

УДК 615.326

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В МЕДИЦИНСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

Конюхов И.В.

Национальный фармацевтический университет,
г.Харьков

Использование природных минералов для всесторонних человеческих нужд известно с незапамятных времен. Весомое значение они имели и имеют в медицине и фармации. Сейчас это направление получило новое дыхание в связи с развитием нанотехнологий и направления в создании препаратов на основе веществ природного происхождения. Используют минералы как природного происхождения (бентониты, монтмориллониты, цеолиты, шунгиты), так и, созданные по их образу и подобию, искусственные [1]. Их используют в качестве сорбентов за счет развитой поверхности, стабилизаторов эмульсий, повышающих солюбилизацию плохо растворимых веществ [2], а также как транспортные синергетики позволяющие доставить лекарственное средство и освободить путь от токсинов для действующего вещества [3].

В фармации и медицине адсорбенты применяют для очищения биологических жидкостей организма [4], а также используют как лекарственные средства при метеоризме, желудочных интоксикациях, отравлениях алколоидами, барбитуратами, токсинами, солями тяжелых металлов [5] и др. веществами.

К таким адсорбентам относятся: активированный уголь, неорганические гели и глины. К адсорбентам, имеющим высокие адсорбционные свойства, относится минерал шунгит, имеющий мелкопористую глобулярную структуру, основным элементом которой является углерод.

Кроме использования шунгита в качестве адсорбента, его применяют для структурирования воды (методом настаивания), которая обладает противомикробными [6,7] и противопаразитарными свойствами за счет водорастворимых фуллеренов, включенных в структуру этого минерала [8].

По данным [9,10] природные шунгиты образовались за счет периодической вулканической деятельности (под действием периодических подводных влияний магмы) в условиях сдвиговой деформации. Близкие к данным условия, создаются для создания углеродных нанотрубок и фуллеренов в современной синтезе [11].

Разновидности фуллеренов представлены на рис. 1

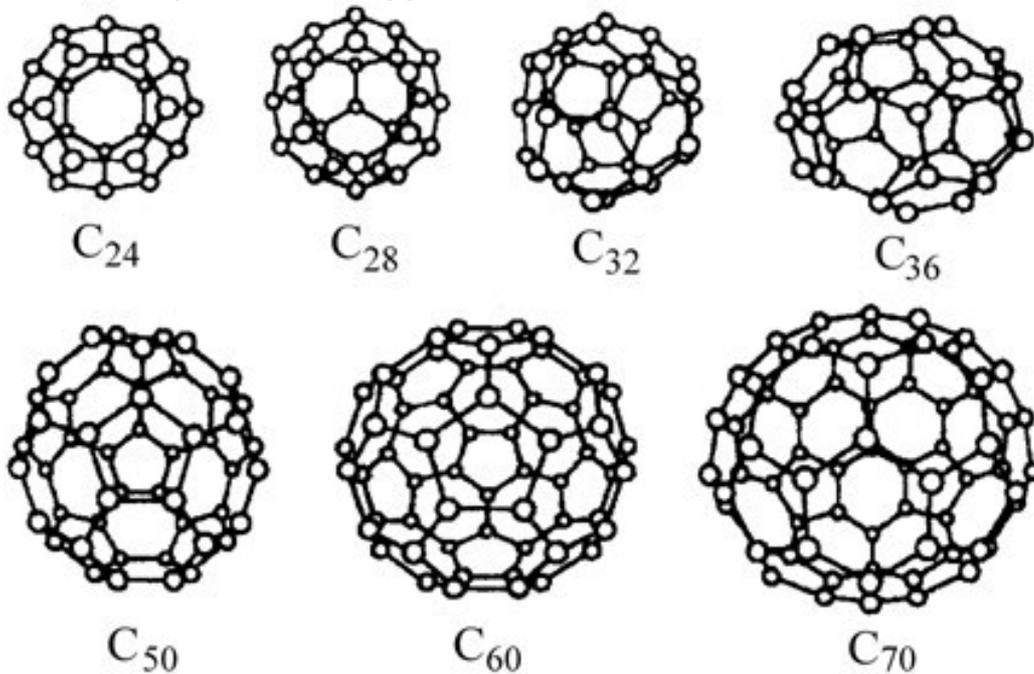


Рис.1. Фуллерены, предположительно содержащиеся в шунгитовых породах.

Фуллерены были впервые получены в пламени электрической дуги. С момента открытия возникло представление о группе соединений под названием «фуллерены» как о новой группе ароматических соединений. Они более реакционноспособны по сравнению с аренами. Вступают в реакции нуклеофильного присоединения, что не характерно для аренов [12].

Когда выяснилось, что фуллерены содержатся в шунгите, первооткрыватели фуллеренов (Харольд В. Крото, Ричард Смолли и Роберт Керл были удостоены за свое открытие в октябре 1996 года Нобелевской премии) долго в это не верили - пока не исследовали присланные из России образцы шунгита. И оказалось, что в водорастворимой части шунгита содержится, чуть ли не процент фуллеренов [8]. Отличительной особенностью углерода является не только то, что он может находиться в различном состоянии,

определяющем его аллотропные разновидности, но и практическая возможность искусственного синтеза всех его валентных форм. Очень хорошо известны алмаз и графит, и способы их синтеза. Третьей известной формой углерода, найденной американскими учеными в кратере и синтезированной русскими (советскими) учеными, являлся – карбин [9] который впервые был синтезирован окислением ацетиленида меди. Таким образом, алмаз, графит, карбин и фуллерен были найдены в природе и синтезированы учеными.

При рассмотрении ископаемых переходных форм углерода были сделаны выводы, что они являются комбинацией однотипных структурных полимерных образований, в которых плоские атомные слои ароматического углерода периферийно связаны друг с другом углеродными цепочками неароматического характера. При общности закономерностей протекающих процессов, возможно получать продукты различной степени искусственной, герметической карбонизации. Это предположение дает возможность поиска специфики условий синтеза по физико-химическим свойствам природных ископаемых углеродов.

На принципе селективного разделения процессов химического дегидратирования и структурных изменений основана технология получения стеклогуглерода из фенолформальдегидной смолы. Если учитывать предположение [9] об общности протекающих процессов в природных и лабораторных условиях, то можно сделать вывод о подобии процесса карбонизации медленно протекающего в природных условиях и искать его среди естественных переходных форм углерода. Среди ископаемых углеродов шунгит является самым крайним по ряду метаморфизма аморфного углерода и представляет самые древние докембрийские осадочные породы. Возраст по геологическим данным порядка 2 миллиардов лет. По внешним признакам, а также по изученным характеристикам, шунгит близок к углеродному стеклу, которое получается карбонизацией термореактивных смол. Таким образом,

теоретически, существует возможность получать шунгитовый углерод, который интересен своей глобулярной структурой как энтеросорбент.

Интерес к шунгитовому углероду проявляли еще при Петре I [13], именно по его приказу все солдаты в его армии носили в дорожных сумках шунгит или «аспидов камень» (как его тогда называли) для дезинфекции воды, которую пили, и на которой готовилась походная каша. Именно, благодаря ему, при осаде Полтавы русским солдатам удалось уберечь себя от «внутренних» болезней, т.е. болезней живота.

На тот момент основной «внутренней» болезнью была дизентерия, от которой нередко погибали. Дизентерия – инфекционное заболевание, которое характеризуется общей интоксикацией организма, поносом и своеобразным поражением слизистой оболочки толстого кишечника. Она является одним из наиболее частых острых кишечных заболеваний в мире. Природа этого заболевания различна. В 1875г. русским ученым Ф.А. Леш была выделена от больного дизентерией человека амеба *Entamoeba histolytica*, в последующие 15 лет была установлена самостоятельность этого заболевания, за которым закрепилось название амебиаза [14]. Возбудителями собственно дизентерии является большая группа биологически сходных бактерий, объединенных в род *Shigella*. Из этих исторических сведений можно сделать вывод о противомикробных свойствах по отношению к этим микроорганизмам. Противомикробные свойства этого минерала подтверждаются и работами [6,7], в которых доказываются ингибирующие и противомикробные свойства минерала шунгит по отношению к следующим микроорганизмам: *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Eserichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Candida albicans* ATCC 885/653, *Aspergillus niger* ATCC 16404.

Влияние шунгита на выживаемость микроорганизмов приведено в табл.1 [6].

Таблица 1. Влияние шунгита на выживаемость микроорганизмов

№ п/п	Наименование тест-штамма	Посевн. доза* кл/1 мл	Контроль физиологический раствор		Концентрация микробных клеток в 1 мл			
			24 ч.	48 ч.	24 ч. инкубации		48 ч. инкубации	
					5%	10%	5%	10%
1.	<i>E. coli</i>	1000>	1000>	1000>	0	0	0	0
2.	<i>Salm. enteritidis</i>	1000>	1000>	1000>	400-420	80-90	5-10	0
3.	<i>C. diphteriae</i>	1000>	1000>	1000>	8-12	3-5	0	0
4.	<i>St. aureus</i>	1000>	1000>	1000>	380-460	280-350	25-40	8-12
5.	<i>C. albicans</i>	1000>	1000>	1000>	850-900	500-550	800-850	450-500

Несмотря на явные лечебные свойства, проявляемые этим камнем и водой из целебных источников «Марципальные воды», которые и принадлежали семье Романовых, после смерти Петра I о них забыли. Дело в том, что ученые того времени

считали воды лечебными лишь в том случае, когда в них находили минеральные соли. «Марципальная вода», по их мнению, была обыкновенной мягкой водой, которая только лишь приятна на вкус.

Следующим витком в истории освоения шунгита стало исследование использования его как

горючего, добавляя в определенных количествах в топки паровозов и пароходов вместе с углем и торфом. В XVIII – XIX столетии эти породы описывались под различными названиями – углистые сланцы, черные глинистые сланцы, углистое вещество, северный антрацит, оленецкая чернядь, оленецкая черная земля [9]. Первые же упоминания о шунгите, как об объекте изучения, были изложены в статьях инженера Комарова в Горном журнале 1842 и 1852 г.г.. Еще долгое время шунгит рассматривался как горючий и строительный материал. Как целебный минерал он стал рассматриваться с момента восстановления «Марципальных вод», курорта находящегося вблизи села Шуньга, от чего, собственно, и получил название – шунгит. В 1950 г. были проведены изыскательские работы и сделаны клинические пробы, полностью подтвердившие восторженные отзывы Петра I и его современников. После разведочного бурения было выяснено, что сам источник стоит на мощном пласте шунгита, через который фильтруется вода, приобретая целебные свойства. После получения многообещающих результатов были построены новые санаторные корпуса и начаты новые исследования лечебных свойств шунгита. По заключению клинических исследований 1960г, были описаны такие показания для профилактики и лечения на курорте «Марципальные воды»:

- болезни костно - мышечной системы;
- болезни органов пищеварения;
- болезни нервной системы;
- болезни уха, горла и носа;
- болезни органов дыхания нетуберкулезного характера;
- болезни крови;
- болезни системы кровообращения.

Исследования были проведены, выявлены показания, но какие биологически активные вещества делали уникальным шунгит выяснили позже. После теоретического открытия американскими учеными в 1985 г новых молекулярных соединений C_n (C_{60} и C_{70}) названных фуллеренами, последовало подтверждение существования таковых в природе. Оказалось, что в водорастворимой части шунгита -3 содержатся фуллерены.

В работах [8,11,15] утверждается, что действительно в шунгитах были найдены небольшие примеси фуллеренов и углеродные образования нанодиапазона. В работе [15,16], кроме подтверждения о наличии фуллеренов в шунгите, были приведены доводы в пользу промышленной значимости концентрации C_n в шунгите-3 (около 1%).

Также шунгит интересен своей структурой и пористостью [17], за счет которой используется как сорбент и может использоваться как носитель и наполнитель в лекарственных препаратах наружного применения [18,19,20]. На рис.2 приведены АСМ-изображения морфоструктуры поверхности частиц порошка шунгита.

Так солюбилизующий принцип с минералом шунгит был использован в создании крема бальзама «Шунгит» предприятием ООО «Фора-Фарм» Россия, г. Москва и лечебно-профилактического бальзама для

тела «Шунгит» (Тов. «ФітоБіоТехнології», Украина, г. Киев) при комплексном лечении остеохондроза, радикулита, артритов. Для внутреннего применения в качестве энтеросорбента возможно использовать лишь чистый шунгитовый углерод, а для этого его нужно либо очистить от минеральных примесей, либо получить такую структуру искусственно.

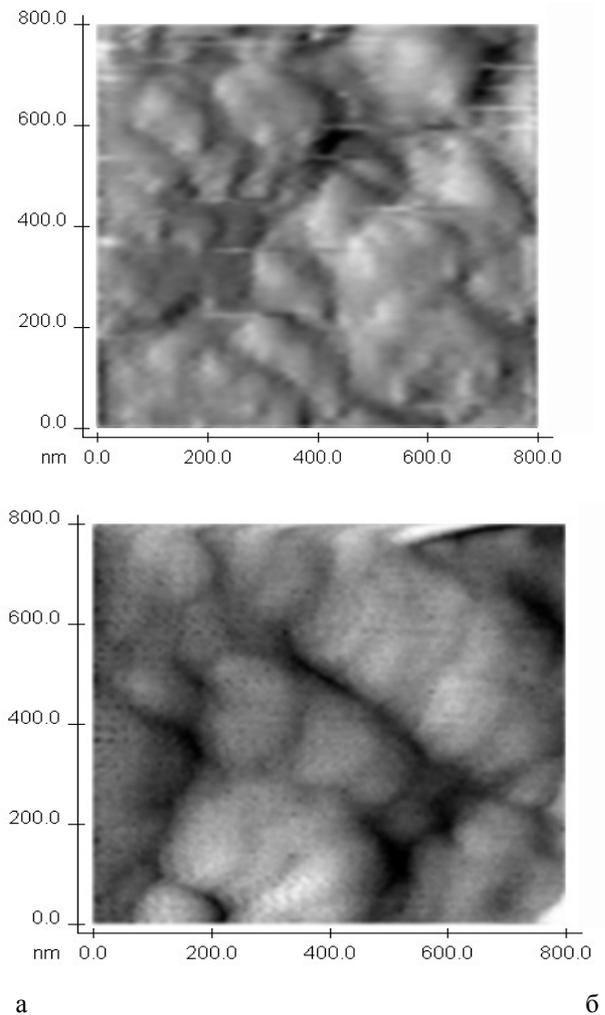


Рис.2. АСМ-изображения морфоструктуры поверхности частиц порошка шунгита-1 исходного (а), активированного паром (б).

На данный момент известно два способа очистки шунгита от минеральных примесей – химический и механический. При химическом способе очистку проводили в электрической печи с графитовым нагревателем в потоке хлора при температуре 1000°C [17]. При такой обработке шунгита удаляются основные примеси, кроме кварца, и увеличивается удельная поверхность пор, структурные параметры при этом не изменяются. При механической обработке используется ультразвук. Стабильные водные дисперсии шунгита, полученные многократной последовательной обработкой шунгита ультразвуком, не содержат минеральных примесей [21]. Дальнейшее применение ультразвука способствует выходу в раствор водорастворимых природных фуллеренов

[21,22]. Именно водорастворимые фуллерены и являются тем самым действующим компонентом, оказывающим лечебное действие, описанное в работах [19,20,23-28].

Шунгит относится к веществам малоопасным, не обладает кумулятивными свойствами, не вызывает аллергических реакций [19]. Установлено, что шунгит обладает выраженным антигистаминным противозудным эффектом. Паста, приготовленная на основе шунгита, усиливает микроциркуляцию за счет подогревающего эффекта. В народной медицине такая лекарственная форма шунгита нашла свое применение при воспалительных и посттравматических недугах опорно-двигательной системы, остеохондрозе, радикулите, миозите, ревматическом полиартрите, последствиях травм костей и суставов, при лечении аллергических и кожно-аллергических болезней: экзем, псориаза, нейродермита, контактно-аллергических и атопических дерматитов. Было выяснено, что компоненты шунгитовой пасты расширяют кровеносные сосуды, улучшают микроциркуляцию крови [20].

Используя шунгитовую воду в комплексном лечении опорнодвигательной системы, были сделаны выводы о положительной динамике использования шунгита в профилактике и лечении ряда заболеваний [20,23].

Шунгитовые препараты могут быть использованы в санитарно-курортном лечении [24]. В ОАО санатории «Белые ключи» (Россия) проводилась дополнительная очистка питьевой воды с помощью шунгитового фильтра для пищеблока санатория. Значительно улучшенная вода использовалась для приготовления пищи и лечебных травяных отваров.

По данным [24,29,30], ингаляции на настоянной шунгитовой воде обладают бронхолитической активностью, не уступающей другим бронхолитическим препаратам, и могут выступать в качестве лекарственного средства.

Как уже упоминалось выше, основным действующим веществом в минерале шунгит считается водорастворимый фуллерен. Поэтому есть смысл рассмотреть возможность использования в медицинской и фармацевтической практике растворы малых концентраций искусственно синтезированного фуллерена C 60.

Список литературы

1. Жданов С.И., Самулевич Н.И. Проблема синтеза и кристаллизации цеолитов [Текст] : Всесоюзное совещ. по адсорбентам: «Адсорбенты, их получение, свойства и применение». -Том IV. – Л.: Наука, 1978.- С.10-12.
2. Красильникова В.В., Пахарькова Н.И., Попенко В.И., Каплун А.П.. Использование нанодисперсий, полученных из экстракта бересты, для солубилизации плохо растворимых в воде веществ [Текст] / Иститут молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН // Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных веществ.-2008 г.

3. Сорбенты медицинского назначения и механизмы их лечебного действия [Текст]: Тез. докл. 4 респ. конф. – Харьков.- 1982. – 348 с.
4. Терновой К.С., Картель Н.Т., Стрелко В.В.. Пористая структура углей как критерий анализа молекулярных механизмов гемосорбции и целенаправленного выбора гемосорбентов [Текст] / Докл. АН УССР. Сер. Б.-1983.-№9-С.80-84.
5. Чуешов В.И., Рыбачук Д.В., Красноперова А.П. Сорбция радионуклеидов цеолитами Украины [Текст] : сб. «Лекарства – человеку». Том 1. –Харьков, 1996.- 317с.
6. А.А. Хадарцев, А.Я. Сыпченко, М.Д. Дриаева. Результаты изучения бактерицидных свойств шунгитовой воды [Текст] / Тульский государственный университет, г. Тула.
7. Хадарцев А.А., Туктамышев И.И., Туктамышев И.Ш. Шунгиты в медицинских технологиях [Текст] -2001
8. В.А. Резнико, Ю.С. Полеховский. Аморфный шунгитовый углерод – естественная среда образования фуллеренов. С. – Петербургский государственный университет. ЖТФ – 2000г.
9. Усенбаева К., Жумалиева К. Рентгенографическое исследование структуры и термических преобразований аморфных углеродов [Текст] /Под ред. У.А. Асанова Ф., «Мектеп»- 1976.
10. Galdobina L.P., Kovalevskii V.V., Rozhkova N.N. Shunga deposit: geology, geochemistry, mineralogy. Carbonaceous formations in geological history. [Text] : Proceedings, Petrozavodsk- 2000. -P. 66-72
11. Григорьева Е.Н., Ясенко-Галат М., Качмарчик Я., Янковска А. Структура и реакционная способность шунгитовых углеродов в среде водорода и кислорода [Текст] / Польша : Лаборатория лигнинов и углеродных адсорбентов. Россия : Институт высоких температур РАН.
12. В.П. Черных, Б.С. Зименковский, И.С. Гриценко. Органическая химия: Учебник для вузов [Текст] / Под ред. В.П. Черных.-2-е изд.- Харьков.: Изд-во НФУ «ОРИГИНАЛ».-2007.-774с.
13. Рысьев О.А. Шунгит - национальный камень России [Текст] – Санкт-Петербург.- 1997. – 79 с.
14. А.И. Коротяев, С.А. Бабичев. Медицинская микробиология, иммунология и вирусология [Текст] - Санкт-Перербург. : СпецЛит.- 2008.
15. Кучер Е.В., Фофанов А.Д. Никитина Е.А.. Компьютерное моделирование атомной структуры углеродной составляющей шунгита различных месторождений [Текст] Петрозаводский Государственный университет.Эл-й ж.-«Исследованно в России».
16. Л.А. Апресян, Д.В. Власов, Т.В. Власова, В.И. Конов, А.А. Климанов, С.В. Терехов. / Синтез углеродных нановолокон и нанотрубок в реакторе с активированным водородом [Текст]/ Журнал технической физики.-2006, том 76, вып. 12
17. Рожкова Н. Н., Туполев А.Г. Ивашевская С.Н., Кукушкина Ю.А., Соколов В. В., Кравчик А.Е.. Изучение взаимодействия газообразного хлора с

шунгитовыми породами [Текст] Институт геологии Карельского НЦ РАН, г.Петрозаводск. Материалы четырнадцатой международной конференции.

18. Пиритянская В.А. Клиническая оценка эффективности наружной терапии в практике дерматологии [Текст] / Кафедра дерматовенерологии мед. академии С.-Пб им. И.И. Мечникова.-1999 г. – 20с.

19. Бутаковская Н.В., Тимофеева Л.М.. Опыт использования шунгита в лечебных целях в ОАО санатории «Белые Ключи»// Материалы первой всероссийской научно-практической конференции «Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека» [Текст] -Петрозаводск.-2007.-С.46.

20. Ширкина С.В. Использование шунгитовой пасты «Шургирит» для наружного применения у больных с остеоартрозом различной локализации // Материалы первой всероссийской научно-практической конференции «Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека».-Петрозаводск.- 2007.- С.49.

21. Рожкова Н.Н. Изменение свойств шунгитов, обусловленное взаимодействием с водой//Материалы первой всероссийской научно-практической конференции «Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека» [Текст] -Петрозаводск.-2007.-С.8.

22. Andrievsky G.V. et al. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes [Text] //J.Chem.Soc.,Chem.Commun. -1995.- V.12.- P.1281-1282.

23. Крутоус В.А. Карельский шунгит – лекарство, созданное природой [Текст] -2002. –С.1- 4 .

24. Ширкина С.В. Применение шунгитового фуллереноподобного углерода в терапии бронхообструктивного синдрома [Текст] // Материалы первой всероссийской научно-практической конференции «Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека».-Петрозаводск.-2007.- С.53.

25. Рысьев О.А. Шунгит - вечный хранитель здоровья [Текст] Москва - Санкт-Петербург.: "Диля".- 2001.

26. Шунгит – новое углеродистое сырье // под ред. В.А.Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюкиева [Текст] -Петрозаводск : Карелия.- 1984.

27. Физико-химические свойства и медико-биологическая оценка микросферических углеродных сорбентов /К.С. Терновой , Ю.П. Бутылин, В.В. Стрелко и др. [Текст] //Докл. АН УССР. Сер. Б.-1985.- №2.-С.79-82.

28. Rozhkova N.N., et al. Activation of shungite carbon [Text] / Ред. П.А. Витязь и др. Фуллерены и фуллереносодержащие материалы: Сб. Научн. – Мн.: УП «Техопринт».- 2001.-С.27-32

29. Рожкова Н.Н. и др. Стабилизация водных дисперсий нанокластеров шунгитового углерода//Сб.научных трудов «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах [Текст].-Минск.-2006.-С.63.-69.

30. Rozhkova N.N. et.al. Structural modification of shungite carbon//ibid.p.280. Extended abstract-CD-3P54. Vogler E.A. Advances in Colloid and Interface Science [Text] .- N74.-1998.-P.69;

УДК 615.326

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В
МЕДИЦИНСКОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ
ПРАКТИКЕ**

Конюхов И.В.

Показано значение природного минерала шунгита для человеческих нужд, а также перспективы его использования в медицине и фармации.

Ключевые слова: шунгит, медицина и фармация.

УДК 615.326

**ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ СИРОВИНИ
ЩО МІСТИТЬ ФУЛЛЕРЕН В МЕДИЧНІЙ І
ФАРМАЦЕВТИЧНІЙ ПРАКТИЦІ**

Конюхов І.В.

Показано значення природного мінералу шунгита для людських потреб, а також перспективи його використання в медицині і фармації.

Ключові слова: шунгит, медицина і фармація

UDC 615.326

**PERSPECTIVES OF THE USING OF FULLEREN -
CONSIST RAW MATERIAL'S IN MEDICAL AND
PHARMACEUTICAL PRACTICE**

Konyukhov I.V.

The natural mineral shungit's using level for human needs, and also prospect of its use in medicine and pharmacy.

Keywords: shungit, medicine and farmaciya.