



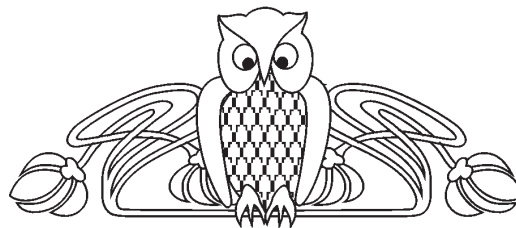
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 62–71
Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 62–71

Научная статья

УДК 552.513.4.08+579

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-62-71>

Антибактериальные свойства биологически активного композита на основе глауконита



С. Б. Вениг¹, Р. К. Чернова¹, В. Г. Сержантов¹,
Т. Ю. Русанова¹, А. Н. Микеров², О. Г. Шаповал²,
И. А. Глушаков², Е. И. Селифонова¹, Г. Н. Наумова¹

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112

Вениг Сергей Борисович, доктор физико-математических наук, декан факультета нано- и биомедицинских технологий, профессор по кафедре материаловедения, технологии и управления качеством, wenigsb@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8349-1014>

Чернова Римма Кузьминична, доктор химических наук, <https://orcid.org/0000-0002-8913-8043>

Сержантов Виктор Геннадиевич, кандидат физико-математических наук, заведующий базовой кафедрой сорбционных материалов факультета нано- и биомедицинских технологий, serzhantov55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8349-1014>

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии, tatyana_rus@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>

Микеров Анатолий Николаевич, доктор биологических наук, профессор кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии, a_mikerov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0670-7918>

Шаповал Ольга Георгиевна, кандидат медицинских наук, доцент кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии, lavopash283741@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8290-7524>

Глушаков Игорь Алексеевич, студент 4-го курса, Igor1699@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0780-545X>

Селифонова Екатерина Игоревна, инженер отдела химической нанотехнологии материалов ОНИ НС и БС, selif-ei@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2497-5489>

Наумова Галина Николаевна, инженер отдела химической нанотехнологии материалов ОНИ НС и БС, naumova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3405-1255>

Аннотация. Глауконит является природным алюмосиликатом, доступным, дешевым материалом, проявляет хорошие сорбционные свойства, имеет перспективу применения в строительстве, экологии, медицине, косметологии, животноводстве, птицеводстве, сельском хозяйстве и др. Актуальной задачей является изучение сорбционной активности глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области по отношению к биологически активным веществам для создания антимикробных композитов. В работе определен элементный состав и морфология поверхности зерен глауконита. Спектрофотометрическим методом определена сорбционная емкость глауконита по отношению к фармацевтическому препарату риванол на основе акридинового красителя и степень его извлечения из водных растворов. Методом сорбционной иммобилизации получен композит и проанализирован на антимикробную активность по отношению к стандартным штаммам *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P и *Escherichia coli* ATCC 25922. Выявлено улучшение антимикробных свойств иммобилизованного препарата по сравнению с водным раствором. Определено наилучшее действие композита по отношению к *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P по сравнению с *Escherichia coli* ATCC 25922. Результаты данных исследований могут найти практическое применение в ветеринарии, птицеводстве, сельском хозяйстве, медицине и др.

Ключевые слова: глауконит, этакридина лактат, сорбция, антибактериальный композит, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*

Благодарности: Авторы выражают благодарность Андрею Михайловичу Захаревичу, заведующему лабораторией диагностики наноматериалов и структур ОНИ НС и БС Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, за оказанную помощь в изучении состава и морфологии поверхности глауконита Белоозерского месторождения методом сканирующей электронной микроскопии.

Для цитирования: Вениг С. Б., Чернова Р. К., Сержантов В. Г., Русанова Т. Ю., Микеров А. Н., Шаповал О. Г., Глушаков И. А., Селифонова Е. И., Наумова Г. Н. Антибактериальные свойства биологически активного композита на основе глауконита // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 1. С. 62–71. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-62-71>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)



Article

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-62-71>**Antibacterial properties of a biologically active composite based on glauconite****Sergei B. Venig**¹, wenigsb@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4759-5828>**Rimma K. Chernova**¹, <https://orcid.org/0000-0002-8913-8043>**Victor G. Sergeantov**¹, serzhantov55@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8349-1014>**Tatyana Yu. Rusanova**¹, tatyanarys@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5902-3707>**Anatoly N. Mikerov**², a_mikerov@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0670-7918>**Olga G. Shapoval**², lavopash283741@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8290-7524>**Igor A. Glushakov**², Igor1699@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0780-545X>**Ekaterina I. Selifonova**¹✉, selif-ei@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2497-5489>**Galina N. Naumova**¹, naumova@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3405-1255>¹Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia²Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky, 112 Bolshaya Kazachaya St., Saratov 410012, Russia

Abstract. Glauconite, a natural aluminosilicate, exhibits good sorption properties, is an affordable, cheap material, and has the prospect of being used in construction, ecology, medicine, cosmetology, animal husbandry, poultry farming, agriculture, etc. An urgent task is to study the sorption activity of glauconite in the Beloozersky deposit in the Saratov region in relation to biologically active substances for the creation of antimicrobial composites. The elemental composition and surface morphology of glauconite grains are determined. The sorption capacity of glauconite with respect to the pharmaceutical preparation rivanol based on acridine dye and the degree of its extraction from aqueous solutions were determined by spectrophotometry. A composite was obtained by sorption immobilization and analyzed for antimicrobial activity in relation to the standard strains of *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P and *Escherichia coli* ATCC 25922. An improvement in the antimicrobial properties of the immobilized preparation was revealed in comparison with an aqueous solution. The best effect of the composite in relation to *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P was determined compared to *Escherichia coli* ATCC 25922. The results of these studies can find practical application in veterinary medicine, poultry farming, agriculture, medicine, etc.

Keywords: glauconite, этакридина лактат, sorption, antimicrobial composites, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*

Acknowledgments: The authors are grateful to Andrei M. Zakharevich, Head of the Laboratory for Diagnostics of Nanomaterials and Structures, Education and Research Institute of Nanostructures and Biosystems of Saratov State University, for his assistance in studying the composition and morphology of the surface of the glauconite of the Beloozersky deposit by scanning electron microscopy.

For citation: Venig S. B., Chernova R. K., Sergeantov V. G., Rusanova T. Yu., Mikerov A. N., Shapoval O. G., Glushakov I.A., Selifonova E. I., Naumova G. N. Antibacterial properties of a biologically active composite based on glauconite. *Izvestiya of Saratov University. New Series. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 1, pp. 62–71. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-1-62-71>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Глауконитом называется водный алюмосиликат железа, кремнезема и оксида калия сложного и непостоянного состава, с условной химической формулой $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2 \times nH_2O$ [1], или железистая октаэдрическая неразбухающая слюда [2]. Глауконит образуется в осадочных породах в процессе коагуляции гелей железа, алюминия и кремния в результате их контакта с морской и иловой водой и представляет округлые зеленоватые зерна. Общие мировые запасы глауконита в настоящее время составляют около 35,7 миллиарда тонн. В последнее время все большее внимание уделяется использованию глауконитового сырья в России, которая наряду с другими странами обладает достаточными ресурсами глауконитсодержащих пород. Белоозерское месторождение глауконитовых песков находится в Саратовской области (1,5 км восточнее с. Белое

Озеро, в 35 км на юго-восток от пос. Лысье Горы. Площадь участка – 18,0 кв. км; географические координаты: 51°15′ северной широты и 45°02′ восточной долготы. Оно характеризуется большими запасами (5,5 млн тонн по категории А+В+С) и высокой концентрацией глауконита в породе (более 30%). Таким образом, данное месторождение относится к одному из самых перспективных в Российской Федерации по мощности и концентрации основного продукта [3]. Наряду с широким распространением, существенными преимуществами этого минерала являются также низкая стоимость, высокие сорбционные и ионообменные свойства, нетоксичность, термостойкость, зернистая структура, а также возможность направленного изменения технологических параметров минерала посредством структурной и химической модификации. Благодаря всем этим



качествам глауконит широко используется в различных отраслях промышленности: экологии (очистка воздуха, почвы и воды), сельском хозяйстве (кормовая добавка, минеральные удобрения), энергетике (очистка нефтепродуктов, масел), строительстве (строительные материалы), медицине (энтеросорбент) и косметологии. Следует отметить, что глаукониты разных месторождений имеют разный химический состав и разные сорбционные и ионообменные способности [3].

Глауконитовый концентрат обладает высокой сорбционной способностью к парафиновой, фенольной, бензольной и нафтеновой кислотам, что позволяет использовать его в качестве селективного сорбента в процессе очистки воды от нефтепродуктов и органических загрязнителей [4]. Природные алюмосиликаты активно используются в качестве недорогого материала обратной засыпки в фильтрах при очистке воды от тяжелых металлов. Возможность использования глауконита в качестве пищевой и кормовой добавок в качестве энтеросорбентов описана в работах [5–7]. Их действие проявляется прежде всего в желудочно-кишечном тракте и обусловлено как хорошими сорбционными свойствами, так и способностью выделять ряд макро- и микроэлементов, необходимых для жизнедеятельности организма [8].

Глауконит успешно используется в качестве кормовой добавки в животноводстве и птицеводстве [9–13]. Глауконит, добавленный в корм животным и птице, влияет на улучшение обменных процессов, способствует повышению усвояемости кормов, значительно снижает концентрацию микотоксинов, аммиака и других токсических элементов, которые образуются в организме животных при пищеварении и в процессе жизни [10]. При использовании кормовой добавки для кормления птиц продукт уравнивает соотношение натрия и кальция, значительно улучшает поступление железа в организм [11]. Использование кормовой добавки глауконита у жвачных положительно сказывается на репродуктивной функции, получении более крупного потомства, сохранении молодняка, происходит дополнительное увеличение живой массы у скота на откорме [13]. Когда глауконит добавляется в основной корм молодняка крупного рогатого скота, он может значительно увеличить среднесуточный прирост (до 50%) по сравнению с животными, которые не получали эту добавку. Глауконит как дополнение к основному рациону молодняка овец влияет на повышение сопротивляемости организма к различным патогенным факторам, стимулирует формирование у животных иммунитета против опасных заболеваний, в том числе

бруцеллеза, способствует значительному снижению затрат на корма, заметному улучшению роста и живой массы и шерсти [9, 14–16]. Также глауконит вводится в подстилку животных, что способствует улучшению гигиенических условий в животноводческих помещениях, значительно уменьшается бактериальная нагрузка, количество аммиака и вредных газов, в результате чего уменьшается риск развития бактериальных и грибковых инфекций, уменьшается неприятный запах.

Микотоксины, являясь продуктами жизнедеятельности плесневых грибов, это опасные загрязнители, попадающие в корма для животных и птицы и нередко образуются при хранении кормов и зерна. Присутствующие в очень низких концентрациях, микотоксины могут серьезно повредить почки, а также печень, нервную, кровеносную и желудочно-кишечную системы. Использование природных алюмосиликатов, в частности глауконитов, в качестве эффективных сорбентов при добавлении в корма животным может существенно снизить эту опасность [17, 18].

Таким образом, разработка и получение на основе глауконита композитов, путем введения в его состав эффективных антибактериальных средств, является актуальной и перспективной задачей, которая может найти практическое применение в сельском хозяйстве, животноводстве, птицеводстве, а при наличии соответствующих исследований и в медицине.

Целью данной работы является получение композита с помощью метода сорбционной иммобилизации фармацевтического препарата риванол на основе акридинового красителя на глауконитовую матрицу и исследование антибактериальных свойств полученного композита по отношению к стандартным штаммам *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P и *Escherichia coli* ATCC 25922.

Материалы и методы

Материалы для исследования

В качестве матрицы для получения композитов использовали обогащенную фракцию глауконита, полученную из глауконитового песка Белоозёрского месторождения методом сухой магнитной сепарации, подробно описанной в работе [4]. Содержание глауконита в исследуемом образце составило ~85%. Морфологические характеристики и элементный состав обогащенного глауконита изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 2 LMU (Tescan, Чехия), а также на рентгенофлуориметре Innov X-5000 с кремниевым дрейф-детектором. Для измерения оптической плотности растворов до и после сорбции использовался двухлучевой спектрофотометр



Shimadzu UV-2550(PC) (Япония) в спектральном диапазоне 400–800 нм. Источником излучения служила галогеновая лампа с фильтрацией излучения в исследуемом спектральном диапазоне. Нормировка спектров перед началом измерений проводилась на сигнал от эталонного отражателя BaSO₄. Все эксперименты проводились при комнатной температуре (~25° С и нормальном атмосферном давлении). Измерение pH реакционной среды проводили с помощью pH-метра (EL2-Kit производства фирмы «Mettler-Toledo» Швейцария).

Биологически активным веществом для получения композита был выбран риванол (Россия) (действующее вещество – этакридина лактат, вспомогательное вещество – метиловый эфир пара-гидроксibenзойной кислоты). Рабочие растворы получались разбавлением 1% лекарственного препарата дистиллированной водой. Этакридина лактат (Aethacridini lactas, лактат 2-этокси-6,9-диаминоакридина C₁₅H₁₅N₃O·C₃H₆O₃ или C₁₈H₂₁N₃O₄) – малотоксичное соединение, обладающее фотосенсибилизирующими свойствами с молекулярной массой 343,4 г/моль.

Методика иммобилизации биологически активных веществ на глауконитовой матрице

Получение композита глауконита с риванолом проводили методом сорбции в статическом режиме при комнатной температуре. Для этого в конические колбы вместимостью 100 мл помещали навески глауконита (0,5 г) и заливали 25 мл исходного водного раствора риванола ($C_{исх} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ М). Сорбцию проводили в течение 60 мин при постоянном перемешивании. Затем раствор фильтровали через складчатый фильтр, предварительно смоченный в исследуемом растворе (для исключения потери массы в фильтрате), отделяли глауконитовый композит от маточного раствора и промывали осадок три раза дистиллированной водой (порциями по 10 мл) для удаления избытка используемых реагентов. Оставшуюся твердую фазу высушивали при комнатной температуре.

Микробиологические исследования

Антибактериальную активность композитов определяли в отношении двух стандартных штаммов – *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P, *Escherichia coli* ATCC 25922.

Для оценки влияния композита на динамику развития популяций штамма *Staphylococcus aureus* FDA 209 P и *Escherichia coli* ATCC 25922 суточные культуры указанных видов в концентрации 1×10^4 КОЕ/мл инкубировали в 2 мл мясопептонного бульона в малых чашках Петри (для увеличения площади контакта с веществом),

содержащего навеску композита 0,25 г. Для сравнения использовали посеvy культур в 2 мл мясопептонного бульона, содержащего 0,001% риванол, навеску глауконита 0,25 г и для основного контроля – посеvy культур в 2 мл мясопептонного бульона без испытуемых веществ. Сразу после посева, на 3-м и 7-м часах культивирования осуществляли мерный высев на мясопептонный агар для подсчета количества выросших колоний, исходя из которого рассчитывали количество КОЕ в 1 мл питательной среды (M). Эксперимент повторяли трижды. Для статистической обработки результатов определяли среднее арифметическое и стандартное отклонение от найденных величин ($M \pm m$), а также достоверность различий между найденными значениями с вероятностью 95%, в логарифмическую фазу роста вместо указанных значений определяли количество микроорганизмов по значению lg.

Результаты и их обсуждение

Исследование физико-химических свойств обогащенного глауконита

По внешнему виду исследуемый образец глауконита представляет собой зернистый порошок с частицами зеленовато-серого цвета. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена морфология зёрен обогащённого глауконита. В исследуемом образце обнаружены различные по форме и размеру зёрна глауконита. Установлена разнообразная форма зёрен глауконита: окатанная, полуокатанная, удлиненная, гроздевидная. Размеры зёрен варьировались от 100 до 400 мкм. При большом увеличении установлена слоистая наноструктурная поверхность, образованная из чешуек различных размеров (от 40 до 900 нм). Толщина чешуек варьируется от 10 до 90 нм, расстояние между чешуйками – от 10–250 нм (рис. 1).

Элементный состав обогащённого глауконита был установлен с помощью системы энергодисперсионного микроанализа на базе сканирующей электронной микроскопии [8]. Обогащенный глауконит имеет следующий элементный состав (m , %): С = $4,54 \pm 0,28$; О = $49,42 \pm 2,18$; Mg = $1,84 \pm 0,15$; Al = $5,71 \pm 0,46$; Si = $20,22 \pm 1,82$; К = $3,51 \pm 0,34$; Са = $2,13 \pm 0,26$; Fe = $12,63 \pm 1,08$. Глауконит Белоозерского месторождения Саратовской области имеет в своем составе следующий фазовый состав: аннит, биотит, эпистильбит, геденбергит, алюмокалиевый оксид, санидин, железнопериклаз, кварц [4]. Согласно изотермам адсорбции–десорбции азота на глауконите установлено, что изотермы относятся

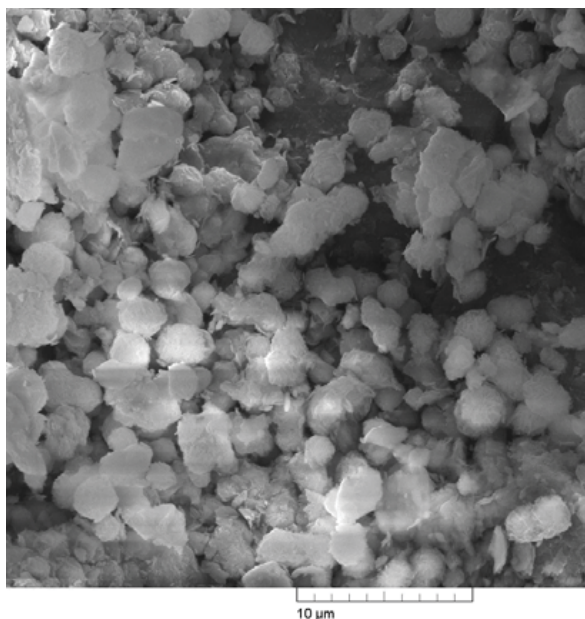


Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности обогащённого глауконита (ув. в 10 000 раз)

Fig. 1. Electron micrograph of the surface of enriched glauconite (magnification 10,000 times)

к IV типу по классификации Деминга и Теллера (классификация БЭТ), обнаружено наличие мезопор размером от 2 до 50 нм [8].

Термографическое исследование образцов глауконита

Вопрос о количестве связанной структурно воды в глауконите является одним из важнейших в кристаллохимии этих минералов. Одним из методов исследования, в котором по изменению массы нагреваемого вещества в зависимости от температуры или времени судят о его превращениях и составе промежуточных соединений, является термогравиметрия. Многие авторы на основании кривых термогравиметрии (потеря веса при прокаливании) и дифференциального термического анализа глауконитов [19–21] и других глинистых минералов [22] установили 2 категории воды: 1) гигроскопическая (адсорбционная влага); и 2) гидроксильная или конституционная (структурно связанная). При этом все авторы отмечают два характерных эндозффекта: первый при температуре 100–200° С, соответствующий потере адсорбционной воды, и второй в интервале температур $T = 400\text{--}700^\circ\text{C}$, соответствующий отщеплению конституционной (межслоевой) воды. Проведенное термогравиметрическое исследование обогащённого глауконита позволило установить наличие на термограмме нескольких эндотермических эфффектов: в интервале температур 70–140° С

с максимумом при 120° С, в интервале 400–600° С, а также при 350 и 573° С. Первый эндозффект (70–140° С) обусловлен удалением адсорбционной влаги (потеря массы при этом составляет около 2%). Небольшие экзотермические пики, проявляющиеся в области около 300° С, обусловлены окислением структурного железа и его переходом из двухвалентного в трехвалентное состояние. Реакция окисления двухвалентного железа до трёхвалентного может быть представлена следующим общим уравнением:



Обнаруженный эндотермический эфффект в среднетемпературной области (400–500° С) может быть отнесён к выделению межслоевой и структурно связанной воды (потеря гидроксидов). Четвертый эндозффект, согласно литературным данным, соответствует фазовому $\alpha\text{-}\beta$ переходу кварца при 573° С. При достижении температуры 700–900° С происходит выделение второй порции воды, связанной с гидроксидными группами, и образование гематита.

Таким образом, потеря массы, связанная с удалением адсорбционной воды, составляет 2%, остальная убыль массы обусловлена выделением межслоевой и структурно связанной воды, которая входит в состав глауконита. Убыль массы к 900° С достигает 6%. Полученные результаты согласуются с кривыми нагревания глауконитов других месторождений, характер пиков и области их проявления приблизительно одинаковые [23].

Остаточные концентрации исследуемого препарата в растворе после сорбции определяли спектрофотометрически по предварительно построенному градуировочному графику в координатах «оптическая плотность – концентрация» (рис. 2).

Водный $2.9 \cdot 10^{-4}$ М раствор риванола имеет $\text{pH} = 5.45 \pm 0.02$. Из рис. 2, б видно, что спектр риванола имеет интенсивный пик в ультрафиолетовом диапазоне 200–300 нм, а также пик поглощения при 363 нм и при 405 нм.

По уравнению градуировочного графика ($y = 0.9961x + 0.1303$), где y – оптическая плотность, а x – $C_{\text{ост}}$ (моль/л), найдена остаточная концентрация риванола в растворе после завершения процесса сорбции. Оптическую плотность для расчёта остаточной концентрации риванола в растворе измеряли при $\lambda = 362$ нм.

На основании полученных результатов рассчитывали сорбционную ёмкость глауконитовой матрицы (CE , моль/г) по величинам исходной

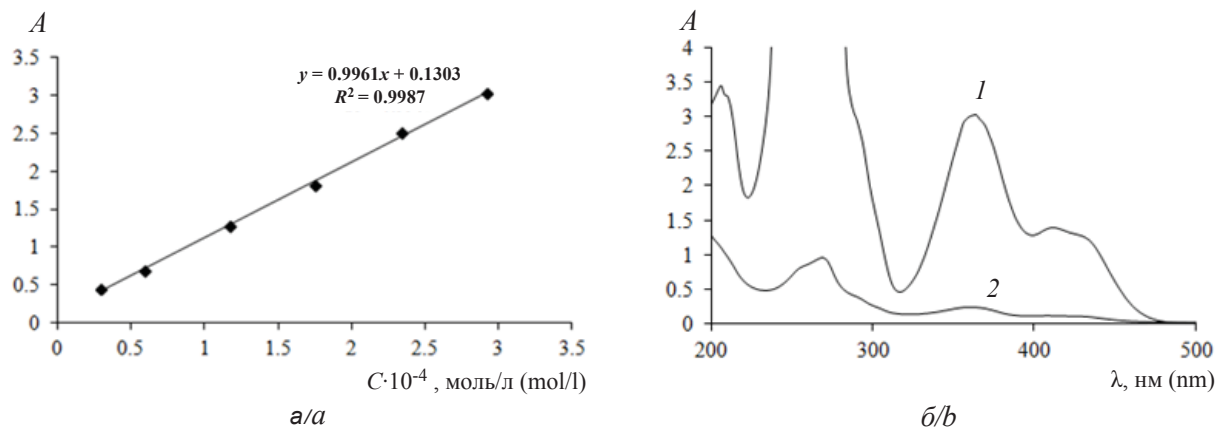


Рис. 2. Градуировочный график для определения риванола (а); спектры поглощения водных растворов риванола (б): 1 – до сорбции ($2.9 \cdot 10^{-4}$ М), 2 – после сорбции глауконитом
 Fig. 2. Calibration chart for the determination of rivanol (a); absorption spectra of aqueous solutions of rivanol (b): 1 – before sorption ($2.9 \cdot 10^{-4}$ М), 2 – after sorption by glauconite

($C_{\text{исх}}$) и равновесной ($C_{\text{равн}}$) концентраций веществ для иммобилизации, с учётом массы сорбента:

$$CE = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}) \cdot V}{m},$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация антибактериального вещества до сорбции, моль/л; $C_{\text{ост}}$ – концентрация антибактериального вещества после сорбции, моль/л; V – объем раствора, из которого проводили сорбцию (25 мл); m – масса глауконитовой матрицы (0,5 г). $C_{\text{исх}} = 2,90 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{ост}} = 0,22 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{погл}} = 2,68 \cdot 10^{-4}$ М; $CE = 1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Из полученных данных видно, что сорбционные процессы на глауконитовой матрице происходят эффективно и CE к риванолу составляет: $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/г.

Степень извлечения сорбата R оценивали по формуле:

$$R = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}})}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%.$$

Получили, что для водного раствора риванола степень извлечения обогащенным глауконитом составляет $R = 92.4\%$ (при исходной концентрации риванола $2,90 \cdot 10^{-4}$ М, объеме раствора 25 мл и массе глауконита 0,5 г).

Сорбционная активность глауконита обусловлена его структурой. Глаукониты относятся к группе силикатов, в их кристаллической решетке на одну сетку октаэдров приходится две сетки тетраэдров, обращенных своими вершинами навстречу друг к другу. Благодаря слоистой структуре глауконит имеет хорошие сорбционные свойства своей поверхности по всей площади чешуек. Он склонен к реакциям ионного обмена. В центре октаэдров находится

алюминий, магний или железо, а в вершинах гидроксильные группы. Сочленение тетраэдрической и октаэдрической сеток в трехслойном пакете осуществляется через общие атомы кислорода, находящиеся в вершинах тетраэдров и октаэдров. При реакции обмена катионы вступают в химическую связь с молекулами твердой поверхности, переходя в состав кристаллической решетки. В глауконите обменные реакции идут по сколам и всей площади внешних базальных поверхностей кристаллической решетки и создается избыток отрицательных зарядов, покрывающийся обменными катионами, которые адсорбируются на внешних и внутренних поверхностях слоев [17].

Микробиологические исследования

Результаты исследования антибактериальных свойств полученного композита по отношению к стандартным штаммам *S.aureus* ATCC 6538 P и *E.coli* ATCC 25922 представлены в таблице.

Установлено, что сразу после посева значения M существенно не отличались во всех вариантах культивирования у обоих опытных штаммов. На 4-м часу культивирования у штамма *S.aureus* FDA 209P значения M оказались существенно ниже при культивировании в композите и растворе риванола (без значимых различий в обоих условиях) по сравнению с контролем. Значения M при культивировании в глауконите не отличались от контрольного. Подобные изменения отмечены и на 7-м часу культивирования.

У штамма *E.coli* ATCC 25922 существенных различий во всех опытных вариантах не отмечено на 4-м часу культивирования, однако на 7-м часу инкубации значимое снижение M по сравнению



Значения $M \pm m$ в использованных условиях культивирования, КОЕ/мл
 $M \pm m$ values under the culture conditions used, CFU / ml

Время культивирования, ч / Cultivation time, h	Микроорганизмы / Microorganisms							
	<i>S.aureus</i> FDA 209P				<i>E.coli</i> ATCC 25922			
	Контроль / Control	Глауконит 0,25 г / Glaucconite 0.25g	Композит 0,25 г / Composite 0.25g	Риванол водный 0,001% раствор / Rivanol aqueous 0.001% solution	Контроль / Control	Глауконит 0,25 г / Glaucconite 0.25g	Композит 0,25 г / Composite 0.25g	Риванол водный 0,001% раствор / Rivanol aqueous 0.001% solution
0	11600 ± 1200	10433 ± 1106	9000 ± 655	10933 ± 305	7600 ± 400	9166 ± 450	9400 ± 700	7800 ± 200
4	43733 ± 1137	42600 ± 2163	21600 ± 2163	16600 ± 624	133333 ± 15275	167000 ± 15716	116666 ± 20816	137000 ± 15394
7	120000 ± 10000	118333 ± 3055	17200 ± 1113	18266 ± 1855	823666 ± 25106	883373 ± 15275	450000 ± 50000	290000 ± 100000

с контролем и культивированием в глауконите отмечено для водного раствора риванола и композита. При этом снижение данного показателя достоверно более выражено в растворе риванола.

Таким образом, композит глауконита с риванолом оказывает ингибирующее действие на динамику развития штамма *S.aureus* FDA 209P в фазу адаптации и логарифмическую фазу роста, практически не уступая таковому у водного раствора риванола. В отношении штамма *E.coli* ATCC 25922 подобное влияние установлено только в логарифмическую фазу роста. Это обусловлено различной чувствительностью штаммов к риванолу. Минимальная ингибирующая концентрация для штамма *S.aureus* FDA 209P составила 0.001%, для штамма *E.coli* ATCC 25922 – 0.005%.

Риванол применяется в медицине как эффективный антисептик. Известно, что риванол, или 6,9-диамино-2-этоксикакридин, являясь мутагеном, обладает способностью связываться с ДНК прокариотических и эукариотических клеток, последние более проницаемы для данного соединения. В отношении кишечной палочки это действие повышается в разы при концентрации риванола более 100 мкг/мл [24]. Его мутагенная активность связана со способностью акридинов к интеркалированию – встраиванию в спираль ДНК микробов, что оказывает и антимикробное действие [25]. Обнаружено, что композит с иммобилизованным риванолом оказывает наиболее подавляющее действие на развитие популяций опытных штаммов по сравнению с раствором, что может быть связано с увеличением активной поверхности риванола в композите, а также сохранением сорбционных свойств композитов [26], которые способствуют плотной адгезии композита к бактериальным поверхностям и увеличивают антибактериальные свойства композита.

Выводы

1. Определена сорбционная емкость глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области по отношению к риванолу.

2. Определено количество иммобилизованного биологически активного вещества на глауконитовую матрицу.

3. Определена антимикробная активность полученных композитов в отношении стандартных штаммов грамотрицательных бактерий: *E.coli* ATCC 25922 и грамположительных бактерий: *S.aureus* ATCC 6538 P.

4. Выявлено, что риванол сохраняет антимикробную активность после сорбции глауконитом и проявляет ее в большей степени по отношению к *S.aureus* ATCC 6538 P.

5. Обнаружено, что композит с иммобилизованным риванолом оказывает наиболее подавляющее действие на развитие популяций опытных штаммов по сравнению с водным раствором риванола.

Список литературы

1. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев : Наука, 1988. 248 с.
2. Номенклатура слюд: Заключительный доклад Подкомитета по слюдам Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // Записки Всесоюз. минерал. о-ва. 1998. Ч. 127, № 5. С. 55–65.
3. Левченко М. Л. Состояние сырьевой базы и возможности использования глауконитов в России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2008. Вып. 2. С. 27–31.
4. Venig S. B., Chernova R. K., Glukhovskoy E. G., Serzhanov V. G., Splyukhin V. P., Perespelova M. A., Selifonova E. I., Naumova G. N., Zakharevich A. M., Selifonov A. A.,



- Kozhevnikov I. O., Scherbakova N. N. Determination of the Sorption Characteristics of Glaucinite during Extraction of a Pharmaceutical from an Aqueous Medium // Moscow University Chemistry Bulletin. 2017. Vol. 72, № 5. P. 245–250.
5. Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Izosimova Y., Tolpeshta I., Chernov M., Krupskaya V. Cesium Sorption and Desorption on Glaucinite, Bentonite, Zeolite, and Diatomite // Minerals. 2019. Vol. 9, № 10. P. 625–628. <https://doi.org/10.3390/min9100625>
6. Wang J. P., Chi F., Kim I. H. Effects of montmorillonite clay on growth performance, nutrient digestibility, vulva size, faecal microflora, and oxidative stress in weaning gilts challenged with zearalenone // Anim. Feed Sci. Technol. 2012. Vol. 178, № 66. P. 158–163.
7. Yiannikouris A., Kettunen H., Apajalahti J. Comparison of the sequestering properties of yeast cell wall extract and hydrated sodium calcium aluminosilicate in three in vitro models accounting for the animal physiological bioavailability of zearalenone // Food Addit. Contam. Part A. Chem. Anal. Control. Expo Risk Assess. 2013. Vol. 30, № 9. P. 1641–1650.
8. Venig S. B., Chernova R. K., Serzhantov V. G., Selifonov A. A., Shapoval O. G., Nechaeva O. V., Splyukhin V. P., Selifonova E. I., Naumova G. N., Scherbakova N. N. Antibacterial Composites Based on Natural Sorbent // Moscow University Chemistry Bulletin. 2018. Vol. 73, № 3. P. 125–130.
9. Сальков Р. С., Абрамова И. А., Жолдошалиева Н. С. Влияние минерала глауконит на иммунную реактивность организма овец // Наука и новые технологии. 2012. Т. 7. С. 104–106.
10. Gregorio M. C. D., Neeff D. V., Jager A. V., Corassin C. H., Cara A. C. P., Albuquerque R., Azevedo A. C., Oliveira C. A. F. Mineral adsorbents for prevention of mycotoxins in animal feeds // Toxin Rev. 2014. Vol. 35. P. 267–274.
11. Басыров А. Р., Гадиев Р. Р. Эффективность использования глауконита в рационах мясных гусят // Вест. Башкир. гос. аграр. ун-та. 2012. № 1. С. 23–24.
12. Doll S., Gericke S., Danicke S. The efficacy of a modified aluminosilicate as a detoxifying agent in Fusarium toxin contaminated maize containing diets for piglets // J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. (Berl). 2005. Vol. 89. P. 342–358.
13. Дрель И. В., Волков М. Ю., Овчинников А. А. Оценка влияния природного алюмосиликата глауконита на перевариваемость и использование питательных веществ рациона жвачных животных // Ветеринарная медицина. Сер. Физиология. 2010. Вып. 2. С. 26–28.
14. Eser H., Yalc S., Yalc S., Sehu A. Effects of sepiolite usage in broiler diets on performance, carcass traits and some blood parameters // Kafkas Univ. Vet. Fak. Derg. 2012. Vol. 18, № 8. P. 313–319.
15. Harper A. F., Estienne M. J., Meldrum J. B. Assessment of a hydrated sodium calcium aluminosilicate agent and antioxidant blend for mitigation of aflatoxin-induced physiological alterations in pigs // J. Swine Health Prod. 2010. Vol. 18, № 9. P. 282–291.
16. Neeff D. V., Ledoux D. R., Rottinghaus G. E. In vitro and in vivo efficacy of a hydrated sodium calcium aluminosilicate to bind and reduce aflatoxin residues in tissues of broiler chicks fed aflatoxin B1 // Poult Sci. 2013. Vol. 92, № 7. P. 131–139.
17. Бельчинская Л. И., Ходосова Н. А., Новикова Л. А., Стрельникова О. Ю., Ресснер Ф., Петухова Г. А., Жабин А. В. Регулирование сорбционных процессов на природных нанопористых алюмосиликатах // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52, № 4. С. 363–370.
18. Petrikaite V., Tarasevicius E., Pavilonis A. New ethacridine derivatives as the potential antifungal and antibacterial preparations // Medicina (Kaunas). 2007. Vol. 43, № 8. P. 657–663.
19. Патык-Кара Н. Г., Андрианова Е. А., Дубинчук В. Т., Левченко М. Л. Состав и элементы-примеси глауконитов верхнемеловой формации центральных районов России // Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России : материалы годичного собрания РМО. М. : ИГЕМ РАН, РИС ВИМСа, 2007. С. 74–78.
20. Сухарев Ю. И., Кувыкина Е. А. Структурно-морфологические особенности глауконита Багарякского месторождения // Изв. Челябин. науч. центра. Сер. Химия и хим. технология. 2000. № 3. С. 77–81.
21. Григорьева А. В. Использование методов прикладной минералогии при изучении технологических свойств глауконитсодержащих песков // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2009. Т. 15, вып. 12. С. 301–308.
22. Арипов Э. А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. Ташкент : ФАН, 1970. 240 с.
23. Вигдорович В. И., Богданова Е. П., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В., Акуллов А. И. Влияние предварительной термической и химической обработки глауконита ГБРТО на его рентгеноструктурные характеристики и сорбционную емкость катионов меди (II) и свинца (II) // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14, № 1. С. 20–24.
24. Wugmeister M., Summers W. C. A bacterial mutagenicity study of rivanol, an acridine derivative used as an abortifacient // Yale Journal of Biology and Medicine. 1983. Vol. 56, № 1. P. 9–13.
25. Wainwright M. Acridine- neglected antibacterial chromophore // Journal of Antimicrobial Chemotherapy. 2001. Vol. 47, № 1. P. 1–13.
26. Вигдорович В. И., Цыганкова Л. Е., Николенко Д. В. Адсорбционная способность глауконита Бондарского района Тамбовской области // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, вып. 1. С. 121–126.



References

1. Tarasevich Yu. I. *Stroenie i himiya poverhnosti sloistyh silikatov* [Structure and surface chemistry of layered silicates]. Kiev, Nauka Publ., 1988. 248 p. (in Russian).
2. Nomenklatura slyud: Zaklyuchitel'nyj doklad Podkomiteta po slyudam Komissii po novym mineralam i nazvaniyam mineralov Mezhdunarodnoj mineralogicheskoy associacii (KNMNM MMA) [Mica Nomenclature: Final report of the mica sub-Committee of the Commission on new minerals and mineral names of the International mineralogical Association (knmmn MMA)]. *Zapiski Vsesoyusnogo mineralogicheskogo obshchestva* [Notes of the all-Union mineral society], 1998, vol. 127, no. 5, pp. 55–65 (in Russian).
3. Levchenko M. L. State of the raw material base and the possibility of using glauconites in Russia. *Mineral resources of Russia. Economics and management*, 2008, vol. 2, pp. 27–31 (in Russian).
4. Venig S. B., Chernova R. K., Glukhovskoy E. G., Serzhantov V. G., Splyukhin V. P., Perespelova M. A., Selifonova E. I., Naumova G. N., Zakharevich A. M., Selifonov A. A., Kozhevnikov I. O., Scherbakova N. N. Determination of the Sorption Characteristics of Glauconite during Extraction of a Pharmaceutical from an Aqueous Medium. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2017, vol. 72 (5), pp. 245–250.
5. Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Izosimova Y., Tolpeshta I., Chernov M., Krupskaya V. Cesium Sorption and Desorption on Glauconite, Bentonite, Zeolite and Diatomite. *Minerals*, 2019, vol. 9, no. 10, pp. 625–628. <https://doi.org/10.3390/min9100625>
6. Wang J. P., Chi F., Kim I. H. Effects of montmorillonite clay on growth performance, nutrient digestibility, vulva size, faecal microflora, and oxidative stress in weaning gilts challenged with zearalenone. *Anim. Feed. Sci. Technol.*, 2012, vol. 178, no. 66, pp. 158–163.
7. Yiannikouris A., Kettunen H., Apajalahti J. Comparison of the sequestering properties of yeast cell wall extract and hydrated sodium calcium aluminosilicate in three in vitro models accounting for the animal physiological bioavailability of zearalenone. *Food Addit. Contam. Part A. Chem. anal Control Expo Risk Assess*, 2013, vol. 30, no. 9, pp. 1641–50.
8. Venig S. B., Chernova R. K., Serzhantov V. G., Selifonov A. A., Shapoval O. G., Nechaeva O. V., Splyukhin V. P., Selifonova E. I., Naumova G. N., Scherbakova N. N. Antibacterial Composites Based on Natural Sorbent. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2018, vol. 73, no. 3, pp. 125–130.
9. Salykov R. S., Abramova I. A., Zholdoshaliev N. S. The effect of the mineral glauconite on the immune reactivity of the sheep's organism. *Science and New Technologies*, 2012, vol. 7, pp. 104–106 (in Russian).
10. Gregorio M. C. D., Neeff D. V., Jager A. V., Corassin C. H., Cara A. C. P., Albuquerque R., Azevedo A. C., Oliveira C. A. F. Mineral adsorbents for prevention of mycotoxins in animal feeds. *Toxin Rev.*, 2014, vol. 35, pp. 267–274.
11. Basyrov A. R., Gadiev R. R. Effektivnost' ispol'zovaniya glaukonita v racionah myasnyh gusyat. *Vestnik Bashkir State Agrarian University*, 2012, no. 1, pp. 23–24 (in Russian).
12. Doll S., Gericke S., Danicke S. The efficacy of a modified aluminosilicate as a detoxifying agent in Fusarium toxin contaminated maize containing diets for piglets. *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr. (Berl)*, 2005, vol. 89, pp. 342–358.
13. Drel' I. V., Volkov M. Yu., Ovchinnikov A. A. Evaluation of the effect of natural glauconite aluminosilicate on the digestibility and use of nutrients in the ruminant diet. *Veterinary medicine. Ser. Physiology*, 2010, vol. 2, pp. 26–28 (in Russian).
14. Eser H., Yalc S., Yalc S., Sehu A. Effects of sepiolite usage in broiler diets on performance, carcass traits and some blood parameters. *Kafkas Univ. Vet. Fak. Derg.*, 2012, vol. 18, no. 8, pp. 313–319.
15. Harper A. F., Estienne M. J., Meldrum J. B. Assessment of a hydrated sodium calcium aluminosilicate agent and antioxidant blend for mitigation of aflatoxin-induced physiological alterations in pigs. *J. Swine Health Prod.*, 2010, vol. 18, no. 9, pp. 282–291.
16. Neeff D. V., Ledoux D. R., Rottinghaus G. E. *In vitro* and *in vivo* efficacy of a hydrated sodium calcium aluminosilicate to bind and reduce aflatoxin residues in tissues of broiler chicks fed aflatoxin B1. *Poult Sci.*, 2013, vol. 92, no. 7, pp. 131–139.
17. Bel'chinskaya L. I., Hodosova N. A., Novikova L. A., Strel'nikova O. Yu., Ressenner F., Petuhova G. A., Zhabin A. V. Regulation of sorption processes on natural nanoporous aluminosilicates. *Physical Chemistry of Surfaces and Protection of Materials*, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 363–370 (in Russian).
18. Petrikaite V., Tarasevicius E., Pavilionis A. New ethacridine derivatives as the potential antifungal and antibacterial preparations. *Medicina (Kaunas)*, 2007, vol. 43, no. 8, pp. 657–663.
19. Patyk-Kara N. G., Andrianova E. A., Dubinchuk V. T., Levchenko M. L. *Costav i elementy-primesi glaukonitov verhnemelovoj formacii central'nyh rajonov Rossii* [Composition and elements-admixtures of glauconites of the upper Cretaceous formation of the Central regions of Russia]. In: *Mineralogicheskie issledovaniya i mineral'no-syr'evye resursy Rossii: materialy godichno-gobraniya RMO* [Mineralogical research and mineral resources of Russia: materials of the annual meeting of the RMO]. Moscow, IGEN RAN, RIS VIMSa, 2007, pp. 74–78 (in Russian).
20. Sukharev Yu. I., Kuvy'kina E. A. Structural and morphological features of glauconite of the Bagaryak Deposit. *Izv. Chelyabinsk. Scientific Center. Ser. Chemistry and Chemical Technology*, 2000, no. 3, pp. 77–81 (in Russian).



21. Grigor`eva, A.V. Ispol`zovanie metodov prikladnoj mineralogii pri izuchenii tekhnologicheskikh svojstv glaukonitsoderzhashhikh peskov [Using methods of applied Mineralogy in the study of technological properties of glauconite-containing Sands]. *Gornyj informaczi-onno-analiticheskij byulleten` (nauchno-tekhnicheskij zhurnal)* [Mining information and analytical Bulletin (scientific and technical journal)], 2009, vol. 15, iss. 12, pp. 301–308 (in Russian).
22. Aripov E. A. *Prirodny`e mineral`ny`e sorbenty`, ikh aktivirovanie i modifizirovanie* [Natural mineral sorbents, their activation and modification]. Tashkent, FAN Publ., 1970. 240 p. (in Russian).
23. Vigdorovich V. I., Bogdanova E. P., Cygankova L. E., Nikolenko D. V., Akulov A. I. Vliyanie predvaritel`noj termicheskoy i himicheskoy obrabotki glaukonita GBRTO na ego rentgenostrukturnye harakteristiki i sorbcionnuyu emkost` kationov medi (II) i svinca (II) [Influence of preliminary thermal and chemical treatment of glauconite GBRTO on its x-ray structural characteristics and sorption capacity of copper (II) and lead (II) cations]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* [Condensed media and interphase boundaries], 2012, vol. 14, no. 1, pp. 20–24 (in Russian).
24. Wugmeister M., Summers W.C. A bacterial mutagenicity study of rivanol, an acridine derivative used as an abortifacient. *Yale Journal of Biology and Medicine*, 1983, vol. 56, no. 1, pp. 9–13.
25. Wainwright M. Acridine- neglected antibacterial chromophore. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 2001, vol. 47, no. 1, pp. 1–13.
26. Vigdorovich V. I., Cygankova D. V., Nikolenko D. V. Adsorption capacity of glauconite in the Bondarsky district of the Tambov region. *Sorption and Chromatographic Processes*, 2010, vol. 10, iss. 1, pp. 121–126 (in Russian).

Поступила в редакцию 06.05.2020, после рецензирования 17.08.2020, принята к публикации 21.08.2020
Received 06.05.2020, revised 17.08.2020, accepted 21.08.2020