



ГУМИНЫ БОДИС СУУРЬТАЙ АЛТ АГУУЛСАН НАНОКМПОЗИТ: ГАРГАХ БОЛОМЖ БА ШИНЖ ЧАНАР

Г. Долмаа¹, М.В. Лесничая², Г.П. Александрова², Б. Номинцэцэг¹, Э. Уранцэцэг¹,
А.Н. Сапожников³, Б.Г. Сухов², Д. Рэгдэл¹, Б.А. Трофимов²

¹ ШУА-ийн Хими, Хими-технологийн хүрээлэн

² ОХУ-ын ШУА-ийн СС-ын А.Е. Фаворскийн нэрэмжит Иркутскийн Химийн хүрээлэн

³ ОХУ-ын ШУА-ийн СС-ын А.Е. Фаворскийн нэрэмжит Иркутскийн Геохимийн хүрээлэн

Хураангуй

Ангижруулагч ба тогтворжуулагчаар нь эмчилгээний шавар, занар, нүүрсний гумины бодис /ГБ/-ыг ашиглаж анх удаа алт агуулсан нанокмпозит /НК/ нийлэгжүүлэн гаргав. Шинэ НК-ын шинж чанарыг ИК-, УФ-спектрометр, рентгенфазын задлан шинжилгээ, трансмиссионы электроны микроскоп, рентгенэнергодисперсийн бичил задлан шинжилгээний аргуудаар судлав. НК-ын шинж чанар ГБ-уудын гарал үүслээс тодорхой хэмжээний хамааралтай агаад судалгаанд авсан ГБ-ууд болон тэдгээрт суурилсан НК-ууд нь исэлдэлтийн эсрэг идэвхи буюу антиоксидант шинж чанартай болох нь тогтоогдов.

Abstract

A gold containing nanocomposites have been obtained for the first time by using of humic substances isolated from various natural objects of Mongolia as reductant and stabilizer. Their properties were studied by IR, UV-spectral analysis, X-ray phase analysis, trans-mission electron microscopy as well as X-ray energy-dispersion method. Study confirmed that the properties of gold containing nanocomposites were depending on an origin of humic substances. Our studies shown that these humic substances and based on them nanocomposites have antioxidant activity.

Түлхүүр үг: Гумины бодис, эмчилгээний шавар, хүрэн нүүрс, занар, алт, нанокмпозит, исэлдэлтийн эсрэг идэвхи

ОРШИЛ

Алтны нано хэсгүүдийн физик-хими, биологийн онцгой шинж чанарт үндэслэн энэ чиглэлийн судалгаа өргөжин тэлж, техникийн салбаруудад төдийгүй эмнэлэг-биологийн судалгаа-боловсруулалын болоод практик хэрэглээний чухал объектийн нэг болоод байна [1-2]. Алтны нано хэсгүүд нь үрэвсэл [3] болон дархлаа доройтлын эсрэг үйлдэлтэйгээс [1] гадна иммунохимийн маркер [5], эсэд үйлчлэх биологийн идэвхит агент [6] хэлбэрээр ашиглагдаж байна. Мөн эхэлж байгаа

арьсны хорт хавдарыг эмчлэхэд өндөр үр дүнтэй байгаа тухай мэдээлэл цөөнгүй байна [7]. Судлаачид нано хэсгийн биологийн идэвхи болон хоруу чанар нь тэдгээрийн хэмжээс, хэлбэр, хүрээлэгч лигандаас хамаардаг гэж үздэг [8].

Нанокмпозитыг хүрээлэгч орчинд ээлтэй нийлэгжүүлэх арга бол усан орчинд тогтворжуулагчийн оролцоотойгоор (олон атомт спиртүүд, полисахаридууд, полифенолууд) металл агуулсан хөтлөгчөөр нано хэсгийг ангижруулах явдал юм [9-



11]. ГБ нь амьд организмын үлдэгдэл хөрс, тунамал хурдаст микробын задралын дүнд үүсдэг полиароматик ба нүүрсусны фрагмент агуулсан комплекс органик нэгдэл бөгөөд алтны нано хэсгийг тогтворжуулах ирээдүйтэй суурь материал болдог. ГБ нь байгалийн антиоксидант бөгөөд үрэвсэлийн үед тогтмол үүсч, эсийн мембраны эвдрэл ба тогтворгүйжилийг өдөөгч чөлөөт радикалуудыг саармагжуулдаг [12]. Өмнө бид Гурван нуурын шавар, Багануурын нүүрснээс ялгасан ГБ-ыг ашиглан мөнгө агуулсан усанд уусдаг НК гарган авч байсан

ба түүний онцлог нь тогтворжуулагч суурь болон металл нано хэсгийн аль алины нь шинж чанарыг агуулдагт оршиж байсан билээ[13].

Энэхүү судалгааны ажлын гол зорилт нь Монгол орны 3 төрлийн түүхий эд (нүүрс, занар, шавар)-ээс ялгасан ГБ-ыг нано хэсгийн ангижруулагч ба тогтворжуулагчаар ашиглаж, алт агуулсан, усанд уусдаг, исэлдэлтийн эсрэг идэвхтэй НК нийлэгжүүлэн гаргаж, шинж чанарыг нь судлах явдал байв.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ

Хэнтий аймгийн Гурван нуурын эмчилгээний шавар /ГБ_{шавар}/, Багануурын хүрэн нүүрс /ГБ_{нүүрс}/, Дорноговь аймгийн Өндөршилийн дэд савд багтах Шинэхудагийн занар /ГБ_{занар}/-ын гумины

бодисыг тус тус уламжлалт арга зүйн [16] дагуу ялгаж авч судалгаанд ашиглав. Эмчилгээний шавар, занар, нүүрсний ГБ-ууд нь 19.8-22.0 % үнслэгтэй, хар хүрэн өнгийн нунтаг бодис юм.

СУДАЛГААНЫ АРГА ЗҮЙ

- КВг-той шахмал хэлбэрт оруулсан дээжний ИК I- спектрийг “Bruker Vertex 70” багажаар бичвэрлэв.
- НК ба ГБ-уудын усан уусмалын оптик шингээлтийн спектрийг 1 см зузаантай кварцан кювет ашиглан Pekin Elmer Lambda 35 спекрофотометр багажаар авав.
- Рентгенографийн судалгааг Bruker d8 ADVANCE, (Cu –Гебелийн толь – цацаргалтай) дифрактометр багажаар явуулав. Сорьц бүхний холбогдох мужийн ОКР-Когерент задралын хэмжээс, оронт торын параметрийн харилцан хамааралгүй хийгдсэн хэмжилтийг дундажлан, дүнг DIFFRAC^{plus} EVA 13 программын тусламжтайгаар тооцоолов.
- Нано хэсгийн зарим шинж чанарыг гэрэл нэвтрүүлэгч трансмиссионы электроны микроскоп Leo 906E багажаар тодорхойлж, хэмжээсийг нь микрофотографийн статистик

- боловсруулалтаар гаргалаа.
 - Элементийн найрлагыг SDD X Flash 430-4 бүхий X-гау мэдрэгчтэй электроны сканинг микроскоп Hitachi TM 3000 ба Thermo Scientific фирмийн Flash 2000 бүхий CHNS анализатор дээр рентгенэнергодисперсийн бичил задлан шинжилгээний аргаар тодорхойлов.
- Элементийн задлан шинжилгээний дүн болон ИК-спектрийн шингээлтэд оноолт хийсэн дүнг доор үзүүлэв. Үүнд:
- ГБ_{шавар}: Элементийн найрлага (% масс.): C-45.4; O-39.6; H-3.8; Si-6.0; Al-1.6; S-1.4; Cl-0.7; Fe-0.7; Na-0.8. ИК-спектрийн шингээлт: (ν , cm^{-1}): 3430 (OH); 2920 (CH_2 , CH_3); 2851 (CH_3); 1869, 1844, 1717, 1700 (C=O); 1629 (НОН), 1456, 1436, 1418, 1388, 1339 (ароматик цагираг); 1212 (C-O), 1035 (нүүрсусны C-O).
- ГБ_{нүүрс}: Элементийн найрлага (% масс.): C-51.7; O-35.0; H-3.4; Si-5.5; Al-3.5; S-0.3; Cl-0.6. ИК-спектрийн шингээлт (ν , cm^{-1}): 3432 (OH); 2924 (CH_2 , CH_3); 2855



(CH₃); 1801, 1717, 1700 (C=O); 1623 (НОН), 1455, 1436, 1418, 1418, 1388, 1339 (ароматик цагираг); 1211 (C-O), 1032 (нүүрсусны C-O); 911 (β- пиранозны цагирагийн гликозидийн холбоо).

ГВ_{занар}: Элементийн найрлага (% масс.): C-44.7; O-37.9; H-4.5; N-2.6; Si-6.4; Al-2.8; S-0.4; Cl-0.7. ИК-спектрийн шингээлт: (ν, см⁻¹): 3442 (ОН); 2924 (CH₂ CH₃); 2852 (CH₃); 1715 (C=O); 1630 (НОН), 1456, 1437, 1418, 1387, 1339 (ароматик цагираг); 1230 (C-O), 1029 (нүүрсусны C-O).

Нанокompозитыг нийлэгжүүлэх: 500 мг ГБ-ыг 4 мл 0.5M натрийн гидроксидын уусмалд уусган, дээр нь 0,0064M HAuCl₄ – ийн 5 мл уусмал нэмэв. Урвалын хольцыг 90 °C хүртэл халааж, энэ температурт 20 минут эрчимтэй хутгав. Үүссэн нанокompозитыг 20 дахин их эзэлхүүнтэй этанолын орчинд тунадасжуулав. НК-ын гарц 69-75% байв. Гаргаж авсан нано хэмжээст алт агуулсан НК-ын элементийн задлан шинжилгээний дүн болон ИК-спектрийн шингээлтэд оноолт хийсэн дүнг доор үзүүлэв. Үүнд:

ГВ_{шавар}/Au: Элементийн найрлага (% масс.): C-36.2; O-36.2; H-4.6; Au-6.8; N-6.3; Na-4.7; Si-3.7; Al-1.0; Fe-0.5. ИК-спектрийн шингээлт: (ν, см⁻¹): 3432 (ОН); 2921 (CH₂ CH₃); 2851 (CH₃); 1613 (НОН), 1378, 1345

(ароматик цагираг); 1220 (C-O), 1032 (нүүрсусны C-O).

ГВ_{нүүрс}/Au: Элементийн найрлага (% масс.): C-42.7; O-31.8; H-3.8; Au-8.6; Si-5.0; Na-4.2; Al-3.2; Fe-0.6. ИК-спектрийн шингээлт (ν, см⁻¹): 3437 (ОН); 2924 (CH₂ CH₃); 2852 (CH₃); 1698 (C=O); 1594 (НОН), 1449, 1377, 1275 (ароматик цагираг); 1098 (C-O), 1031 (Нүүрсусны C-O); 911 (β- пиранозны цагирагийн гликозидийн холбоо).

ГВ_{занар}/Au: Элементийн найрлага (% масс.): C-36.2; O-31.8; H-4.2; Au-7.1; Si-6.6; N-4.5; Na-4.2; Al-2.8; Fe-1.1; K-1.2; Mg-0.3. ИК-спектрийн шингээлт: (ν, см⁻¹): 3430 (ОН); 2923 (CH₂ CH₃); 2852 (CH₃); 1702 (C=O); 1621 (НОН), 1459, 1384 (ароматик цагираг); 1030 (нүүрсусны C-O).

Исэлдэлтийн эсрэг шинж чанарыг тодорхойлох: Энэ арга нь сорьцыг *in vitro* орчинд исэлдэлтийн эсрэг идэвх бүхий стандарт бодисын үйлчилгээтэй харьцуулан тодорхойлоход үндэслэгдэнэ. Судалгаанд авсан сорьцуудын исэлдэлтийг удаашруулах үйлчлэлийг моноолеатийн полиоксиэтиленсорбитаныг агаарын хүчилтөрөгчөөр малоны диангидрид болтол исэлдүүлэх процессыг саатуулах хурдаар тодорхойлов [15].

СУДАЛГААНЫ ДҮН

ГБ-ын бүх дээжний үнслэгт үндсэн эрдэс элементүүд болох Si, Al, S, Cl, Fe, Na бага хэмжээтэй илэрсэн болно. Үнслэгийн эдгээр элемент нь алюмосиликатыг бүрдүүлэгч элемент болон тэдгээрийг ялгах процесст ашигласан урвалжийн ул мөр төдий хэмжээтэй үлдэгдэл юм. Исэлдэлтийн зэрэг (O/C) хамгийн өндөртэй нь эмчилгээний шаврын ГБ (ГВ_{шавар} – 0.86), хамгийн бага нь нүүрс ГБ (ГВ_{нүүрс} – 0.65) байв. Ароматикжилтын зэрэг (H/C) мөн эх үүсвэрээсээ хамаараад ялгаатай байв. Тухайлбал ароматик фрагмент хамгийн ихтэй нь нүүрснийх (ГВ_{нүүрс} – H/C 0.067), хамгийн багатай нь занарынх (ГВ_{занар} – H/C

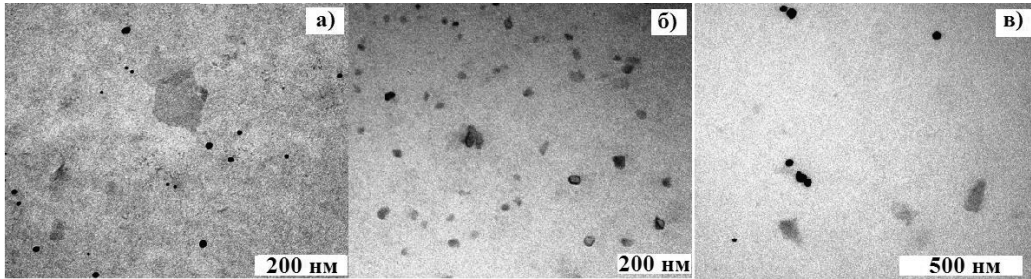
0.083) байлаа.

ИК-спектрийн судалгаагаар ГВ_{шавар} ба ГВ_{занар}-ын молекулд ароматик фрагментуудын гидроксиль бүлэг, нүүрсусны компонентуудын спиртийн гидроксиль бүлэг, түүнчлэн алифатик ба ароматик фрагментуудтай холбогдсон альдегид ба карбоксилийн бүлгүүд байгаа нь илэрлээ.

Алт агуулсан (6.8-8.5%) нано композитын суурь болох ГБ-ын ангижруулах чадварын хэмжигдэхүүн нь тэдгээрийн исэлдэлтийн зэрэгтэй хамааралтай байдаг. Тухайлбал, хамгийн их ангижруулах чадвартай нь ГВ_{нүүрс}

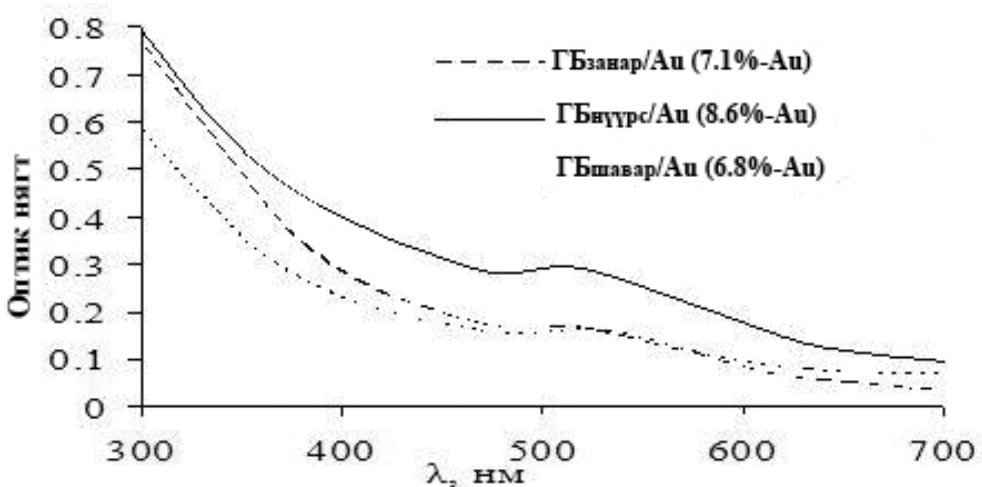
бөгөөд алтны ионын 78%-ийг (Au^{+3} -ыг Au^0) тэг валенттай болгож байгаа бол ГБ_{шавар} хамгийн бага буюу анх авсан хөтлөгч молекулын 62%-ийг хувиргаж байна. Трансмиссийн электроны микроскопийн судалгааны дүнгээс харахад НК нь ГБ дээр суурилан маш жижиг хэмжээтэйгээр

тархан байрлаж, тогтворжиж байгаа бөгөөд nano хэсгийн дундаж хэмжээс нь 9-21 нм-ийн хязгаарт багтаж байв. Нүүрсний ГБ-т суурилсан nano хэсэг хамгийн жижиг буюу дунджаар 9 нм байгаа бол хамгийн том буюу 21 нм хэмжээтэй нь шаврын ГБ дээр суусан байна (1-р зураг а-в).



1-р зураг. Алт агуулсан наноконпозитын микрофото зураг
(тод хар дүрсүүд бол алтны nano хэмжээст хэсгүүд)
а) ГБ_{нүүрс}/Au, б) ГБ_{шавар}/Au, в) ГБ_{занар}/Au

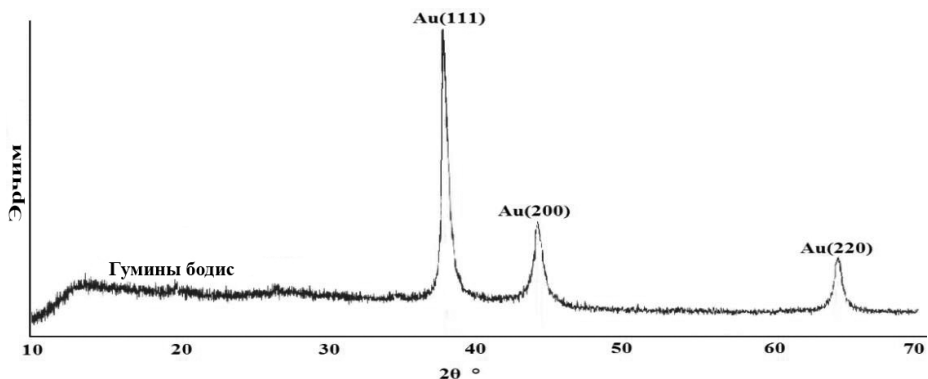
Наноконпозитын усан уусмалын дамжуулалтаар нөхцөлдөн бий болсон спектрийн шингээлт үзэгдэх гэрлийн плазоны резонансын максимум байдлаар мужид алтны nano хэсгийн электрон илэрсэн болно (2-р зураг).



2-р зураг. Янз бүрийн объектоос ялгасан ГБ-т суурилсан алт агуулсан nano конпозитын 0,025% усан уусмалын электроны спектр

Нано конпозитын рентген дифрактограммаас харахад ГБ-ын аморф фаз $10-30^\circ$ өнцөгийн хязгаарт рефлекс өгөөгүй байна. Харин 38.1° , 44.2° , ба 64.3° -д

алтны талуудад төвлөн харгалзах эрчимтэй гурван рефлекс (111), (200), (220) хавтгайд илрэв (3-р зураг).



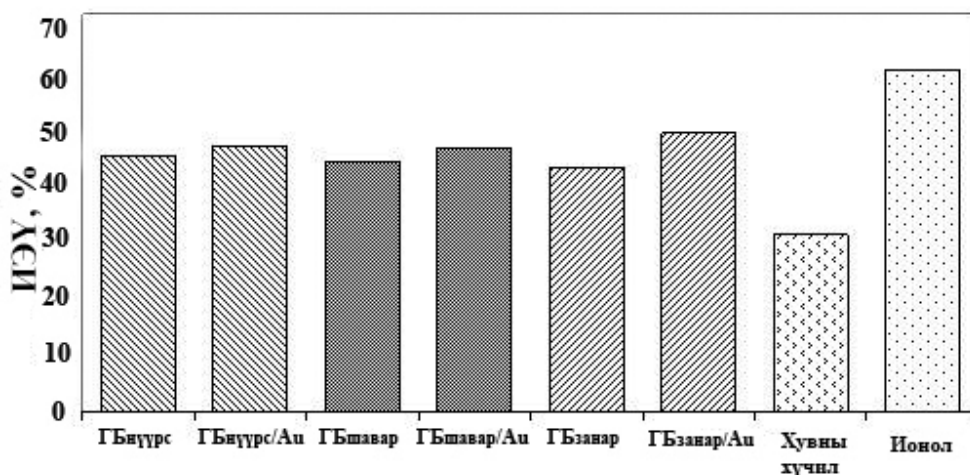
3-р зураг. Алт агуулсан нанокөмпозитын (ГБ_{шавар}/Au (6.8%)) рентген дифрактограмм

Гарган авсан НК-ын талст фазыг алтны эталон сорьцын хавтгай хоорондын зай ($a = 0.4078$ нм)-тай харьцуулах замаар таньж тодорхойлсон болно. Бидний нанокөмпозит дахь алтны нано хэсгийн когерент задралын муж дахь дундаж хэмжээс рентген дифракцийн задлан шинжилгээгээр 10-17 нм болох нь тогтоогдож байна. Алт тэг валенттай болтолоо ангижирч байгаа нь ГБ дахь алифатик ба ароматик фрагментуудтай холбогдсон альдегидын бүлэг, түүнчлэн фенолын болон спиртийн гидроксиль бүлгийн нөлөөтэй холбоотой. Бүх ГБ-ын ИК-спектрт альдегидийн бүлгийн шингээлт илэрч байсан бол НК-уудын хувьд ийм байдал ажиглагдахгүй,

эсвэл эрчим нь багасч байв. Түүнчлэн эх ГБ-тай (0.65-0.86) харьцуулахад НК-ын исэлдэлтийн зэрэг (0.73-0.99), нэмэгдсэн нь исэлдэх процессын дүнд алт ангижирч байгааг давхар баталж байна.

Судалгааны дүнгээс үзэхэд төрөл бүрийн гарал үүсэлтэй ГБ-ын ангижруулах болон тогтворжуулах чадвар хангалттай өндөр байна. Энэ нь ГБ-ын салбарласан бүтэц болон олон функциональ бүлэг агуулж байгаатай холбоотой юм.

Гарган авсан алт агуулсан НК ба ГБ-уудын бүх сорьц *in vitro* орчинд амьд эсийн мембраны липидийн хэт исэлдэлтийн процессыг удаашруулж байв (4-р зураг).



4-р зураг. ГБ ба алт агуулсан НК-ын исэлдэлтийн эсрэг идэвхийг зарим стандарт бодистой харьцуулсан дүн



Бүх төрлийн ГБ-ууд исэлдэлтийн эсрэг идэвхтэй (43-45%) байгаагаас ГБ^{нүүрс} нь хамгийн өндөр идэвхтэй байна. Энэ нь түүний бүтэц дэх ароматик бүлэг их

байгаагаар холбоотой байж болно. ГБ-уудын бүтэцэд алтны нано хэсгийг 6.8-8.6 % оруулж өгөхөд НК-ын исэлдэлтийн эсрэг идэвхи 3-17% нэмэгдэж байна.

ДУГНЭЛТ

1. Монгол орны эмчилгээний шавар, занар, нүүрснээс ялгасан гумины бодист суурилсан алтны нанокмозитыг анх удаа нийлэгжүүлэн гаргаж, бүтэц байгуулалт, физик химийн шинж чанарыг нь судлан, исэлдэлтийн эсрэг өндөр идэвхитэй болохыг илрүүлэн тогтоов.
2. Эмчилгээний шавар, занар, нүүрсний гумины бодист суурилсан тэгваленттай алт агуулсан, удаан хугацаанд тогтвортой нанокмозитын физик химийн шинж чанар, биологийн идэвхи нь ГБ-ын гарал үүслээс хамаарч харилцан адилгүй байна.

Ашигласан бүтээлийн жагсаалт

1. E. Dreaden, A. Alkilany, X. Huang, C. Murphy, M. El-Sayed // *Chem. Soc. Rev.* 2012, V. 41, p. 2740-2779.
2. G. Chen, H. Qiu, P.N. Prasad, X. Chen // *Chem. Rev.* 2014, DOI: 10.1021/cr400425h.
3. P. Herves, M. Perez-Lorenzo, L. Liz-Marzan, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff. *Chem. Soc. Rev.* 2012, V. 41, p. 5577-5587.
4. Y. Zhang, X. Cui, F. Shi, Y. Deng. *Chem. Rev.* 2012, V. 112, p. 2467-2505.
5. B.A. Rozenberg, R. Tenne // *Progress in Polymer Science.* 2008, V. 33, №. 1, p. 40-112.
6. Lesnichaya M.V., Aleksandrova G.P., Sukhov B.G., Trofimov B.A., Feoktistova L.P., Sapozhnikov A.N., Fadeeva T.V. // *Russ. Chem. Bull.* 2010, T. 59, № 12, c. 2323-2328.
7. Лесничая М.В., Александрова Г.П., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. // ДАН, 2011, Т. 440, № 5, с. 639-642.
8. Трофимов Б.А., Сухов Б.Г., Александрова Г.П., Медведева С.А., Грищенко Л.А., Малькина А.Г., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., Дубровина В.И., Мартынович Е.Ф., Турский В.В., Семенов А.Л. // ДАН, 2003, Т. 393, № 5, с. 634-638.
9. H.-V. Tran, L.-D. Tran, Ch.-T. Ba, H.-D. Vu, T.-N. Nguyen, D.-G. Pham, P.-X. Nguyen. // *Coll. and Surf. A.* 2010, V. 360, p. 32-40.
10. E. M. Conner, M. B. Grisham // *Nutrition.* 1996, V. 12, p. 274-277.
11. G. P. Aleksandrova, G. Dolmaa, Sh. Tserenpil, L. A. Grishenko, B. G. Sukhov, D. Regdel, B. A. Trofimov // *A new humic acid preparation with addition of silver nanoparticles. In book: Functions of Natural Organic matter in Changing Environment. Hangzhou: Springer Science, 2013, p. 789-797.*
12. М.В. Лесничая, Г.П. Александрова, Г. Долмаа, А.Н. Сапожников, Б.Г. Сухов, Д. Рэгдэл, Б.А. Трофимов // ДАН, 2011, Т. 456, №. 1, с. 56-59.
13. G. Dolmaa, G.P. Aleksandrova, M.V. Lesnichaya, B. Nomintsetseg, G. Ganzaya, B. Bayraa, B.G. Sukhov, D. Regdel, B.A. Trofimov // *Mongol. J. Chem.* 2013, V. 14, № 40, c. 51-56.
14. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. // *Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: СПбЛТА, 1999, с. 312.*
15. Г. Долмаа, М.В. Лесничая, Г.П. Александрова, Б.Г. Сухов, Д. Рэгдэл, Б.А. Трофимов // ДАН. 2013, Т. 453, №. 5, с. 511-512.
16. “Эмчилгээний шавар дахь гумины бодисын нийлбэр агуулгыг тодорхойлох арга” *MNS* 5442:2005.

Судалгааг ОШУА-ийн Сибирийн Салбар, Монгол улсын ШУА,
БШУЯ-ны хамтын ажиллагааны төслийн санхүүжилтээр хэрэгжүүлэв.