УДК 549:616.2

DOI: 10.19110/2221-1381-2015-10-35-37

РИНОЛИТЫ: БИОМИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

В. И. Каткова, В. Н. Филиппов

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Katkova@geo.komisc.ru, Filippov@geo.komisc.ru

Механизмы формирования патогенных биоминералов в настоящее время остаются актуальной и нерешенной проблемой, т. к. минералы, заполняющие или замещающие ткани различных органов в живых организмах, нарушают их функциональные способности. Проведены исследования состава и структуры двух ринолитов, удаленных из носовых ходов у разных людей. Установлено, что минеральной составляющей исследованных ринолитов является нестехиометрический карбонатгидроксилапатит. Структурные особенности апатита (сферолито-зональная, дентиноподобная) обусловлены гетерогенностью органической составляющей, секретируемой слизистой оболочкой в носовых путях.

Ключевые слова: *ринолит, состав, минерал, апатит, структура.*

RHINOLITHS: BIOMINERALOGICAL ASPECTS

V. I. Katkova, V. N. Filippov

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktывkar

The minerals, filling or replacing tissue of various organs in living organisms, break their functional ability, and therefore the pathogenic mechanisms of biominerals currently remain relevant and unsolved problem. Investigations of composition and structure of the two rinolits removed from the nasal canals of different people were carried. It was established that the mineral component of the investigated nasal stone is a non-stoichiometric carbonated hydroxyapatite. Structural features of apatite (spherulites-zonal, dentin-like) due to the heterogeneity of the organic component of the secreted mucous membranes in the nasal passages.

Keywords: *rhinolith, structure, mineral, apatite, structure.*

Введение

Минералы, заполняющие или замещающие ткани различных органов в живых организмах, нарушают их функциональные способности. Ринолиты (носовые камни) формируются чаще у детей вследствие попадания инородного тела в область нижнего носового хода. Горошина, косточка вишни, пуговица или семечко подсолнуха в качестве ядра могут инициировать кристаллизацию минералообразующих компонентов, но встречаются и безъядерные формы камней. В медицинской литературе описывают также примеры, указывающие на отсутствие минерализации инородных тел [1, 2, 7]. Ринолиты имеют как округлые, продолговатые, так и неправильные, с неровной поверхностью и острыми выступами формы. Как правило, для них характерны небольшие размеры, но встречаются и крупные, заполняющие носовые полости. Рыхлые по консистенции, эти патогенные биоминеральные образования различаются окраской: серовато-белые, бурые. Их формирование может быть связано с профессиональной деятельностью, например у рабочих цементного производства. Длительность пребывания их в органе без выраженных

клинических проявлений может составлять десятки лет. В опубликованных работах основное внимание уделяется их локализации в носовых ходах и клиническим проявлениям, сопровождающим наличие конкремента. Считается, что они образуются за счет осаждения солей магния и кальция в секрет, выделяемый в носовых ходах [1, 2, 7]. Согласно проведенному обзору исследований [8], в составе ринолитов идентифицированы витлокит ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и карбонатгидроксилапатит ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$). Упоминается редкий случай выявления камня, состоящего из сидерита (FeCO_3) и ферригидрита ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). По мнению авторов [8], соединения железа имеют экзогенное происхождение.

В данной работе представлены особенности состава и структуры патогенных биоминеральных образований, формирующихся в полостях носа. Нами исследованы два ринолита размерами 6 и 10 мм, сформированные в носовых ходах у двух человек.

Методы исследований

Исследования проведены в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН рентгеноструктурным (рентгено-

вский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, аналитик Б. А. Макеев) и ИК-спектроскопическим (фурье-спектрометр «Инфралюм ФТ-02», аналитик М. Ф. Самотолкова) методами. Морфологические особенности и химический состав минералов изучены с использованием СЭМ (JSM 6400 JEOL) и микрозондового анализа (аналитик В. Н. Филиппов). Карбонатный анализ проведен в лаборатории Института геологии Коми НЦ УрО РАН (аналитик Р. И. Нефедова).

Результаты и обсуждение

По данным химического анализа, содержание кальция и фосфора в ринолите незначительно отличается от их концентраций в апатитсодержащем уролите и дентине зубов, что может соответствовать нестехиометрическому биоапатиту (см. таблицу).

На рентгеновской дифрактограмме в области $2\theta = 15-35^\circ$ имеется высокое гало с интенсивным отражением [001], совпадающее с положением основных дифракционных максимумов, соответствующих апатиту: 2.83, 2.80, 3.66, 2.27, 1.84 Å.

ИК-спектр наглядно иллюстрирует идентичность полос карбонатгидроксилапатита в составе ринолита,

Химический состав биоминеральных образований, мас. %

Chemical composition of biomineral units, % wt

Минерал	Образцы	CaO	P ₂ O ₅	MgO	CO ₂	н.о.	Ca/P
Карбонатгидроксилапатит	ринолит	41.74	30.29	2.45	2.33	0.1	1.75
	уролит	40.1	31.17	2.35	1.97	0.2	1.64
	дентин коронки	47.6	37.68	0.48	2.35	0.5	1.61

дентина и апатитсодержащего уrolита.

Исследования сколов методом РЭМ показали значительную неоднородность по степени минерализации органической составляющей в обоих ринолитах. Апатитсодержащие участки, состоящие из наночастиц округлой формы, располагаются очень хаотично (рис. 1, а, б; 2). На РЭМ-изображениях рыхлая дентиноподобная структура биоапатита часто видоизменена следами жизнедеятельности микроорганизмов. Наряду с наноглобулярной структурой наблюдаются

зоны сочетания радиально-лучистого и концентрически-зонального строения со скоплениями зародышей кристаллизации (рис. 3). Следует отметить, что в изученных образцах отсутствовали какие-либо кристаллы в виде индивидов. В одном из сколов на поверхности выделений апатита зафиксированы палочковидные включения (бактерии?), имеющие размер до 2 мкм (рис. 4).

Согласно микронзондовому анализу, дисперсия соотношений значений кальция и фосфора составляет от

1.44 до 1.75. Из микропримесей в составе минеральной составляющей зафиксированы S, Cl, Mg.

Органическое вещество на РЭМ-изображениях поверхности обоих ринолитов визуализируется как в виде эпителиальных клеток внутренней поверхности носа, так и в виде волокнисто-спутанной структуры. На присутствие биопленки указывает также отсутствие четких границ между наноиндивидами биоапатита. Органическая составляющая содержит следовые содержания Ca, P, Fe, S, Cl и K.

Следует заметить, что суммарное содержание аминокислот в одном из исследованных ринолитов значительно выше, чем в других биоминеральных образованиях, сформированных в организме человека (рис. 5). Преобладающее содержание моноаминокислот и лейцина является типичным для патогенных биоминеральных образований.

Рис. 1. Общий вид ринолита № 1. РЭМ-изображение: а — в режиме вторичных электронов; б — в режиме отраженных электронов

Fig. 1. SEM image. General view of rhinolite No. 1. Scanning mode: a — secondary electrons; б — backscattered electrons

Рис. 2. Фрагмент ринолита № 2 в режиме отраженных электронов

Fig. 2. Rhinolite fragment No. 2. Backscattered electron mode

Рис. 3. Сферолито-зональная структура апатита со следами бактериальной жизнедеятельности в режиме отраженных электронов

Fig. 3. Spherulite-zonal structure of apatite with traces of bacterial activity. Backscattered electron mode

Рис. 4. Палочковидные образования на поверхности апатита (бактериальные клетки?) в режиме вторичных электронов

Fig. 4. Rod-like structures on apatite surface (Bacterial cells?). Secondary electron mode

неральных образований и свидетельствует о том, что в минералообразующей среде активно протекали процессы биосинтеза минералов [3, 4].

Любой тип раздражителя (механический, инфекционный, химический) на поверхности слизистых оболочек органов способствует увеличению секреции активных компонентов иммунной системы с последующим изменением состава секрета и снижением антимикробных свойств. Содержание электролитов (Na, K, Ca, P, Mg, Cl и др.) в носовом секрете значительно возрастает, тогда как у здорового человека составляет 1–2 %. Кроме того, в зависимости от типа воздействующих на эпителий токсинов (вирусных, бактериальных, грибковых) в каждом из случаев возникают определенные клеточные иммунные реакции. Например, эпителий слизистой оболочки верхних дыхательных путей секретирует лактоферрин, который можно считать маркером воспаления наряду со многими другими антимикробными веществами [5]. Лактоферрин связывает железо, что может способствовать формированию в составе ринолитов таких минералов, как сидерит и ферригидрит.

Фосфатсодержащие уролиты принято рассматривать как минерализованную микробную колонию. Ранее было показано, что воздействие бактериальных ферментов и продуктов их обмена на компоненты иммунной системы приводит к формированию карбонатсодержащего апатита (CaOH) и струвита в уролитах [6].

Полагаем, что аналогично фосфатному типу уролитиаза ринолитиазу наряду с антителами способствует гликопротеидная полимерная матри-

ца, вырабатываемая в процессе жизнедеятельности микроорганизмов.

Заключение

Таким образом, установлено, что минеральной составляющей исследованных ринолитов является нестехиометрический карбонатгидроксил-апатит. Структурные особенности апатита (сферолито-зональная, денитоподобная) можно объяснить гетерогенностью органической составляющей, секретируемой слизистой оболочкой в носовых путях. Показано, что совокупность эндогенных и экзогенных факторов способствуют минералообразованию в носовых путях.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 15-18-5-5.

Литература

1. Бобров В. М. Классификация и клинические наблюдения ринолитов у взрослых // Вестник оториноларингологии. 2012. № 5. С. 88–90.
2. Мусатенко Л. Ю., Зенгер В. Г., Мустафаев Д. М., Епанчинцева А. С., Копченко О. О. // Бессимптомное нахождение ринолита в полости носа. 2007. № 4. (29). С. 48–50.
3. Каткова В. И., Симанов А. Ф. Роль аминокислот в генезисе биоминеральных образований // Минералогический сборник. Сыктывкар, 1998. № 27. С. 58–66.
4. Каткова В. И., Шанина С. Н., Боровкова Е. В. Аминокислоты: структурообразующие компоненты биоминералов и маркеры процессов биосинтеза // ЗРМО. 2008. № 5. С. 80–85.
5. Пискунов Г. З. Воспаление слизистой оболочки: Учебное пособие, 1986. 31 с.
6. Каткова В. И. Матричная минерализация уролитов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 8. С. 15–17.
7. Дячук В. В., Дячук В. В.

Рис. 5. Содержание аминокислот (мг/г сухого вещества по вертикали) в апатитсодержащем ринолите и уролите

Fig. 5. Amino acid composition (mg/g of dry substance vertically) in apatite-containing rhinolith and urolith

Коллекция ринолитов // Ринология. №2. 2007. С. 53–54.

8. Brehmer D., Riemann R. The rhinolith a possible differential diagnosis of a unilateral nasal obstruction // Case Reports in Medicine. 2010. P. 1–4.

References

1. Bobrov V. M. *Klassifikatsiya i klinicheskie nablyudeniya rinolitov u vzroslykh* (Classification and clinical observations of rhinolith with adults). *Vestnik otorinolaringologii*. 2012, No. 5, pp. 88–90.
2. Musatenko L. Yu., Zenger V. G., Mustafaev D. M., Epanchintseva A. S., Kopchenko O. O. *Bessimptomnoe nahozhdenie rinolita v polosti nosa* (Symptomless rhinolith in nasal cavity). 2007, No. 4, (29), pp. 48–50.
3. Katkova V. I., Simakov A. F. *Rol aminokislot v genezise biomineralnykh obrazovaniy* (role of amino acids in biomineral genesis). *Mineralogicheskii sbornik* No. 27, Syktyvkar, 1998, pp. 58–66.
4. Katkova V. I., Shanina S. N., Borovkova E. V. *Aminokisloty: strukturoobrazuyushchie komponenty biomineralov i markery protsessov biosinteza* (Amino acids: structure-forming components of biominerals and markers of biosynthesis). ZRMO, 2008, No. 5, pp. 80–85.
5. Piskunov G. Z. *Vospalenie slizistoi obolochki* (Inflammation of mucous coat). 1986, 31 pp.
6. Katkova V. I. *Matrichnaya mineralizatsiya urolitov* (Matrix mineralization of uroliths). Vestnik of Institute of Geology KSC UB RAS. Syktyvkar, Geoprint, 2011, No. 8, pp. 15–17.
7. Dyachuk V. V., Dyachuk V. V. *Kolleksiya rinolitiv* (Collection of rhinoliths). Rinologiya. No.2, 2007, pp. 53–54.
8. Brehmer D., Riemann R. The rhinolith-A possible differential diagnosis of a unilateral nasal obstruction. Case Reports in Medicine. 2010, pp. 1–4.

Рецензент

к. г.-м. н. С. С. Полянов