



С. А. Мисяк¹, А. П. Бурлака², С. Н. Лукин², З. Г. Теплухина³, А. Б. Марченко⁴, В. В. Тавокин¹

Исследования парамагнитных центров в бентонитовых, каолиновых глинах на примере Бента, Кремневит

¹Научно-исследовательская лаборатория инновационных технологий УКРТЕХМЕД, г. Киев,

²Институт экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии им. Р.Е. Кавецкого НАНУ, г. Киев,

³МОО ГР «ЖиттєДар», г. Киев,

⁴ООО «Укртехэкология», г. Кривой Рог

Ключевые слова:

электронно-парамагнитный резонанс, бентонитовые и каолиновые глины, санитарно-эпидемиологическая экспертиза.

Исследовали бентонитовые и каолиновые глины, прошедшие санитарно-гигиеническую экспертизу и рекомендованные для внутреннего и наружного применения как биологические добавки. Цель эксперимента – обнаружение в этих глинах реакционно-активных парамагнитных центров, способных взаимодействовать с биологическими структурами. В ходе экспериментов обнаружен широкий спектр парамагнитных центров. Кроме этого, в бентонитовой и каолиновой глинах исследовали их способность «улавливать» супероксидные радикалы. Скорость генерирования супероксидных радикалов определяли на нейтрофилах, выделенных из венозной крови больных со злокачественными опухолями молочной железы. Обнаружили свойство глин улавливать радикальные формы кислорода, что говорит об их использовании в качестве регулятора скорости генерирования супероксидных радикалов, так как они обладают свойствами ловушки.

Дослідження парамагнітних центрів у бентонітових, каолінових глинах на прикладі Бента, Кремневіт

С. А. Мисяк, А. П. Бурлака, С. М. Лукін, З. Г. Теплухіна, А. Б. Марченко, В. В. Тавокин

Досліджували бентонітові і каолінові глини, що пройшли санітарно-гігієнічну експертизу та були рекомендовані до внутрішнього та зовнішнього застосування як біологічно активні домішки. Мета експерименту – виявлення в цих глинах реакційно-активних парамагнітних центрів, що здатні взаємодіяти з біологічними структурами організму. Під час експерименту виявили широкий спектр парамагнітних центрів. Крім того, у бентонітовій і каоліновій глинах досліджували їх здатність «уловлювати» супероксидні радикали. Швидкість генерування супероксидних радикалів визначали на нейтрофілах, що виділені з венозної крові хворих із злоякісними пухлинами молочної залози. Виявили властивість глин уловлювати радикальні форми кисню, що засвідчує можливість їх використання як регулятора швидкості генерування супероксидних радикалів, оскільки вони мають властивості пастки.

Ключові слова: електронно-парамагнітний резонанс, бентонітові та каолінові глини, санітарно-епідеміологічна експертиза.

Studies of paramagnetic centers in bentonite, kaolin clays by example of Benta, Kremnevit

S. A. Misiak, A. P. Burlaka, S. N. Lukin, Z. G. Teplukhina, A. B. Marchenko, V. V. Tavokin

Bentonite and kaolin clays which were tested in the sanitary and hygienic examinations and recommended for indoor and outdoor use as supplements were investigated. The aim of the experiments was to find in these clays reactions-active paramagnetic centers that can interact with biological structures. It was found out in the course of experiments the availability of the wide range of paramagnetic centers. Besides the studying of the detection of paramagnetic centers in the bentonite and kaolin clays, researchers had been done of the capacity of clays to catch of superoxide radicals. Superoxide radical generation rate was determined in neutrophils isolated from the venous blood of patients with malignant breast tumors. The property of clay to catch the reactive oxygen forms was discovered and that indicate on their usage as a regulator of the speed generate superoxide radicals because they have the properties of the trap.

Key words: ESR, bentonite and kaolin clays, sanitary-epidemiological expertise.

Важное направление лечебно-профилактических мероприятий – разработка и совершенствование технологий внедрения в практику средств и методов предупреждения и лечения хронических заболеваний с использованием средств природного происхождения, оказывающих регулирующее влияние на обменные процессы, которые усиливают функциональную активность систем организма, повышающую, в свою очередь, естественную резистентность организма.

К таким веществам следует отнести глины, состоящие из одного или нескольких глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита, сапонита или других слоистых силикатов алюминия и магния, обладающих специфическими свойствами – ионообменными, сорбционными, каталитическими, цитопротекторными, а также функцией молекулярного сита, регуляцией кислотно-щелочного обмена в организме [1–5].

Эти свойства обусловлены особой структурой слоистых силикатов. Так, каолинит ($A_4[Si_4O_{10}][OH]_8$, или $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) – двухслойный силикат, пакеты в котором сложены одним тетраэдрическим и одним октаэдрическим слоями.

Монтмориллонит ($-mMg_3[Si_4O_{10}][OH]_2\} \cdot p\{Al,Fe^{3+}\} 2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$) – трехслойный силикат, сложенный из двух тетраэдрических и одного октаэдрического слоя, расположенного между ними. В минералах монт-

мориллонита между пакетами располагаются молекулы воды. Для минералов этой группы характерны широкие изоморфные замещения Si^{4+} на Al^{3+} , избыточные отрицательные заряды компенсируются при этом ионами Ca, Na, K и др., располагающимися вместе с молекулами воды между пакетами. Количество воды между пакетами может изменяться в широких пределах, с чем связана высокая сорбционная и ионообменная способность монтмориллонита. Монтмориллонит – основной минерал глины, обладающей лечебными свойствами. Глины с высоким содержанием (более 45%) монтмориллонита называются бентонитовыми. Минералы монтмориллонитовой группы обладают практически всеми свойствами природных наноразмерных частиц. Чтобы природные наночастицы по своим свойствам могли превосходить искусственные наноматериалы, необходимо использовать бентонитовые глины высокого качества с содержанием монтмориллонита 85–95% [3].

С давних пор лечебные качества глины использовались в народной медицине. Впоследствии это эффективное лечебное средство было вытеснено сильнодействующими химическими препаратами и предано забвению. В последние годы ученые вновь обратились к исследованию глины в лечении разнообразных заболеваний и доказывают неоспоримую пользу этого уникального природного вещества [5–8,11].

Цель работы

Исследовать глины с целью определения в них реакционно-активных парамагнитных центров, способных взаимодействовать с биологическими структурами.

Материалы и методы исследования

В работе использовали образцы глины, прошедшие санитарно-гигиеническую экспертизу и рекомендованные к применению.

Для исследования взяли продукт Бента™ (Бентонит), изготовленный из эталонной бентонитовой глины Кудринского месторождения (АР Крым, Украина), содержащей 95–98% монтмориллонита. Ее физико-химические характеристики изучены сотрудниками Украинского государственного института минеральных ресурсов и Крымской академией природоохранного и курортного строительства и рекомендовано к использованию в лечебных целях. Данная глина разрешена к использованию как биологически активная добавка и входит в «Перечень пищевых добавок, которые разрешены к использованию в пищевых продуктах», утвержденных постановлением Кабинета Министров Украины №12 от 4 января 1999 г. Государственная санитарно-гигиеническая экспертиза ГСЭС МОЗ Украины от 04 июля 2006 г. №05.0302-04/31097 разрешила использовать Бента™ (Бентонит) как пищевую добавку. Результаты клинических исследований, проведенных украинскими учеными, и разработанные на их основе методики внутреннего и наружного использования Бента™ (Бентонит) приведены в методических рекомендациях, утвержденных МОЗ Украины [11]. Производитель – Научно-медицинское производственное объединение «Бента», Украина.

Представителем группы каолиновых глин выбрали Кремневит, который зарегистрирован как пищевая добавка и разрешен к использованию на основании результатов санитарно-эпидемиологической экспертизы ТУУ 15.8-35151417-001:2009 от 10 июля 2009 г. №05.03.02-06/41965. Каолиновая глина добывается в Волновахском месторождении Донецкой области. Производитель – ООО «ТЕХДРОМ», Украина.

Из глин готовили образцы для исследования методом ЭПР в специальных пресс-формах и замораживали в жидком азоте. Образцы глины помещали в кварцевый сосуд Дьюара и при $T = 77^{\circ}K$ регистрировали спектры ЭПР на компьютеризированном спектрометре ЭПР РЭ-1307. Условия регистрации спектров ЭПР: частота 9,2 ГГц, магнитное поле 1–4 КЭ, модуляция магнитного поля частотой 100 кГц и амплитудой 10 Е.

Исследовали также способность глин «улавливать» супероксидные радикалы, генерируемые нейтрофилами крови больных со злокачественной опухолью. Из венозной крови с добавлением 1 мл трилона Б, взятой у больных со злокачественными новообразованиями молочной железы, выделяли нейтрофилы по известной методике, описанной в [12]. Регистрацию скорости генерирования $O_2^{\cdot -}$ (супероксидных радикалов) НАДФ·Н-оксидазой нейтрофилов проводили на радиоспектрометре ЭПР с использованием технологии Spin Traps, для чего 10^3 нейтрофилов помещали в специальную плоскую кварцевую кювету, в которую добавлены спиновый улавливатель (4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidine-1-oxyl) и глина в разведении 1:100.

Результаты и их обсуждение

А) В спектрах ЭПР глины Бентонит определяются три области (рис. 1), которые содержат парамагнитные центры (ПЦ). Первый сигнал ЭПР имеет $g = 2,003$, характеризующий наличие в исследуемом образце свободнорадикальных состояний флавоубисемихинонного типа, жирных и аминокислот.

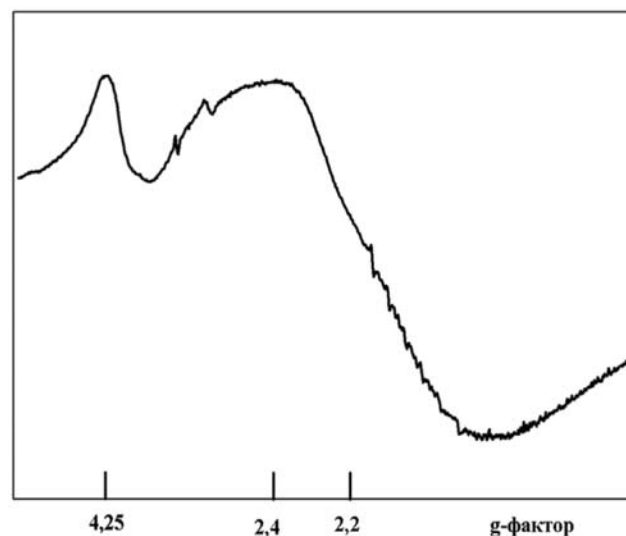


Рис. 1. Вид спектра ЭПР образца Бента.

Второй сигнал ЭПР имеет g-фактор спектроскопического расщепления равный 2,2–2,4. ПЦ данного типа могут формировать комплексы «свободного железа».

Третий сигнал ЭПР характеризуют ПЦ, которые регистрируются в низких магнитных полях и имеют g=4,25. Парамагнитные центры с такими спектроскопическими характеристиками определяются также в крови людей, животных и характеризуют фермент трансферрин.

Б) При исследовании каолиновой глины Кремневит обнаружены две области, имеющие парамагнитные центры (рис. 2).

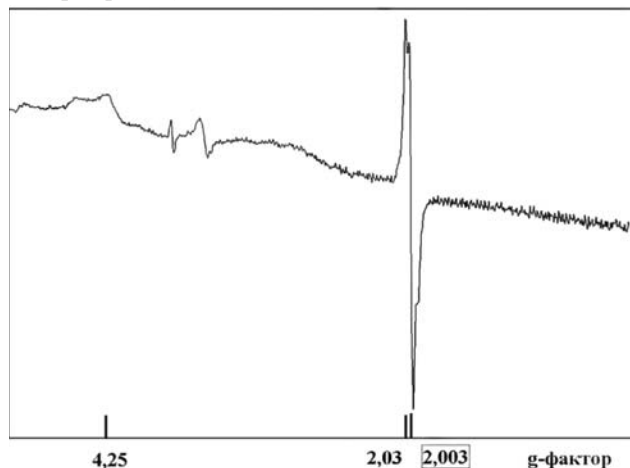


Рис. 2. Вид спектра ЭПР образца Кремневит.

Первая область, которая находится в зоне высоких магнитных полей 3020 эрстед, обнаруживает интенсивный сигнал, формируемый большим количеством парамагнитных центров с g-фактором = 2,003. ПЦ, отвечающие за этот сигнал ЭПР, относятся к свободнорадикальным состояниям флавоубисемихинонного типа,

Список литературы

- Mittal K.C. Electro and Physico Chemical Properties of Indian clay loam / K.C. Mittal, O.P. Bansal // Journal für Praktische Chemie – 1968. – Vol. 38, №5–6. – P. 257–259.
- Lipson S.M. Adsorption of reovirus to clay minerals: Effects of cationexchange capacity, cation saturation, and surface area / Lipson S.M., Stotzky G // Appl Environ Microbiol. – 1983. – Vol. 46. – P. 673–682.
- Успенская М.Е. Минералогия с основами кристаллографии и петрографии: Уч. пос / Успенская М.Е., Посухова Т.В. – М.: Диалог-МГУ, 2006. – 124 с.
- Романютин А.А. Целебная глина / Романютин А.А., Назаревич Р.А. // Медицина Украины. – 1995. – №2. – С. 49–50.
- Тедорадзе З.С. Действие бентонитового препарата асканокла на клиническое течение ожоговой болезни / Тедорадзе З.С. // Применение бентонитовых глин в медицине и сельском хозяйстве: Мат. III научной сессии. – Тбилиси, 1974. – С. 20–21.
- Pratt R.R. Art, dance, and music therapy / Pratt R.R. // Phys Med Rehabil Clin N Am. – 2004. – Vol. 15. – P. 827–841.
- Назаревич Р.А. Маргелские глины и их использование в медицине / Назаревич Р.А. – К.: Укргеологстром, 1989. – С. 18–93.

Сведения об авторах:

Мисяк С.А., к. мед. н., зав. лабораторией инновационных технологий в медицине и социальной сфере УКРТЕХМЕД.
 Бурлака А.П., д. биол. н., Институт экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии им. Р.Е. Кавецкого НАНУ.
 Лукин С.Н., д. физ.-мат. н., Институт экспериментальной патологии, онкологии и радиобиологии им. Р.Е. Кавецкого НАНУ.
 Теплухина З.Г., геофизик, Международное общественное движение «Життедар».
 Марченко А.Б., инженер-электронщик, ООО «Укртехэкология».
 Тавокин В.В., генеральный директор «УКРТЕХМЕД».

жирных кислот, аминокислот и т.п. В этой же области магнитного поля регистрируются ПЦ g-фактора = 2,03, которые в живых организмах характеризуют комплексы NO с FeS-белками негемового типа электротранспортной цепи митохондрий.

Как и глина Бентонит, каолиновая глина в области низких магнитных полей имеет значительное количество парамагнитных центров с g-фактором = 4,25.

В) Скорость генерирования супероксидных радикалов нейтрофилами больных раком молочной железы обычно составляет 2,5 нмоль / 10³ клеток·мин. При добавлении в систему раствора глины скорость генерирования O₂⁻ составила 1,7 нмоль/10³ клеток·мин. Таким образом, глина проявляет свойства улавливателей радикальных форм кислорода, что может быть эффективно при различных патологических состояниях, связанных с увеличением нерегулируемого синтеза.

Болезни, относящиеся к классу свободнорадикальной патологии, широко распространены. Ослабление антиоксидантной защиты – одно из важных звеньев патогенеза не только при злокачественных новообразованиях, но и при вегетативной дисфункции, атопическом дерматите, стоматологической патологии, сахарном диабете, артропатиях, заболеваниях желудочно-кишечного тракта, мочевыводящих путей и др. Исходя из полученных предварительных результатов, расширяется диапазон применения глин при хронических заболеваниях.

Выводы

- Исследуемые образцы глин имеют в своем составе широкий спектр и значительные количества парамагнитных центров, что может определять их биологическую активность.
- Изученные глины могут быть использованы в качестве регуляторов скорости генерирования супероксидных радикалов, так как обладают свойствами «ловушек».

- Michel Abehsera. The Healing Power Of Clay: The Natural Remedy for Dozens of Common Ailments / Michel Abehsera. – NY: Kesington Publishing Corp., 2001. – 185 p.
- Сакинова З.Б. Экспертна оцінка безпеки бентонітових глин Республіки Казахстан / Сакинова З.Б., Абдуллин К.А., Опрішко І.А. // Запорозький медичинський журнал. – 2010. – Т. 12, №1. – С. 96–99.
- Бурлака А.П. Радикальні форми кисню та оксиду азоту при пухлинному процесі / Бурлака А.П., Сидорик Е.П. – К.: Наукова думка, 2006. – 227 с.
- Буглак М.П. Застосування полімінерального засобу природного походження «БЕНТА» (БЕНТОНІТ) при хронічних інтоксикаціях та метаболічних розладах / Буглак М.П., Чоботько Г.М., Богданов М.М., Тарикін Д.Н., Мірошніченко Н.В., Каладзе М.М., Коваленко О.М., Копилова О.В., Лавренчук Г.Й. // Методичні рекомендації МОЗ України від 17.09.2008р. – 28 с.
- Панасенко О.М. Образование свободных радикалов при распаде гидропероксидаз в присутствии миелопероксидазы или активированных нейтрофилов / Панасенко О.М., Чеканов А.В., Арнольд Ю., Сергиенко В.И., Осипов А.Н., Владимиров Ю.А. // Биохимия. – 2005. – №70 (9). – С. 1209–1217.