялись декантацией и извлечение повторялось несколько раз до получения бесцветного раствора. После отгонки растворителей различные по своим свойствам битумы грязи (в зависимости от взятого малополярного растворителя) высушивались в вакуум-эксикаторе (при температуре 40—50°) до постоянного веса, и затем исследовались их бактерицидные свойства в микробиологической лаборатории.

Исследование бактерицидности битума лечебной грязи и его отдельных фракций проводилось посредством наложения платиновой провололочкой небольшого количества вещества на агаровые пластинки, засеянные в чашках Петри тест-микробом (тест-объектами являлись *Staphylococcus aureus* и *Mycoides*). Чашки Петри выдерживались 1—2 дня в термостате при 37°. По характеру и размеру стерильных зон, образующихся вокруг битума, судили о степени бактерицидности.

Влажность грязи определялась высушиванием при 105—110° до постоянного веса. Органический углерод определялся по методу Кноппа с изменениями Тюрина (4) после предварительной обработки грязи 10% серной кислотой до полного разложения карбонатов и удаления углекислоты. В среднем содержание органического углерода для Куяльниц-

кой грязи, по нашим данным, составляет 1,16% на сухое вещество, что соответствует 2% органического вещества (коэффициент пересчета по Тюрину 1,724).

Таблица 1*

Растворители	Грязь Куяльницкого лимана	Влажность в %	Характер битума	Содержание битума в %		Бактерицидность**
				на сухую грязь	на орг. вещество грязи	
Спирт — эфир	Влажная	54,4	Коричневое смолообразн. вещество	0,37	18,5	+++
	Высушенная		С неприятным ароматич. запахом	0,42	21,0	++
Спирт — бензол	Влажная	54,4	Коричнево-черное вещество с резким ароматич. запахом	0,56	28,0	+++
	Высушенная			0,65	32,5	++
Спирт — бензин (70°)	Влажная	54,4	Светложелтое кристалл. вещество с включением коричневого смолообр. вещества	0,62	31,0	++++
	Сухая			0,70	35,0	++

* Приведенные в табл. 1, 2, 3 результаты анализов представляют средние данные двух-трех параллельных определений (расхождение между параллельными определениями составляет от 1% (кислотные числа) до 5% (эфирные и иодные числа)).

** В табл. 1, 3 приняты следующие обозначения: + — слабые зоны с радиусом до 2—2,5 мм, ++ — зоны с радиусом от 3 до 5 мм, +++ — зоны с радиусом от 5 до 8 мм, ++++ — зоны с радиусом около 1 см.

Как видно из табл. 1, для высушенной грязи характерен несколько более высокий выход битумов, чем для естественно влажной грязи, экстрагированной той же смесью растворителей. Высушивание грязи также отражается на бактерицидных свойствах извлеченных битумов. Так, битумы, извлеченные из влажной грязи, как правило, обладают более высоким бактерицидным действием, чем битум высушенной грязи. Наибольший выход битума достигается при применении смеси спирт-бензин в качестве растворителя. В битумах, извлеченных смесью спирт-эфира и спирт-бензола, было обнаружено присутствие органических соединений, содержащих серу, а также примесь элементарной серы.

Детальному изучению при разделении на отдельные фракции подвергался битум, извлеченный из грязи спирт-этиловым эфиром. При обработке полученного битума по методу Грефе (4) достигалось разделение его на две, по весу почти равные, фракции — смолообразную и воскообразную (см. табл. 2).

Смолообразная фракция составляет несколько более 50% от общего веса битума и 0,20—0,27% на сухой вес грязи. Для характеристики выделенных из битума фракций определялись иодные, кислотные, эфирные числа и исследовались бактерицидные свойства (табл. 3). Определение иодных чисел проводилось по методу Гюбля (с постановкой контрольного опыта).

Титрометрические определения (кислотные, эфирные числа), в связи с темной окраской спиртовых и эфирных растворов смолообразной фракции, проводились в присутствии индикатора тимолфталеина.

Как видно из табл. 3, смолообразная фракция грязи отличается от воскообразной высокой степенью ненасыщенности, низкой температурой

Таблица 2

Место отбора проб грязи	Влажность в %	Содерж. битума на сух. вес грязи в %	Содерж. смолообразн. фракции в %			Содержание воскообр. фракции в %		
			На сухой грязи	На орг. веще- ство грязи	На битум гря- зи	На сух. вес грязи	На орг. веще- ство грязи	На битум гря- зи.
Куяльницкий ли- ман	54,4	0,42	0,24	12,0	57,1	—	—	—
Бассейн № 4 Лер- монт. курорт	50,8	0,36	0,19	9,5	53,0	0,16	8,15	45,3
Бассейн № 2	49,6	0,44	0,26	13,0	60,0	—	—	—
Куяльницкий ли- ман	55,0	0,44	0,27	13,5	61,4	0,16	7,75	35,8

Таблица 3

Место отбора проб грязи	Грязь из Куяльн. ли- мана, летняя проба		Грязь из бассейна № 4 Лермонт. кур.		Грязь из Куяльн. ли- мана, осенняя проба	
	Смоло- образн. фракция	Воскооб- разн. фракция	Смоло- образн. фракция	Воско- образн. фракция	Смоло- образн. фракция	Воско- образн. фракция
Иодные числа	60,6	12,03	71,05	22,4	80,6	16,8
Кислоты	3,5	0,0	0,0	0,0	3,5	0,0
Эфирные	270,0	—	250,0	200,0	—	170,0
Температура плавления	36—43°	ок. 95°	37—45°	90—95°	—	—
Бактерицидность	+++	+	+++	+	+++	+

плавления и значительно более сильным бактерицидным действием (воскообразная фракция обладала по данным микробиологической лаборатории небольшим бактерицидным действием). Смолообразная и воскообразная фракции характеризуются незначительным содержанием свободных кислот. Значение эфирных чисел указывает на содержание в обеих фракциях значительного количества омыляемых соединений. Воскообразная фракция битума грязи представлена, главным образом, омыляемыми соединениями (что согласуется с высокими значениями эфирных чисел). В связи с тем, что в золе воскообразной фракции обнаружены: Ca, Mg, Al, можно предположить, что в омыляемую часть этой фракции, наряду с эфирами органических кислот, входят металлоорганические соединения, растворимые в эфире.

Исследование омыляемой части битума и его смолообразной фракции показало, что в состав их входят хлорофилл и производные некоторых высокомолекулярных ненасыщенных кислот (определение которых проводилось по Вериге (5)). В неомыляемой части битума и его смолообразной фракции при помощи хроматографирования (по М. Цвету) бензин-бензольного раствора битума на колонке из Al_2O_3 были обнаружены каротиноидные пигменты (6). Отсутствие фенольных производных в битуме и в его смолообразной фракции было показано путем омыления битума водным раствором щелочи и испытания летучих после подкисления соединений на реакции, характерные для фенольной группы (реакция диазотирования, реакция Либермана и др.).

Проведенные исследования битума грязи и его смолообразной фракции показывают, что битум грязи отличается по своей природе от битумов, получаемых из почв, торфов, бурых углей. Специфичность состава

смолообразной фракции грязи (отсутствие сложных фенольных производных — смоляных кислот и пр., содержание каротиноидных пигментов — хроматографирование, реакции с треххлористой сурьмой и концентрированной серной кислотой) связана с происхождением этой фракции и битума грязи из лиманных водорослей, которые являются главным источником всего комплекса органических веществ грязи (7). Можно полагать, что и сильно выраженные антибактериальные свойства битума грязи и его смолообразной фракции связаны с антибиотическими веществами водорослей (8). Сохранению последних способствует наличие в грязи сероводородной восстановительной среды.

Не исключена вероятность, что некоторые лечебные свойства грязи связаны с присутствием в ней антибактериальных веществ и каротиноидных пигментов водорослей, характеризующихся эстрогенными свойствами (9).

Поступило
17 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Сперанская, Гидрохимические материалы, изд. АН СССР, 17, 82, 1951. ² А. Л. Шинкаренко, Тр. Гос. н.-и. бальнеол. ин-та на КМВ, 26, 27, 24 (1947). ³ Г. К. Живатов, Грязелечение женских болезней. Одесский мединститут, 1940. ⁴ Г. Л. Стадников, Анализ и исследование углей, изд. АН СССР, 1936, стр. 162; Химия торфа, М., 1932. ⁵ А. Вериге, Отч. о деят. Одесск. бальнеол. об-ва, 81, (1877—1881). ⁶ Б. Г. Савинов, А. А. Михайловнина, С. А. Шапиро, ДАН, 72, № 6, 1087 (1950). ⁷ Л. И. Рубенчик, Д. Г. Гойхерман, Тр. Укр. ин-та курортологии, 2, 47 (1932). ⁸ Ю. Габель, Усп. хим., 5, 565 (1948). ⁹ T. Moevus, Jahrbüch. f. Wissensch. Bot., 5 (1938).