
РАЗДЕЛ 6

ВЕТЕРИНАРИЯ

УДК 619:615.326:553.611:616.33/.34-08

ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ ГЛИН ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ И ПРОФИЛАКТИКИ БОЛЕЗНЕЙ ЖКТ ЖИВОТНЫХ

Буханов В.Д.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Зуев Н.П.

Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

Тучков Н.С.

Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина

Рассматриваемый в статье сорбент содержит повышенное количество монтмориллонита не менее 71-82 мас.%. Сорбент имеет удельную поверхность 73,57-118 м²/г, общий объем пор 0,2-0,28 см³/г, размер частиц не более 10 мкм. Сорбент является продуктом обогащения глинистого сырья месторождений Белгородской области. Представленный метод позволяет получить сорбент многоцелевого использования. Сорбент может быть использован в качестве энтеросорбента для поглощения токсинов, а также для селективного извлечения катионов тяжелых металлов из жидких сред.

Ключевые слова: сорбент, монтмориллонитсодержащая глина, поглощательная способность, *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli*.

THE USE OF A SORBENT BASED ON NATURAL CLAYS FOR TREATMENT AND PREVENTION DISEASES OF THE DIGESTIVE TRACT OF ANIMALS

Bukhanov V.D.

Belgorod State National Research University

Zuev N.P.

Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter I

Tuchkov N.S.

Belgorod State Agrarian University named after V.Ya. Gorin

The sorbent considered in the article contains an increased amount of montmorillonite of at least 71-82 wt.%. The sorbent has a specific surface area of 73.57-118 m²/g, a total pore volume of 0.2-0.28 cm³/g, and a particle size of no more than 10 microns. The sorbent is a product of the enrichment of clay raw materials from deposits in the Belgorod region. The presented method makes it possible to obtain a multi-purpose sorbent. The sorbent can be used as an enterosorbent for the absorption of toxins, as well as for the selective extraction of heavy metal cations from liquid media.

Key words: sorbent, montmorillonite-containing clay, absorption capacity, *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli*.

Известные сорбенты на основе природных веществ (грунты, породы, глинистые материалы, кремнеземы) широко используются даже без дополнительной обработки для поглощения как ионов тяжелых металлов, так и загрязнителей органического происхождения.

Например, известны такие сорбенты для очистки воды, как:

- диатомит, получаемый из отложений на основе диатомовых водорослей;
- трепел;
- опока (мергель, серо-белая глина) тонкозернистая, размер частиц 0,01-0,001 мм, сравнительно твердая, но легкая пористая порода. Плотность - 1,0-1,3 г/см³;
- керамзит;

- монтмориллонит - минерал глинистой природы, обладает достаточно высокой площадью поверхности пор на грамм минерала - примерно 800 квадратных метров, в своем классе - лучший сорбент для очистки воды от органических соединений.

Известно, что природный минерал монтмориллонит используется при сорбционной очистке сточных вод, содержащих тяжелые металлы. Он содержит диоксид кремния - 65,59%, Al_2O_3 - 20,36%, а также оксиды магния, железа, стронция, циркония и др. При дозе сорбента 6 г/л эффективность удаления из сточных вод с начальной концентрацией 50 мг/л хрома (4+) составила 60%.

Кроме того, из уровня техники известно, что в результате обработки бентонитовых глин, которые состоят из глинистого минерала - натриевого монтмориллонита, получают биологически активную добавку «Алтайсорбент», которая представляет собой мелкодисперсный порошок светло-розового цвета, без ярко выраженного запаха, со слегка вязущим вкусом.

Основные физико-химические свойства монтмориллонита, такие как высокая адсорбционная способность, высокая концентрация обменных катионов, обволакивающая способность, гидрофильность, щелочность обусловлены структурой кристаллической решетки монтмориллонита, большой удельной поверхностью его частиц и электрокинетическим потенциалом [3]. Он относится к слоистым наносиликатам структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой, где каждый элементарный пакет имеет толщину, равную 0,94 нм. [4].

Известен гидроалюмосиликатный препарат «Экос» - препарат отечественного производства из минерального сырья месторождений Белгородской области. Он предназначен для профилактики расстройств пищеварения и нормализации функции кишечника животных за счет способности связывать и выводить из организма тяжелые металлы и радиоактивные изотопы, нитраты, нитриты и остатки пестицидов, а также токсины патогенных микроорганизмов и представляет собой порошок светло-серого цвета с желтоватым, зеленоватым или бурым оттенками, без специфического запаха. Величина частиц в основной массе колеблется в пределах от 0,03 до 1000 мкм. Общая удельная радиоактивность на уровне $115,4 \pm 8,16$ Бк/кг, что не превышает значений ПДК. [1].

Гидроалюмосиликатный препарат «Экос» не имеет в своем составе химических веществ, негативно влияющих на организм животных и качество получаемой от них продукции. Добавка нетоксична для животных, не обладает кумулятивными свойствами. Эмбриотоксичность, тератогенность и раздражающее действие экспериментально не установлены [7].

Наиболее близким является сорбент ГИШ2, описанный в источниках Кормош Е.К., «Модифицирование монтмориллонит содержащих глин для комплексной сорбционной очистки сточных вод», авт. реферат диссертации на соиск. уч. ст. канд. техн. наук, Белгород, 2009 г. - документ целиком и соответствующая диссертация, главы 3.2 и 3.3., который представляет собой продукт обогащения монтмориллонитсодержащей глины с размером частиц не более 10 мкм и повышенным содержанием монтмориллонита, который обладает способностью в течение 60 минут поглощать ионы Fe^{3+} в количестве 0,250 мг и ионы Cu^{2+} в количестве 0,310 мг в течение 75 мин.

Недостатками прототипа является то, что:

- он не предназначен для сорбции экзо- и эндотоксинов *Escherichia coli* и *Salmonella enteritidis* из жидкой питательной среды,
- обладает недостаточно высокой эффективностью селективного извлечения из жидких сред катионов Fe^{3+} и Cu^{2+} ,
- не указана способность селективного извлечения из жидких сред катионов Cr^{3+} и Cr^{6+} .

Задача сорбента заключается в расширении ассортимента экологически чистых сорбентов многоцелевого использования с повышенной эффективностью сорбции на основе отечественного сырья.

Технический результат:

- способность предложенного сорбента поглощать токсины *Escherichia coli* и *Salmonella enteritidis* из жидкой питательной среды;
- повышенная поглотительная способность селективного извлечения из жидких сред ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} , а также ионов Cr^{3+} и Cr^{6+} .

Объекты и методы исследований

В качестве решения поставленной задачи предлагается сорбент на основе монтмориллонитсодержащей глины, обладающий по сравнению с прототипом способностью поглощать токсины *Escherichia coli* и *Salmonella enteritidis* из жидкой питательной среды, что позволяет в течение пяти минут провести деинтоксикацию жидкой питательной среды, в которой культивировались микроорганизмы, без подготовки сорбента [2].

При этом предложенный сорбент обладает повышенной поглотительной способностью по отношению к ионам Fe^{3+} Cu^{2+} , а также ионам Cr^{3+} и Cr^{6+} , что позволяет использовать его для очистки водных сред.

Предлагаемый сорбент представляет собой порошок светло-серого цвета с желтовато-зеленоватым оттенком, без специфического запаха, с размером глиняных частиц менее 10 мкм, который получают методом отмучивания монтмориллонитсодержащей глины. Для чего к исходному сырью доливают дистиллированную воду в соотношении 1:10 и выдерживают 24 часа. После взмучивания в течение одной минуты суспензию отстаивают в течение 20 минут, затем проводят отбор надосадочной суспензии с размером глиняных частиц менее 10 мкм из верхнего 10-сантиметрового слоя. Суспензию отстаивают, после седиментации осветленную воду декантируют, а осадок высушивают в сушильном шкафу при 70-105°C и измельчают на шаровой мельнице до размеров частиц не более 10 мкм. Процедура измельчения крупных агломератов плотной консистенции, образующихся после высушивания обогащенного сырья, не приводит к повышению содержания монтмориллонита, но дает возможность повысить удельную поверхность, общий объем пор и истинную плотность сорбента [5].

Технический результат сорбента достигается совокупностью характеризующих его признаков, а именно:

- минералогическая характеристика сырья - монтмориллонитсодержащая глина,
- минералогическая характеристика сорбента - полиминеральный монтмориллонитсодержащий сорбент с содержанием монтмориллонита 71-82%, включающий также иллит, кварц и мусковит,

- характеристика химического состава - сниженное содержание оксида кремния, оксидов железа и титана, повышенное содержание оксидов щелочных металлов, особенно Na_2O ,

- размер частиц сорбента, равный не более 10 мкм,

- ξ -потенциал $= -25,7 \pm 2$ мВ,

- удельная поверхность от 73,57 до 118 $\text{м}^2/\text{г}$, общий объем пор от 0,2 до 0,28 $\text{см}^3/\text{г}$ и истинная плотность от 2,2 до 2,24 $\text{г}/\text{см}^3$.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что и прототип и предлагаемый сорбент относятся к полиминеральным монтмориллонитсодержащим. Помимо монтмориллонита они содержат иллит, кварц, кальцит и мусковит. Содержание монтмориллонита в прототипе 74,5-95,2 мас.%, а в предложенном сорбенте - 71-82 мас.%. Повышение содержания монтмориллонита в прототипе и предложенном сорбенте обусловлено сниженным количеством низкотемпературного тригонального кварца.

Энергодисперсионный анализ химического состава прототипа и предложенного сорбента показал (табл.1), что в предложенном сорбенте увеличена доля оксидов щелочных металлов, особенно оксида натрия, а также оксида алюминия, но снижена доля оксидов щелочноземельных металлов, оксидов железа и титана.

Таблица 1

Химический состав сорбентов, мас.%

сорбент	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	п.п.п.	Σ
ГИШ2	61,6-66,4	12,3-12,4	0,2-0,22	3,68-3,95	0,69-0,71	2,25-2,27	4,63-4,72	1,76-1,81	0,64-0,66	0,05-0,06	11,8-12,1	99,6-101,3
Предложенный сорбент	63,12	16,72		3,35	0,60	2,20	3,20	1,95	2,06		6,80	100,0

Результаты, полученные при изучении химического состава предложенного образца, хорошо сопоставимы с данными рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа и подтверждают, что в процессе обогащения повышается содержание глинистой составляющей.

Итоги определения удельной поверхности, размера пор и истинной плотности исходных и активированных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Текстульные характеристики природных и активированных сорбентов

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ (метод БЭТ)	Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ (метод ВЖН)	Истинная плотность, $\text{г}/\text{см}^3$
Экос	110-115	0,0947	1,95-1,98
ГИШ2	110-115	0,0947	2,50
Предложенный сорбент	73,57-118	0,20-0,28	2,20-2,24

Данные таблицы 2 свидетельствуют, что предельные величины удельной поверхности предложенного сорбента имеют больший диапазон по сравнению с величинами удельной поверхности прототипа и аналога. Повышена почти в два раза величина общего объема пор. Также в процессе обогащения наблюдается увеличение плотности предложенного сорбента и прототипа по сравнению с аналогом, что можно объяснить тем, что они представ-

ляют собой мелкие поликомпонентные системы и содержат большее количество сорбционно-активного монтмориллонита по сравнению с аналогом, поскольку происходит увеличение упаковки высокодисперсных частиц, слагающих фракцию.

Исследования электрокинетического потенциала указанных сорбентов показали, что их поверхность имеет отрицательный заряд (табл.3). Однако у предложенного сорбента электрокинетический потенциал по абсолютной величине выше аналога, но несколько ниже, чем у прототипа, что является следствием удаления при обогащении фракции кварцевого песка и других неглинистых минералов, имеющих относительно невысокую величину ξ -потенциала. Повышение по абсолютной величине заряда глинистых частиц ведет за собой увеличение поглотительной способности препарата по отношению к ионам тяжелых металлов.

Таблица 3

Электрокинетический потенциал исследуемых сорбентов

Образец	ξ -потенциал, мВ
Экос	-19,5±0,2
ГИШ2	-32,1
Предложенный сорбент	-25,7±0,2

Исследования эффективности сорбции проводили в лабораторных условиях с использованием модельных растворов с концентрацией ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и Cr^{6+} , равной 0,1 ммоль/л. Соотношение фаз (жидкая:твердая) составляло 100 мл: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2; 5 г с продолжительностью сорбции один час. По окончании сорбции суспензию фильтровали и в фильтрате фотоколориметрическим методом определяли остаточную концентрацию ионов тяжелых металлов [6].

Результаты экспериментальных исследований по изучению эффективности сорбции катионов железа, меди и хрома (III и VI) различными формами сорбентов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Поглотительная способность сорбентов ионов тяжелых металлов

образец, 1 г	Концентрация ионов, мг			
	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{6+}
Экос	1,50	2,00	0,12	0,30
ГИШ2	0,250	0,310 (75 мин)	-	-
Предложенный сорбент	2,00	5,00	0,23	0,80

Из таблицы 4 видно, что эффективность сорбции катионов железа предложенным сорбентом в сравнении с аналогом выше в 1,3 раза, с прототипом - в 8 раз. По отношению к ионам меди в сравнении с аналогом выше в 2,5 раза, с прототипом - в 16 раз. Касательно ионов хрома (III и VI) он превышает этот показатель в 1,9 и 2,7 раза соответственно по сравнению с аналогом, а в описании прототипа способность к сорбции этих катионов не указана.

Таблица 5

Полная сорбционная емкость (ПСЕ), мг.экв/100 г

Образец	Fe ³⁺	Cu ²⁺
Экос	83,5 (250,5 мг/100 г)	80,5 (161 мг/100 г)
Предложенный сорбент	132,0 (396 мг/100 г)	112,5 (225 мг/100 г)

При сравнении величины ПСЕ установлено увеличение поглотительной способности предложенного сорбента в 1,4-1,6 раза по сравнению с аналогом, что хорошо соотносится с количественным содержанием монтмориллонита в образце. Для прототипа значения полной сорбционной емкости не указаны.

Сорбционное равновесие для прототипа достигается к 60-й минуте эксперимента, в то время как при использовании предложенного сорбента равновесие наступает уже к 30-й минуте экспозиции. Данный факт можно объяснить повышением дисперсности глинистого сырья вследствие увеличения содержания фракции глинистых минералов в образце при обогащении. Эффективность очистки модельного раствора при использовании образца предложенного сорбента на 13-15% выше, чем при использовании прототипа.

Для подтверждения данных о способности связывать предложенным сорбентом токсины энтеропатогенных бактерий поставили биопробу на белых крысах с массой тела 160-180 граммов, из которых сформировали 8 групп по 3 крысы в каждой.

Крысам контрольных групп внутрибрюшинно инъецировали стерильную жидкую питательную среду - бульон из панкреатического гидролизата кильки для культивирования микроорганизмов в объеме 3 мл. Причем животным первой контрольной группы - бульон из панкреатического гидролизата кильки для культивирования микроорганизмов в чистом виде. Животным второй контрольной группы инъецировали стерильную жидкую питательную среду - бульон из панкреатического гидролизата кильки - отобранную из надосадочной жидкости после 5-минутной обработки стерильным предложенным сорбентом в дозе 150 мг/мл.

Крысам первых трех опытных групп внутрибрюшинно инъецировали токсинсодержащие 8-суточные жидкие убитые культуры кишечной палочки *Escherichia coli*, сальмонелл *Salmonella enteritidis* и их смеси в равных количествах соответственно. так и после 5-минутной обработки стерильным предложенным сорбентом

Крысам следующих трех опытных групп внутрибрюшинно инъецировали токсинсодержащие 8-суточные жидкие убитые культуры кишечной палочки *Escherichia coli*, сальмонелл *Salmonella enteritidis* и их смеси в равных количествах соответственно, предварительно подвергнув их 5-минутной обработке стерильным предложенным сорбентом.

За лабораторными животными вели наблюдение в течение 7-ми суток.

Результаты опыта по изучению связывания предложенным сорбентом экзо- и эндотоксинов энтеропатогенных микроорганизмов представлены в табл.6.

Таблица 6

**Результаты опыта по изучению связывания предложенным сорбентом
экзо- и эндотоксинов энтеропатогенных микроорганизмов**

Группа	Состав инъекционной взвеси	Доза инъекционного раствора мл	Клинические признаки	Результаты наблюдений в течение 7 суток
1 контрольная	Жидкая питательная среда	3	Угнетение, вялость, отсутствие аппетита в течение 6-8 ч	Восстановление физиологических функций началось
2 контрольная	Жидкая питательная среда, обработанная предложенным сорбентом 150 мг/мл	3	-	через 6-8 ч. На 7-е сутки отклонений от физиологической нормы не отмечено
1 опытная	Жидкая культура убитой кишечной палочки	3	Сильное угнетение, вялость, апатия, отсутствие аппетита в течение 20-24 ч	Восстановление физиологических функций началось через сутки. На 7-е сутки отклонений от физиологической нормы не отмечено
2 опытная	Жидкая культура убитых сальмонелл	3	Сильное угнетение, апатия, вялость, отсутствие аппетита	Одна крыса пала через 1,5 ч, у двух других постепенное восстановление физиологических функций началось через сутки
3 опытная	Смесь убитых жидких культур киш. палочки и сальмонелл	3 (1,5+1,5)	Сильное угнетение, вялость, апатия, отсутствие аппетита в течение 20-24 ч	Восстановление физиологических функций началось через сутки. На 7-е сутки отклонений от физиологической нормы не отмечено
4 опытная	Убитая жидкая культура киш. палочки, обработанная предложенным сорбентом 100 мг/мл	3	Угнетение и отсутствие аппетита в течение 8-9 ч	Восстановление физиологических функций началось через 8-9 часов. На 7-е сутки отклонений от физиологической нормы не отмечено
5 опытная	Убитая жидкая культура сальмонелл, обработанная предложенным сорбентом 150 мг/мл	3	Угнетение и отсутствие аппетита в течение 9-10 ч	Восстановление физиологических функций началось через 9-10 часов. На 7-е сутки отклонений от физиологической нормы не отмечено
6 опытная	Смесь убитых жидких культур киш. палочки и сальмонелл, обработанная предложенным сорбентом 150 мг/мл	3	Угнетение и отсутствие аппетита в течение 8-9 ч	Восстановление физиологических функций началось через 8-9 часов. На 7-е сутки отклонений от физиологической нормы не отмечено

Из таблицы 6 видно, что введение крысам контрольных групп стерильной жидкой питательной среды и стерильной жидкой питательной среды, обработанной предложенным сорбентом, вызывает легкое угнетение, вялость и отсутствие аппетита в течение 6-8 часов,

после чего следует восстановление физиологических функций. Таким образом, можно сделать вывод, что предложенный сорбент не обладает раздражающим и токсическим действием на биологический организм.

В первой и третьей опытных группах после внутрибрюшинного введения убитых культур, содержащих экзо- и эндотоксины, гибели крыс не было. Однако в течение 20-24 часов отмечали сильное угнетение, вялость, отсутствие аппетита, животные не реагировали на внешние раздражители. Во второй опытной группе 1 крыса пала через 1,5 часа после введения убитых бульонных культур сальмонелл, содержащих экзо- и эндотоксины, а 2 оставшиеся - были угнетены, апатичны и только через сутки начали принимать корм в небольших количествах, а полное восстановление было отмечено только к концу вторых суток. Животные четвертой и шестой опытных групп после внутрибрюшинных инъекций убитых культур микроорганизмов, обработанных в течение пяти минут предложенным сорбентом, были угнетены в течение 8-9 часов, а в пятой - в течение 9-10 часов. И сразу после истечения этого времени отмечено восстановление физиологических функций.

Для проведения опытов на крысах были выбраны указанные в таблице количества сорбента на основании предварительных опытов, которые показали, что для депротенинизации жидкой убитой 8-суточной культуры *E.coli* достаточно 100 мг/мл предложенного сорбента, а для наиболее полного удаления белков из аналогичной культуры *S.enteritidis* необходимо 150 мг/мл предложенного сорбента.

Выводы

На основании проведенных исследований можно констатировать, что предложенный сорбент *in vitro* связывает эндо- и экзотоксины кишечной палочки и сальмонелл, т.к. клинические признаки в виде угнетения, вялости и отсутствия аппетита у крыс, которым вводили обработанные предложенным сорбентом инъекции, проходили практически за такое же время, как и у крыс, из контрольных групп.

Экологически чистый сорбент многоцелевого использования на основе отечественного сырья с повышенной эффективностью сорбции как экзо- и эндотоксинов энтеропатогенных микроорганизмов, так и ионов железа, меди и хрома (III и VI) может найти применение при лечении больных гастроэнтеритами животных, за счет снижения всасывания бактериальных токсинов и продуктов распада содержимого кишечника, а также для очистки водных сред.

Список литературы

1. Использование природного гидроалюмосиликата в животноводстве и ветеринарии. Метод, рекомендации / А.А.Шапошников, Н.А.Мусиенко, А.И.Везенцев и др. - Белгород, изд-во Белгородской ГСХА, 2003. - С.4-5
2. Клинико-экспериментальное обоснование применения сорбентов геологического происхождения в животноводстве и ветеринарии / М. П. Семененко, Н. П. Зуев, Л. А. Матюшевский [и др.]. – Белгород: Белгородский государственный аграрный университет им. В.Я. Горина, 2021. – 200 с. – ISBN 978-5-906643-47-6. – DOI 10.48612/5544-dvfn-ezm5. – EDN ODJXGL.
3. Метод эфферентной терапии свиней, больных дизентерией / Н. П. Зуев, В. Д. Буханов, А. И. Везенцев [и др.] // Инновации в АПК: проблемы и перспективы. – 2017. – № 4(16). – С. 108-115. – EDN ZVZPEJ.
4. Нанотехнологии / Ч.Пул, Ф.Оуэнс. - М.: Техносфера. - 2005. - 336 с.
5. Патент № 2471549 С2 Российская Федерация, МПК В01J 20/12. сорбент : № 2011112702/05 : заявл. 04.04.2011 : опубл. 10.01.2013 / В. Д. Буханов, А. И. Везенцев, Н. А. Воловичева [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального

образования "Белгородский государственный национальный исследовательский университет" (НИУ "БелГУ"). – EDN RMDNXT.

6. Практикум по химии окружающей среды / М.А.Трубицин. - Белгород: Изд-во БелГУ, 2002. - 45 с.
 7. Сертификат соответствия Минеральная кормовая добавка «Экос» для животноводства №РОСС. RU. 11ПН34А.00201 от 12.03.01 г.
-

Буханов Владимир Дмитриевич, кандидат ветеринарных наук, доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры, факультета физической культуры, Белгородский государственный национальный исследовательский университет

308015, Российская Федерация, Белгородская область, город Белгород, ул. Победы, д.85

Телефон: +7 (4722) 30-12-11

E-mail: Info@bsu.edu.ru

Зуев Николай Петрович, доктор ветеринарных наук, профессор кафедры ветеринарно-санитарной экспертизы, эпизоотологии и паразитологии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

394087, Российская Федерация, г. Воронеж, ул. Мичурина, д.1

Телефон: 89914057424,

E-mail: zuev_1960_nikolai@mail.ru

Тучков Никита Сергеевич, студент, Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина

308503, Российская Федерация, Белгородская обл.,

Белгородский р-н, п. Майский, ул. Вавилова, 1

Телефон: 89202071546,

E-mail: nikitaytuchkov@gmail.com