

Mineral part of deer antler as production basis for biologically active substances

G.I. Ovcharenko*, N.D. Ovcharenko

I. I. Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

Altai State University, Barnaul, Russia

Corresponding author E-mail: egogo1980@mail.ru

Received 12.02.2018. Accepted: 30.03.2018

An analysis of the structure and chemical composition of the deer antlers of the Altai is carried out. It is shown that the mineral substance of soft antlers is structurally x-ray amorphous with gradual crystallization of hydroxyapatite as antlers become ossified with age or when the analyzed region approaches the frontal bone. The internal structure of the antler is represented by a highly porous material with an average pore diameter of about 100 μm in the presence of pores with a diameter less than 10 nm. According to the chemical composition, the mineral part of the young 2-3 terminal antlers as compared to the ordinary bone is substantially impoverished with calcium and phosphorus, but is enriched with such impurities as silicon, aluminum, and alkaline elements. This hampers the crystallization of hydroxyapatite and forms distinct structures. On the basis of the data obtained, a model for the formation of antlers is proposed, which includes the formation at the early stages in the mineral part of zeolite-like x-ray amorphous structures that ensure the catalytic synthesis and accumulation of biologically active substances, in particular, lipids. With the aging of the antlers and the subsequent addition of calcium, a hydroxyapatite mineral corresponding to the composition of the ordinary bone is formed.

Key words: deer young antlers; mineral part; structure; chemical composition; catalysts; biologically active substances

Роль минеральной части пантов оленя в формировании биологически активных веществ

Г.И. Овчаренко*, Н.Д. Овчаренко

Алтайский государственный технический университет им. И.И.Ползунова, Барнаул, Россия

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

**E-mail: egogo1980@mail.ru*

Нами выполнен анализ структуры и химического состава пантов благородного оленя Алтая. Показано, что минеральное вещество тканей пантов по структуре является рентгеноаморфным с постепенной кристаллизацией гидроксиапатита по мере окостенения рога в процессе роста и развития. Внутренняя структура пантов представлена высокопористым материалом со средним диаметром пор около 100 мкм при наличии пор диаметром менее 10 нм. По химическому составу минеральная часть молодого 2-3 концевой панта по сравнению с обычной костью существенно обеднена кальцием и фосфором, но обогащена такими примесями как кремний, алюминий, щелочные элементы. Это затрудняет кристаллизацию гидроксиапатита и формирует отличные от него структуры. На основании полученных данных предложена модель формирования пантов, включающая образование на ранних этапах в минеральной части цеолитоподобных рентгеноаморфных структур, обеспечивающих каталитический синтез и накопление биологически активных веществ, в частности – липидов. По мере старения пантов и последующего привноса кальция, формируется минерал гидроксиапатит, соответствующий составу обычной кости.

Ключевые слова: панты оленя; минеральная часть; структура; химический состав; катализаторы; биологически активные вещества

Введение

Рога оленей - уникальные образования, резко отличающиеся от рогов всех других животных (Goss, 1985). Как вторичные половые признаки, они обладают способностью к утрате и быстрой регенерации. После спадания рога вершина костного пенька обрастает особой хрящевой шапкой (производное надкостницы лобных костей), покрытой кожей с короткими густыми волосками. Молодые рога (панты) растут и развиваются из верхней части этой шапки. Они покрыты шкуркой коричневого цвета с короткими волосками, пронизаны сосудами и нервами и очень чувствительны. По мере роста панты постепенно окостеневают снизу вверх, после чего кожа на рогах лопается и спадает (Shik 1969; Sokolov, 1979; Rzhantsyna, 1986; 1992; Ovcharenko, 1993; 1995)

У всех оленей сбрасывание рогов и начало роста новых совпадают с максимальной регрессией семенника, а также синхронизируется со структурно-функциональным состоянием надпочечных и щитовидной желез животных (Ovcharenko et al., 2010; 2017). Кальцинация и затвердевание рога происходят к началу репродуктивного периода, и они сохраняются еще некоторое время после окончания гона (West, 1976; Mirarchi et al., 1977).

Панты оленьих издавна применялись в китайской народной медицине как лекарственные субстраты и в настоящее время используются для изготовления огромного количества препаратов, обладающих широким спектром фармакологического воздействия на различные системы организма. Применение пантов обусловлено наличием в них повышенного количества биологически активных веществ, к которым относят: аминокислоты (из 20 в них обнаружены 18 в том числе глицин, пролин, изолейцин, глутаминовая кислота); пептиды; липиды (фосфолипиды, в том числе фосфотидилэтаноламин, фосфотидилхолин, сфингомиелин, фосфотидилсерин, фосфотидилинозит); основания нуклеиновых кислот; минеральные вещества (20 химических элементов и микроэлементы в их составе). Содержание указанных биологически активных веществ в большей концентрации обнаруживается в тканях пантов, нежели в крови их сосудов и общем кровотоке, что косвенно указывает на значительную роль тканей пантов в данном эффекте (Silaev, 1975).

Установление роли минеральной части пантов в синтезе биологически активных веществ затруднено по многим причинам. Многие исследователи приводят в своих работах химический (элементный) состав пантов и окостеневших рогов (Lunitsyn, 2004) и отмечают, что минеральной составляющей принадлежит очень важная роль в сохранение их качества. При этом отсутствуют данные по структуре минеральной части молодых пантов. Не рассматривается возможное взаимодействие между поверхностной структурой минеральной части панта и его «жидкими» субстратами. Нет оценки свободной минеральной поверхности для такого взаимодействия.

Вместе с тем, в литературе широко известен ускоренный синтез многих органических веществ на минеральных поверхностях различных видов катализаторов (Ovchinnikov, 1987), в том числе и на цеолитах (Golubeva, 2016).

Целью данной работы является выявление роли минеральной части пантов как катализаторов в синтезе биологически активных веществ.

Материалы и методы исследований

В качестве объекта исследования использовали панты и окостеневшие рога маралов, относящихся к подвиду благородного оленя (*Cervus elaphus sibiricus* Severtzov, 1872), разводимых в оленеводческих хозяйствах Горного Алтая.

Для исследования структуры минеральной части рогов на исходных материалах проводили рентгенофазовый анализ на установке ДРОН-3. Анализ порового пространства тканей пантов оценивали методом ЯМР на атомах водорода на экспериментальной полевой установке (Belitskiy, 1985). Химический анализ пантов и рогов проводили микрорентгеноспектральным и аналитическими методами.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ пантов показал, что их минеральная часть представлена рентгеноаморфным веществом в молодом 2-х концевом панте (гало в области углов два тета 20-35 градусов). По мере роста и развития или так называемого «старения» панта, (с 4-5 отросткам) в гало проявляются сначала незначительные, а затем, по мере продвижения от середины к основанию рога, все более отчетливые отражения минерала гидроксипатита с межплоскостными отражениями 2,80; 3,40; 1,84 ($\times 10^{-10}$ м). Полученные нами результаты согласуются с литературными данными (Shi, 2015).

Наши ранее проведенные гистологические и гистохимические исследования тканей пантов показали, что их основу составляет так называемое мозговое вещество. По протяжению зрелого панта можно наблюдать постепенное замещение элементов развивающейся соединительной ткани (верхушка панта) молодой, а затем и нормальной хрящевой тканью. Ближе к основанию панта наблюдается процесс оссификации и появление очагов окостенения. Гистохимически выявляется большое количество нейтральных и сульфатированных гликопротеинов и протеогликанов, характерных для развивающихся тканей. В средней части пантов выявляются в значительном количестве клетки, окрашивающиеся на липиды (Rzhantsyna, 1992; Ovcharenko, 1993)

Панты характеризуются большим внутренним объемом пор. Наши исследования методом ЯМР на ядрах водорода показывают, что внутренний объем не занятого твердым веществом пространства составляет не менее 60 % со

средним диаметром пор около 100 мкм при наличии пор диаметром менее 10 нм. Это согласуется с данными, полученными Леонардом (Leonard, 2006), для крупной пористости методом рентгеновской микротомографии. Наличие пор нанометрических размеров может говорить об образовании структур сверх тонкой пористости, характерной для минеральных катализаторов типа цеолитов и им подобных.

Химический анализ золы пантов (Табл. 1) показывает отчетливое его изменение в процессе роста и созревания пантов и приближения к составу зрелой кости. Кроме этого, помимо главных элементов кости, в пантах определяются многие второстепенные химические элементы (Al, Si, Na, K) с достаточно большим содержанием. Эти результаты согласуются с данными других авторов (Galkin, 1979; Buddhachat, 2016).

Таблица 1. Химический состав золы пантов

Элементы	Количество концов у пантов	
	2	5
Кальций	10,1	17,3
Фосфор	5,2	7,4
Кремний	1,6	0,9
Алюминий	1,1	0,7
Натрий	0,52	0,45
Калий	0,91	0,86

Кроме основных элементов минеральной части пантов, важно представить содержание других его составляющих (Табл. 2).

Молодой двухконцовый мягкий пант имеет недостаток кальция и фосфора по сравнению с развивающейся костью (Табл. 1, 2). Кроме этого, он содержит в заметном количестве второстепенные элементы, количество которых с возрастом уменьшается. По мере «старения» панта и перехода его из мягкого состояния в кость, химический состав минеральной части все более приближается к составу обычной кости. Всё это указывает на то, что на ранней стадии развития пантов в них могут формироваться (хотя бы поверхностно на гидроксифосфате кальция) цеолитоподобные каталитически активные структуры.

Таблица 2. Состав пантов разного возраста по данным (Galkin, 1979)

Составляющие	Количество концов у панта			
	2	3	4	5
Влага	6,27	7,10	6,7	6,3
Зола	27,6	31,4	34,3	40,8
Кальций	9,85	11,7	12,9	17,6
Фосфор	4,8	5,7	6,17	7,57
Азот общий	8,89	8,07	8,00	7,3
Азот небелковый	0,24	0,24	0,21	0,13
Липиды	3,68	3,21	2,93	1,89

Как уже отмечалось, содержание биологически активных веществ в пантах больше, нежели в общем кровотоке. Это указывает на особую роль минерального вещества пантов в их синтезе и особенно в ранний период. Это видно и по таблице 2, где содержание липидов, которые являются важными составляющими в общем объеме биологически активных веществ, максимально в молодых пантах.

На основе данных по составу пантов тайваньские исследователи предложили модель трансформации и созревания пантов, состоящую из трех этапов и представленную на рис. 1. В соответствии с этой моделью на первой стадии происходит осаждение ионов основных минеральных элементов на подложку из коллагена. На второй стадии отмечается периодическое слоистое расположение прослоек из коллагена и минеральных образований. На третьей стадии минеральные образования кристаллизуются в гидроксиапатит при окостенении (созревании).

На базе анализа многочисленных источников и собственных исследований нами предлагается другая модель формирования и трансформации пантов.

Принимая в общем модель [Shi et al. \(2015\)](#), мы не можем не отметить её недостатки. Во-первых, данная модель не отражает первичный состав пантов, который значительно отличается от состава гидроксиапатита. Во-вторых, данная модель не объясняет накопление биологически активных веществ именно в пантах. В связи с этим, мы предлагаем принципиальные уточнения модели.

Calcification behavior model of deer antler

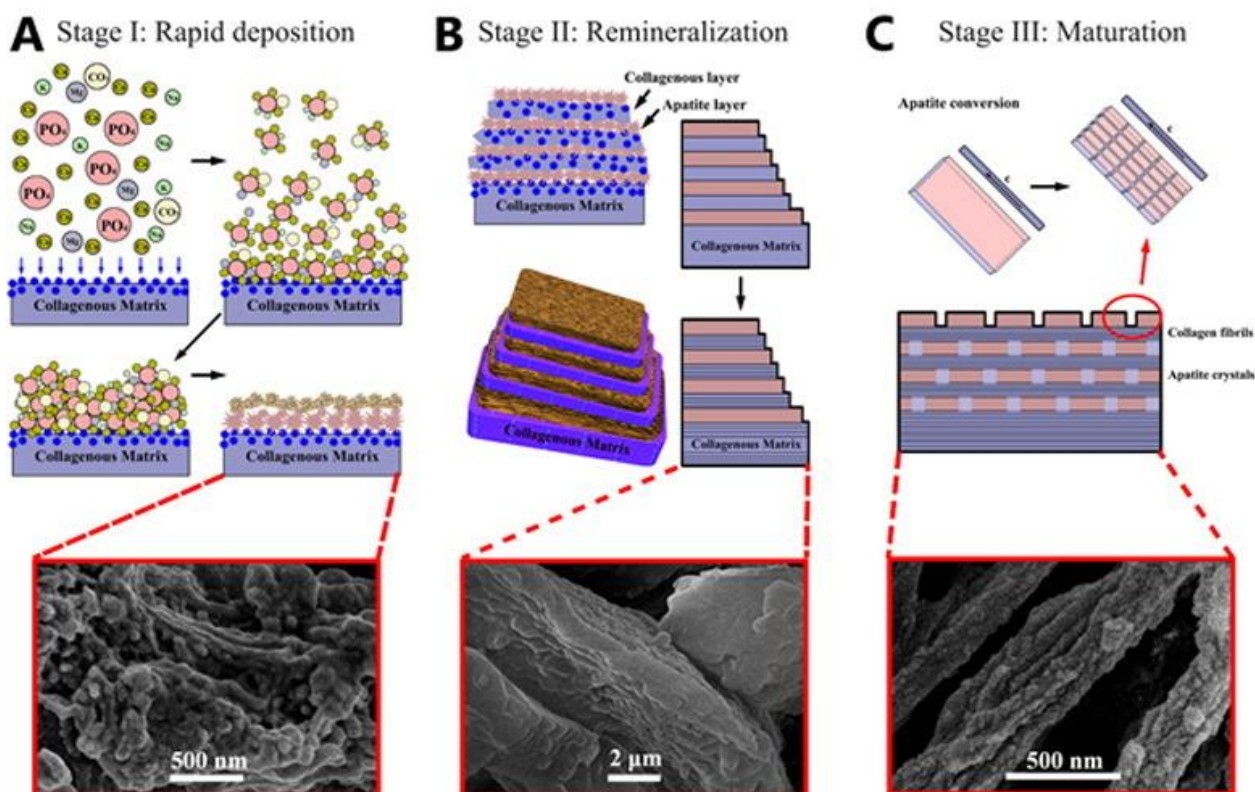


Рис. 1. Три стадии модели кальцинирования пантов (по Shi et al., 2015)

Во-первых, на первой стадии, когда формируется первичный минеральный слой, мы предполагаем образование на его основе каталитически активного комплекса. Это могут быть элементы структуры алюмосиликатных катализаторов типа цеолитов, включающие такие химические элементы как Si, Al, Na и K (Табл. 1). Кроме этого типа, могут быть элементы структуры цеолитов типа ZSM. На возможный синтез последних указывает повышенное содержание небелкового азота. Известно, что цеолиты типа ZSM синтезируются в среде тетраэтиламмония и тетрабутиламмония (Barrer, 1985). Синтез биологически активных веществ может более легко осуществляться на каталитических поверхностях (Ovchinnikov, 1987; Golubeva, 2016; Kukushkin, 2016). Для этого есть все условия: большая удельная поверхность контакта, наличие минерального катализатора.

Во-вторых, синтез апатита осуществляется не при простом «старении» минерального геля, а в результате дополнительного привноса не достающего количества кальция на второй и третьей стадиях формирования пантов.

Выводы

Панты благородного оленя формируются в несколько стадий. На ранней стадии химический состав их минеральной части существенно отличается от основного минерала костей – гидроксиапатита. Наличие высокоразвитой и большой по объему пористости, наличие примесей второстепенных минеральных элементов, щелочей, небелкового азота позволяет представить минеральную часть молодых пантов в качестве цеолитоподобного катализатора для синтеза биологически активных веществ. Этим объясняется их повышенное количество в пантах по сравнению с общим кровотоком.

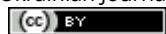
References

- Barrer, R. (1985). Hydrothermal chemistry of zeolites: Per. with English. Moscow: Mir (in Russian).
 Belitsky, I.A., Gabuda, S.P. (1985). Diagnostics and quantitative determination of zeolites in tuffs by the method of NMR spectroscopy. Methods for diagnosis and quantification of zeolites in rocks. Novosibirsk. Siberian Branch of USSR Academy of Science (in Russian).
 Buddhachat, K., Klinhom, S., Siengdee, P. (2016). Elemental Analysis of Bone, Teeth, Horn and Antler in Different Animal Species Using Non-Invasive Handheld X-Ray Fluorescence. PLoS One, 11(5): e0155458.
 Golubeva, O.Yu. (2016). Porous aluminosilicates with a layered and framework structure: synthesis, properties and development of composite materials on their basis for solving problems of medicine, ecology and catalysis. Thesis of Doctoral Dissertation. St. Petersburg (in Russian).
 Goss R.J. (1985). Tissue differentiation in regenerating antlers. Bull. Roy. Soc. N. Z., 22, 229-238.

- Kukushkin, R.G. (2016). Investigation of catalytic transesterification and hydrodeoxygenation of plant-derived lipids. Thesis of Doctoral Dissertation. Novosibirsk (in Russian).
- Leonard, A., Guiot, L. P., Pirard, J.-P. (2007). Non-destructive characterization of deer (*Cervus elaphus*) antlers by X-ray microtomography coupled with image analysis. *Journal of Microscopy*, 225, 258-263.
- Lunitsyn, V.G. (2004). Deer Farms of Russia. Barnaul, 2004 (in Russian).
- Mirarchi, R.E., Scanlon, P.P., Kirkpatrick, R.L. (1977). Annual changes in spermatozoon production and associated organs of white-tailed deer. *J. Wild life Manag.*, 41(1), 92-99.
- Mirarchi, R.E., Scanlon, P.P., Kirkpatrick, R.L., Schreck, C.B. (1977). Androgen levels antler development in captive and wild white-tailed deer. *J. Wild life Manag.*, 41(2), 178-183.
- Ovcharenko, N.D. (1993). Histochemical characteristics of the tissues of deer (maral) during the period of their active growth. Influence of anthropogenic factors on structural transformations of organs, tissues, human and animal cells: Proceed. 2nd All-Russian Conf. Saratov (in Russian).
- Ovcharenko, N.D. (1995). To the question of the morphology of the vascular system of the antlers of the deer (maral). Actual problems of veterinary medicine: Proceed. Int. Conf. Barnaul. Altai State Agrarian University Press (in Russian).
- Ovcharenko, N.D., Kuchina, E.A. (2017). Morphological mechanisms of adaptation in deer (maral) (*Cervus elaphus sibiricus*, Severtzow, 1872) in park conditions. *Ukrainian Journal of Ecology*, 7(4), 139-144. (in Russian).
- Ovcharenko, N.D., Bondyрева, L.A., Gribanova, O.G., Vlasova, O.E., Kudryashova, I.V. (2010). Endocrine regulation of growth and development of the organism of deer. Barnaul. Altai State Agrarian University Press (in Russian).
- Ovchinnikov, Yu.A. (1987). Bioorganic chemistry. Moscow. Prosveshchenie (in Russian).
- Rzhanitsina, I.S., Ovcharenko, N.D. (1986). Species features of the skin and its derivatives in deer antler. *Ecological Aspects of Functional Morphology in Livestock*. Moscow: Nauka (in Russian).
- Rzhanitsina, I.S., Ovcharenko, N.D. (1992). Morphological and histochemical parameters of spotted deer antler. *Ecological aspects of evolutionary, functional and age morphology of humans and domestic animals*. Proceed. All-Soviet Union. Conf. Omsk, Part 1. (in Russian).
- Shi, H., Yu, T., Li, Z. (2015). Bone regeneration. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.*, 57, 67-76.
- Shick, G.G. (1969). Histological examination of the soft antlers (pant). *Pantocrin. Gorno-Altaysk.* (in Russian).
- Silaev, A.B., Ryvkin, L.M. (1975). A change in the chemical composition of spotted deer antlers and maral during ossification. *Proceedings Institute of Primorsky Scientific Research Institute*, 36, 23-24 (in Russian).

Citation:

Ovcharenko, G.I., Ovcharenko, N.D. (2018). Mineral part of deer antler as production basis for biologically active substances. *Ukrainian Journal of Ecology*, 8(2), 54-58.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0. License
