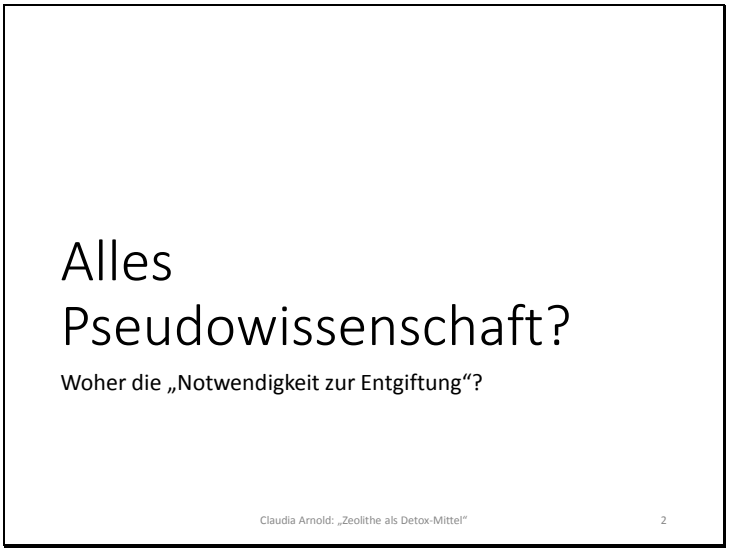
Zeolithe als Detox-Mittel – Scam oder was dran?

Vortrag, gehalten am 23. Oktober 2015 beim Colloquium Chimicum XIII der Freiberuflichen Chemiker, einer Fachgruppe der GDCh e. V. Folien, Manuskript und zusätzliche Informationen.

- Jeder Selbstständige freut sich über Anfragen, aber es gibt eine Sorte, die mir nur ein genervtes Seufzen abringt: Zeolith als Nahrungsergänzungsmittel.
- Anrufer sind Patienten und Leute, die es vermarkten wollen.
- Zeolithe sind eine Klasse von Mineralien, die einerseits ein gewissen Adsorptions-vermögen haben, andererseits auch als Ionenaustauscher fungieren. Daher die Annahme, man könne mit diesen Mineralien organische Giftstoffe (etwa Pestizide) oder Schwermetalle (Hg, Pb) aus dem Körper ziehen.

Folie 2



- Was war das 19. Jahrhundert, trotz rußiger Luft, choleraverseuchtem Grundwasser und den Emissionen verschiedener schwermetallverhüttender Betriebe für eine gesunde Zeit. Nichts war nötig zur Erhaltung der Gesundheit außer Abführmitteln und Aderlässen. Heute dagegen…
- Allen Abgaskatalysatoren, Grenzwerten und der TA Luft zum Trotz füllt das moderne Leben unseren Körper scheinbar mit Giften an, derer sich der Körper nicht selbst entledigen kann, wenn er nicht Unterstützung von den allerneuesten, mit viel pseudowissenschaftlichem Bla-bla beworbenen Wundermitteln bekommt.
- Der Eindruck bildet sich zumindest beim Lesen vieler Produktbeschreibung. Die Eigenschaft „Detoxifizierend“ – entgiftend – wird allem möglichen von Shampoo über Wasser bis hin zu Luffahandschuhen verpasst.

Folie 3

- Der sehr diffuse Begriff des „Detox“ – Detoxifikation, Entgiftung – ist eine der derzeitigen Heilsmoden. Ich will hier nur kurz auf den Sinn und Unsinn dieses Begriffes eingehen, und verweise für weiteren Lesestoff zum Thema z. B. auf den Blog von Ben Goldacre, der in seinem Blog vielfach zeigt, was an der Idee generell nicht stimmt.
- Außerdem gibt es etliche Projektberichte v. a. von Nachwuchswissenschaftlern, die versucht haben, den anbietenden Firmen eine Definition des Begriffes „Detox“ zu entlocken. Auf alles Material (auch auf die Literaturstellen) werde ich in den nächsten Tagen von meinem Blog aus verlinken.

Zum Thema „Entgiftung“:

- Hat man sich mit einem Stoff vergiftet, müssen sehr konkrete Gegenmaßnahmen ergriffen werden: Bei Methanol gibt es z. B. Ethanol oder einen anderen Alkohol- und

Aldehyd-Dehydrogenasehemmer. Bei Vergiftung mit Acetylsalicylsäure gibt es Aktivkohle und ggf. Hämodialyse. Bei Vergiftungen mit ^{137}Cs hilft tatsächlich Klinoptilolith, ein natürlich vorkommender Zeolith.

- Die diffuse „Entgiftung“ zur Verbesserung des Allgemeinbefindens, unabhängig davon, um was für Toxine es sich handelt und in welchen Kompartimenten sie vorliegen, ist eine medizinische Fata Morgana. Die Anrufer sind immer ganz überrascht davon, dass ich selbst keine Zeolithe einnehme.

Folie 4

Eine andere interessante Frage, auf die ich auch nicht zu weit eingehen will, ist die, warum Menschen – auch gebildete Menschen – pseudowissenschaftlichem Gedankengut verfallen. Anscheinend ist niemand davor sicher:

- Linus Pauling, immerhin zweifacher Nobelpreisträger, hier im Bild leider schon mit einem Molekül Ascorbinsäure.
- Dr. Oz, ursprünglich zwar Fernseharzt, aber seriös, wurde von seiner Frau, einer Reiki-Therapeutin, anscheinend umgedreht. Seine Empfehlungen vor Millionenpublikum führten dazu, dass er sich vor dem US-Kongress verantworten musste.
- Steve Jobs, zwar nicht von den Lebenswissenschaften, aber doch wohl in der Lage, die Fundiertheit einer wissenschaftlichen Theorie zu überprüfen, der die Behandlung seiner an sich heilbaren Krebserkrankung zugunsten alternativer Therapien hinausschob, bis es zu spät war.

Folie 5

Inhalt

- Was sind Zeolithe?
- Welche Eigenschaften werden ihnen zugeschrieben?
- Wie wirken sie sich im Organismus aus? – Stand der Forschung.
- Was kann man mit ihnen erreichen und was nicht?

Claudia Arnold: „Zeolithe als Detox-Mittel“ 5

Folie 6

Was sind Zeolithe?

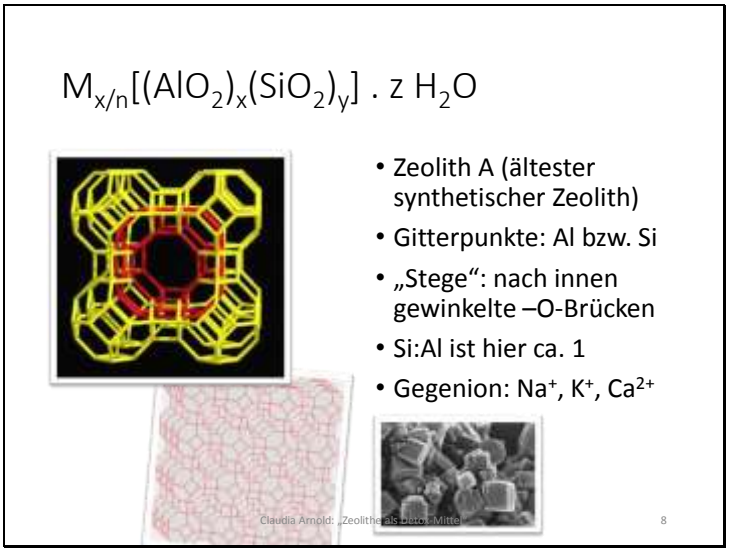
Zusammensetzung und Eigenschaften, Zeolithite („Naturzeolithe“)

Claudia Arnold: „Zeolithe als Detox-Mittel“ 6

Folie 7

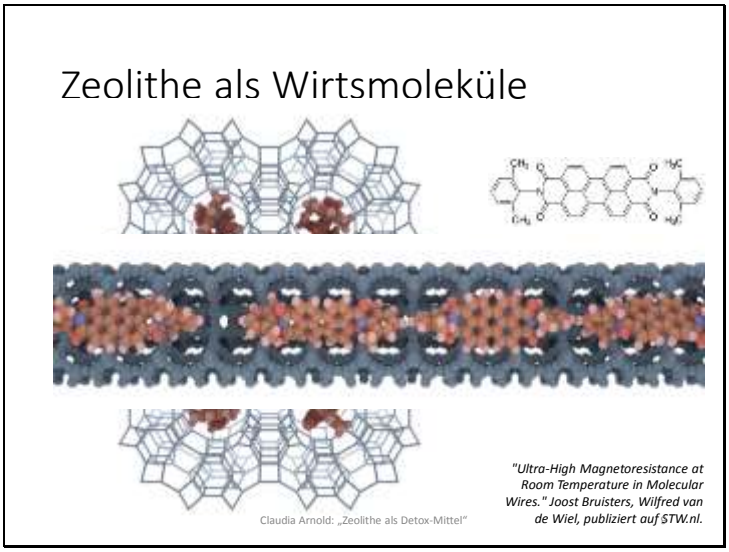
- Nach klassischer Definition sind Zeolithe eine sehr vielgestaltige Gruppe von Aluminosilikaten mit dreidimensionaler Struktur (Tektosilikate). Die neue Definition umfasst auch bestimmte phosphor- und titanhaltige Minerale, sie wird wahrscheinlich noch mehr erweitert werden.
- Entdeckt von Baron Axel von Cronstadt im 18. Jahrhundert, der sie beschrieb als das Mineral, das vor dem Lötröhrchen aufwallt uns schäumt wie Borax. Daher der Name „Siede-Stein“,
- Man findet in der Natur wunderschön kristallisierte Exemplare wie den Natrium-Klinoptilolithen oben links oder den Faujasiten in der Mitte (Kristall ist kleiner als 1 mm).
- Mitte des 20. Jahrhunderts hat man begonnen, Zeolithe künstlich herzustellen. Synthetischer Faujasit ist etwa im Bild oben rechts das kleeblattförmige Extrudat und die Kugeln.
- Später entdeckte man riesige Lagerstätten von natürlichen Zeolithen in geringer Tiefe. Die Lagerstätten enthalten typischerweise mehr als 10 Mio. t, die im Tagebau abgebaut werden können (oben Mitte). Sie sehen tuffartig aus, etwa das abgesägte Stück sehr reinen Klinoptiloliths aus Serbien unten links.
- Diese „Naturzeolithe“ – meistens Klinoptilolith, exakterweise als Klinoptilolithit zu bezeichnen, weil es sich um einen Tuff mit mehr oder weniger großen Anteilen von Klinoptilolith handelt – werden gebrochen oder feingemahlen, typischerweise eher für Low-Tech-Anwendungen verwendet, wie im landwirtschaftlichen Bereich, zur Bodenverbesserung, als Tierfutterzusatz oder als Streu (etwa Katzenstreu).
- Katalyse, selektive Adsorption, Luftzerlegung etc. werden durchweg mit synthetischen Zeolithen durchgeführt.

Folie 8



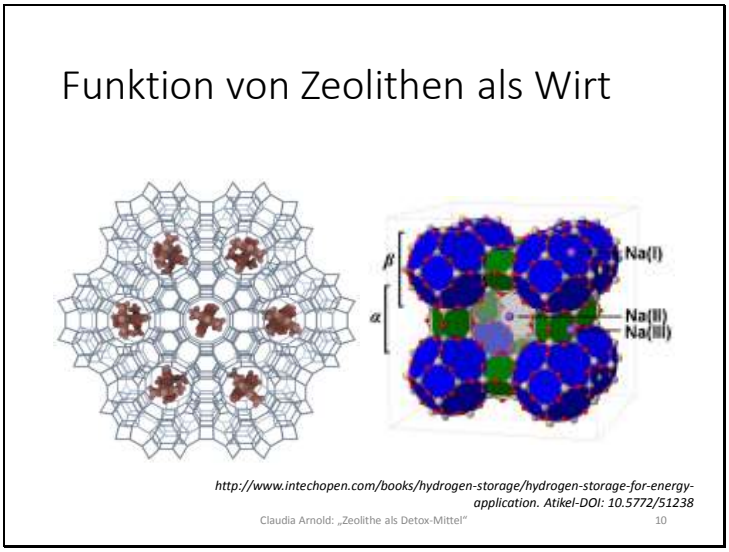
- Allgemeine Formel der Zeolithe, n ist die Wertigkeit des Kations M. z ist sehr variabel.
- Zeolith A ist aluminiumreich, ein starker Ionenaustauscher (Sasil) und Trockenmittel.
- Die Gitterpunkte sind Al- und Si-Atome, in diesem Fall abwechselnd. Sie sitzen im Zentrum von Sauerstoff-Tetraedern („T-Atome“)
- Jeder Steg ist eine gewinkelte Sauerstoffbrücke. Die T-Atome selbst sind kaum zugänglich, außer an Gitterdefekten.
- Unten: Dreidimensionale Fortsetzung der Struktur, daneben elektronenmikroskopische Aufnahme.
- 1 µm Kristallite sind 800 – 1.000 Elementarzellen tief.
- Rote Hervorhebung: „Superkäfig“, größter Hohlraum in der Struktur und für Moleküle zugänglich.
- Die Hohlräume sind bei atmosphärischer Feuchtigkeit bis zur Sättigung – ca. 23 Gew.% - mit Wasser gefüllt, entsprechend 1,8 mol Wasser/Formeleinheit oder 21 - 22 Molekülen pro Superkäfig.
- Das Wasser kann ausgetrieben werden, ohne dass der Zeolith seine Struktur verliert. Das ist ein Hauptcharakteristikum der Zeolithgruppe, diese Kristalle „atmen“ nicht.
- Die Struktur kann auch andere kleine Moleküle aufnehmen, etwa Ammoniak oder Stickstoff.
- Gegenionen sitzen in den Porenöffnungen, hier in den 6-Ringen rund um die Porenöffnung, wo sie die günstigste Ladungsverteilung vorfinden. Beim Betreten der Struktur müssen Ionen einen Teil ihrer Hydrathülle abstreifen.
- Durch die Balance zwischen Hydratisierungsenergie und der Komplexierung im Gitter sowie der Deformation des Gitters durch unterschiedliche Gegenionen ergibt sich eine Affinitätsreihe, hier etwa Ca > Na > K. Die ist individuell für jeden Zeolithtyp, aber generell werden zweiwertige Ionen vor einwertigen, kleine vor großen und weiche vor harten Ionen eingebaut.

Folie 9



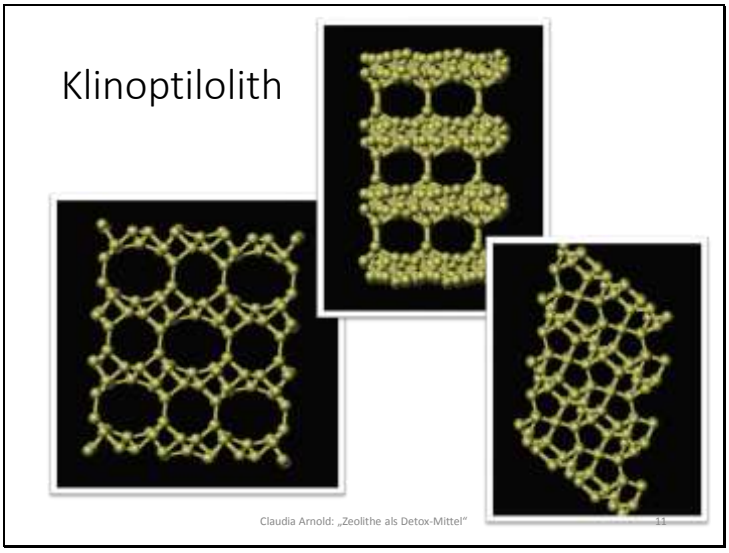
- Zeolithe mit großen Poren können auch große Moleküle aufnehmen.
- Hier wurde der Rotfarbstoff DXP in einen großporigen Zeolithen (Zeolith L) mit geraden Kanälen eingebracht. Dies ist Teil eines magnetischen Sensors, ähnlich dem von Zugvögeln. (Der Artikel wurde zwar zurückgezogen, aber wir verwenden hier nur das Bild zur Illustration der Wirts-Gast-Chemie von Zeolithen.)
- Dieser synthetische Zeolith hat eine Porenöffnung von 12 T-Atomen und ist Al-arm, daher unpolar.
- Er nimmt bevorzugt weniger polare Moleküle auf, eingedrungenes Wasser dagegen kondensiert in den Poren zu Nanotröpfchen und adsorbiert kaum.

Folie 10



- Links der Zeolith L: 12 T-Atome formen die Porenöffnung, große Moleküle (bis etwa C9, verzweigt) können eingeschlossen werden.
- Rechts nochmals Zeolith A: 8 T-Atome um die Porenöffnung. Nur kleine Moleküle, etwa Wasser, Ammoniak, Stickstoff, Argon etc. können eindringen.
- Das Gerüst ist starr, der Größenausschluss ziemlich absolut.
- Der Zeolith L links hat sehr wenig Aluminium – Si:Al >> 3 – daher wenig Ladung, wenig Gegenionen und nimmt lipophile Moleküle auf. Das Material ist kein Ionenaustauscher.
- Zeolith A hat ein Si:Al-Verhältnis von kaum über 1, hat ein stark geladenes Gitter, steckt voller Gegenionen und nimmt bevorzugt polare Moleküle auf. Das Material ist ein guter Ionenaustauscher.

Folie 11



- Dies ist die Kristallstruktur von Klinoptilolith, dem Zeolithbestandteil der meisten natürlichen Zeolithit-Gesteine. Quelle: Strukturdatenbank der IZA, Eintrag HEU.
- Dies ist die Struktur des Zeolithbestandteils in zeolithischen Futtermitteln, Nahrungsergänzungsmitteln und den trivialeren Anwendungen wie Katzenstreu, Betonzuschlagstoff oder Bodenverbesserer.
- Gezeigt werden nur die T-Atome, Si und Al. Sauerstoffe sind in den Stegen, die freien Kationen sind weggelassen.
- 2D-Porenstruktur, mittelgroße 10-Ring-Kanäle und kleine 8-Ring-Kanäle kreuzen sich. Aus der dritten Richtung betrachtet keine Kanäle.
- Dieser Zeolith ist also weder groß- noch kleinporig, sondern dazwischen.
- Das Si:Al-Verhältnis beträgt etwa 5, d. h. jedes 5. T-Atom ist ein Al. Nochmals zum Vergleich: Polare, hydrophile Zeolithe haben ein Si:Al-Verhältnis von etwas über 1, hydrophobe Zeolithe, etwa für die Petrochemie, oft über 1.000, d. h. sie enthalten fast gar kein Al.
- Der Klinoptilolith ist also weder besonders polar, noch apolar (hydrophob), sondern dazwischen.
- Ob als Adsorbens oder als Ionenaustauscher, seine Leistungen sind durchweg mäßig. Ob Katalyse, Ionenaustausch, Adsorptionsaufgaben – es gibt für alles einen synthetischen Zeolithen, der es besser macht. Dafür ist dieser um 1 bis 3 Größenordnungen billiger und einfach verfügbar.

Folie 12

- Auf dem eben detailliert vorgestellten Klinoptilolith beruhen die im Handel erhältlichen Präparate zum Einnehmen.
- Grundstoff ist Klinoptilolithit, ein klinoptilolithhaltiger Tuff, der im Tagebau gewonnen wird.
- Die Galenik besteht im Feinmahlen und Kapseln, weiter nichts.

Folie 13

- Man wird schon bei Amazon fündig. Dies hier ist ein Beispiel.
- „Zeolith-Bentonit-Versand.de“ – a. k. a. Heilpraktikerin Marika Müller – ist eine deutsche Firma aus Chemnitz.
- Neben anderem werben sie mit „sehr gutem Si:Al-Verhältnis: 5,4 : 1“ – ganz normal für diese Stoffgruppe – und „nicht toxisch, faserfrei“ (eine Forderung aus der Futtermittelverordnung).
- Zusätzlich, weiter unten auf der Produktseite: Siehe Banner.
    - E567: Klinoptilolith vulkanischen Ursprungs, mind. 85%, max. 15% Feldspat/Glimmer/Lehm, frei von Fasern und Quarz. Zusatzstoff aus der Futtermittelverordnung, max. 20 g/kg als Fließhilfsstoff, für Schweine, Kaninchen und Geflügel.
    - E568: Keine bekannte E-Nummer.
- KEINE Zulassung als Nahrungsergänzungsmittel. Hier wird, wie, ist mir nicht klar, oben auf der Produktseite impliziert, dies sei ein Mittel zur Entgiftung („Arzneibuchqualität“, obwohl es keinen Arzneibucheintrag dafür gibt), weiter unten, dass man hier einen Fließhilfsstoff nach Futtermittelverordnung verkaufe, zu 55,- €/kg (Einkauf: 0,35 €/kg ab Werk). Es wird natürlich nirgendwo explizit gesagt, man solle das Zeug einnehmen, vielleicht soll man nur einen Filterkuchen für den Vorfilter der Klimaanlage daraus machen? Klinoptilolith ist in der Form vielleicht noch gesundheitsfördernder.
- Nach der Futtermittelverordnung gibt es neben den Anforderungen an den Mindestgehalt von Klinoptilolith und Maximalgehalt an anderen Phasen noch Grenzwerte für die Schwermetalle: Diese natürlichen Mineralien enthalten auch natürliche Mengen an Eisen, Blei, Cadmium, Quecksilber, Molybdän etc.

Folie 14

Zeolith als Medizinprodukt

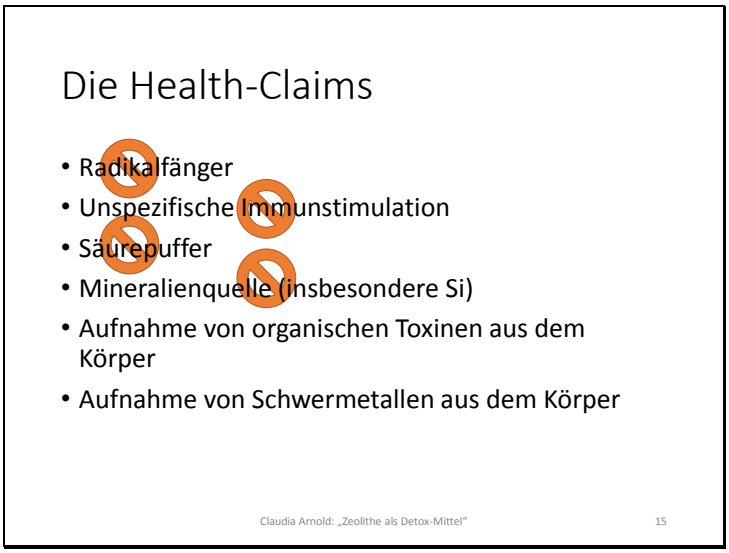
- „Panaceo“ – Zulassung als Medizinprodukt Klasse IIb „… gem. europ. Richtlinie 93/42 EWG“
- Keine randomisierten Studien zur Zulassung nötig.
- 149,75 €/kg

Claudia Arnold: „Zeolithe als Detox-Mittel“ 14

- Panaceo ist eine Marke der Geomin Deutschland GmbH, aus Pfullingen bei Stuttgart.
- 93/42/EWG ist die Richtlinie über Medizinprodukte.

- Eine Zulassung als Medizinprodukt erhält nur das eine Produkt und nicht die Substanz als solche.
- Klasse IIb: U. a. invasive Produkte, die länger im Körper verbleiben (Katheter, Shunts, manche Implantate), Kondome, Tamponaden etc. (http://flexikon.doccheck.com/de/Medizinprodukt)
- Berichte über Beobachtungen, Vergleiche mit ähnlichen Produkten etc. reichen zur Zulassung als Wirksamkeitsbeweis aus. Ein Wirksamkeitsbeweis über eine eigens durchgeführte klinische Studie ist nicht nötig.

Folie 15



- Hier sind die Health Claims in so dürren Worten wie möglich. Prospekte versprechen blumig „11% Leistungssteigerung“ oder gar „Unterstützung bei Chemo- und Strahlentherapie“. Das ist recht perfide angesichts der psychischen Verfassung von Leuten, die gerade eine Krebsdiagnose erhalten haben.
- Die Health-Claims sind hier in der Reihenfolge ihrer Unhaltbarkeit sortiert.
- Die ersten drei Claims können wir recht summarisch abtun.
    - Radikalfänger: Aus dem Verkaufsprospekt von „Panaceo Med Onko-Support“, so geäußert vom „PANACEO Medical-Board“ (diese Firma hat wohl keinen echten Mediziner dafür kaufen können, seinen Kopf hinzuhalten): „Panalit Plus besitzt die außergewöhnliche Fähigkeit, die Neubildung von freien Radikalen im Magen-Darm-Trakt um bis zu 50 % zu reduzieren, noch bevor Angriffe auf Zellen des Organismus stattfinden können. Damit gilt Panaceo Med Plus Onko-Support als ‚primäres Antioxidans‘.“

      Soweit mir die (veterinär)medizinische Literatur vertraut ist, hat niemand bisher auch nur gefragt, ob Zeolithe Radikalfänger sind. Das liegt bei diesen recht starren Aluminosilikaten auch nicht nahe, es gibt da einfach keine Strukturen, die

besondere Affinität zu Radikalen hätten. Diese Behauptung entbehrt zumindest bislang jeder Basis.

- Unspezifische Immunstimulation: Es gibt zur Zeit nur eine Forschergruppe, die sich tatsächlich ein wenig mit den Wirkungen von Zeolithen auf Zellkulturen beschäftigt (siehe dazu die Literaturliste weiter unten). Die Auswirkungen sind anscheinend verwickelt, manche Enzyme werden gehemmt, andere verstärkt gebildet, aber sehr weit sind die Untersuchungen noch nicht gediehen.

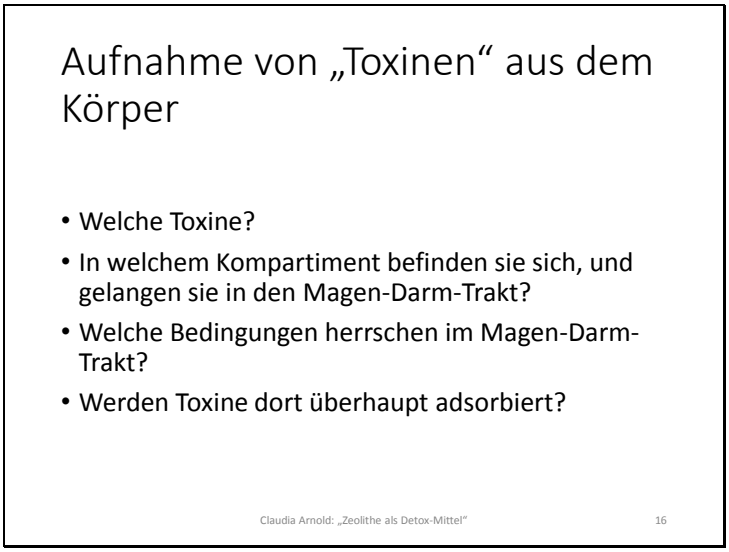
  Bei Tieren – die meisten Untersuchungen sind Fütterungsversuche entweder an Ratten oder an Nutztieren – gibt es widersprüchliche Ergebnisse, sie wechseln je nach Futter, Tierart, Alter etc. Auch hier handelt es sich um eine nicht fundierte Behauptung. Eine schon etwas ältere Übersicht mit Kommentar findet sich auf meinem Blog; es hat sich seitdem nichts wesentliches getan.

- Säurepuffer: „Übersäureung“ ist eine weiterer moderner Gesundheits-Buhmann. Zeolithe sind tatsächlich mild alkalisch, eine Aufschlämmung von Klinoptilolith in Wasser kommt ca. auf pH 8 – 9. Der Gehalt an Base ist typischerweise 2,4 meq/g. Die Magensäure kümmert sich um diese Alkalität, von der dann nichts mehr da ist. Zum Glück ist Klinoptilolith, im Gegensatz etwa zum synthetischen Zeolith A, ausreichend säurestabil, um im Magen kein Aluminium freizusetzen.

- Quelle für Kieselsäure: Und somit auch kein Silizium, denn das Gitter wird nicht angegriffen. Und wenn doch, würde bevorzugt Aluminium herausgelöst.

  Die Bedeutung von Si als Mineralstoff ist bislang noch nicht geklärt. Man weiß, dass der menschliche Körper ca. 1 g Si enthält, hauptsächlich in den Bindegeweben. Quelle sind rohe pflanzliche Lebensmittel, etwa Erdbeeren. Si fällt vermutlich bei der Verarbeitung von Lebensmitteln in unlöslicher, nicht resorbierbarer Form aus. Anwesenheit von Aluminium stört möglicherweise die Aufnahme von Si. Das alles deutet darauf hin, dass Zeolithe nicht gerade die ideale Si-Quelle sind.
- Es bleiben also noch zwei denkbare Wirkmechanismen übrig.

Folie 16



- Erstaunlicherweise scheint sich niemand, der die entgiftende Wirkung von Zeolithen anpreist, darüber im Klaren zu sein, *was* für Gifte da ausgeschieden werden sollen.
- Gifte sind nicht nur im Magen-Darm-Trakt, sondern auch in den Fettgeweben, den Knochen etc. eingelagert.

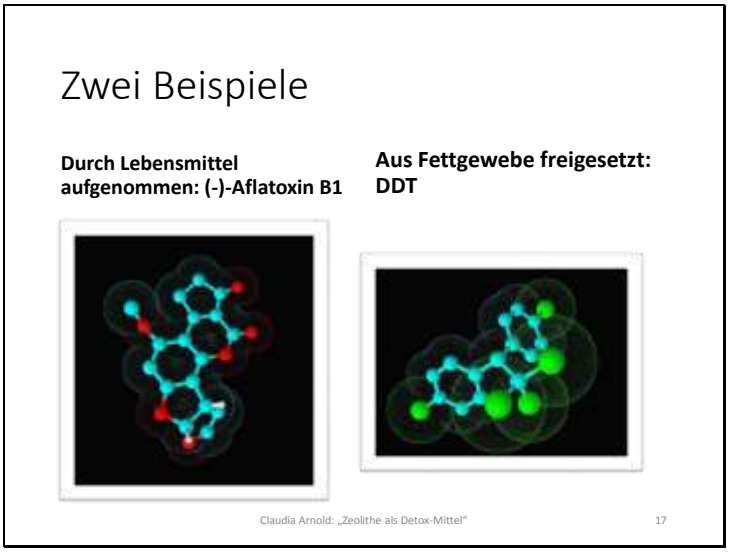
Zu den Bedingungen in Magen und Darm:

- Zeolith, als zu ca. 25 µm vermahlene mineralische Partikel, tritt nicht durch die Darmwand durch. Was immer adsorbiert wird, liegt also in der Flüssigkeit vor, die den Magen-Darm-Trakt füllt.
- Diese Flüssigkeit enthält auch andere Stoffe in großen Mengen, die um die Adsorption konkurrieren oder die Kristallite äußerlich umhüllen können.
    - Im Magen sind v. a. Salzsäure, Mucine (makromolekulare Schleimbildner zum Schutz der Magenwand), Pepsin, Pepsinogen und der Intrinsic Factor, die allesamt ein Molekulargewicht von >> 35.000 haben und somit höchstens an der kleinen äußeren Oberfläche adsorbiert werden können.
    - Weiterhin frei lösliche Bestandteile der Nahrung: Salz, niedermolekulare Zucker.
    - Im Darm findet man verschiedene Enzyme (ebenfalls mit hohem Molekulargewicht) sowie die von ihnen freigesetzten Einfachzucker, Fettsäuren und Aminosäuren.
    - Außerdem sekundäre Pflanzenstoffe, Vitamine etc.
    - Ionen, hauptsächlich Natrium, aber auch Mg, Ca und andere.
    - Beim Menschen kein Ammoniak! (Wiederkäuer haben ureaseproduzierende Bakterien im Pansen.)

    - **Was sind die Toxine??**

Quelle: Doccheck Flexicon

Folie 17



Ein Beispiel für zwei Gifte, von denen die Rede sein könnte:

- Ein Aflatoxin, etwa aus schimmeligen Nahrungsmitteln. Im Tierfutterbereich spielt die Aflatoxinbelastung eine recht große Rolle, weswegen die Aufnahme von (-)-Aflatoxin-B1 auf Klinoptilolith gut untersucht ist. Dieses Molekül befindet sich bei Aufnahme tatsächlich zunächst im Magen-Darm-Trakt.
- DDT, welches bei Exposition im Fettgewebe gespeichert wird. Es kann über verschiedene Wege aufgenommen werden, auch respiratorisch oder durch die Haut. Kleine Anteile könnten über die Galle wieder in den Darm gelangen, das sind meist Metaboliten (etwa DDD, Dichlorodiphenyl-dichlorethan)
- Könnten diese Stoffe auf Klinoptilolith adsorbiert werden?
- Bei dem Aflatoxin wurde das empirisch getestet, die Antwort ist: Nicht sonderlich gut, nur in geringen Mengen. Nicht genug, um bei der zulässigen Futtermittelbeigabe typische Aflatoxingehalte zu neutralisieren. Man nimmt dort Montmorillonit, der besser geeignet ist.
- Dies wundert nicht, denn Aflatoxin ist ein so großes Molekül, dass es dem Größenausschluss des Porensystems unterliegt.

Literatur: Harvey RB, Kubena LF, Phillips TD. Evaluation of aluminosilicate compounds to reduce aflatoxin residues and toxicity to poultry and livestock: a review report. Sci Total Env [Internet]. 1993;Suppl Pt 2:1453–7.

Folie 18

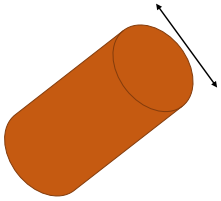
Kinetischer Durchmesser

- $D_{kin, Aflatoxin}$: ca. 8,1 Å
- $D_{kin, DDT}$: ca. 11 Å
- $D_{kin, Glucose}$: ca. 6,6 Å

Klinoptilolith:

- Max. Kugeldurchmesser zum Eindringen: 5,97 Å
- Max. Kugeldurchmesser zur Diffusion: 3,67 Å → NH_3, CO_2

Kinetischer Durchmesser:

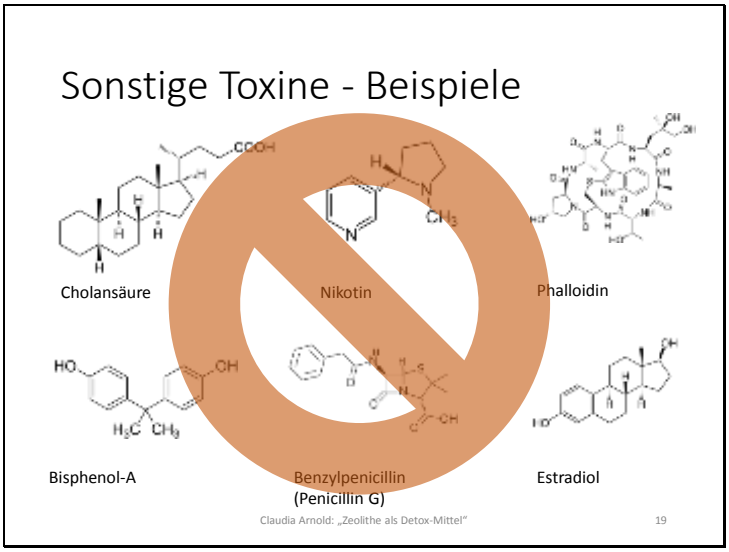


Claudia Arnold: „Zeolithe als Detox-Mittel“ 18

- Beide Beispielmoleküle sind viel zu groß für das Porensystem und adsorbieren nicht, bzw. nur oberflächlich.
- DDT ist zudem ausgesprochen lipophil und hätte nur eine geringe Adsorptionsenthalpie.
- Selbst Glucose (Traubenzucker) hat noch zu große Moleküle.

Kinetische Durchmesser wurden mit ChemSketch abgeschätzt bzw. stammen aus dem CRC Handbook of Chemistry and Physics, die kristallographischen Daten aus der „Database of Zeolite Structures“ der IZA, die die ETH Zürich hostet.

Folie 19



- Cholansäure, Stammverbindung der Gallensäuren, Bestandteile der Galle und Vorstufe für die Cholesterine. Wem Haferkleie zu Mainstream ist, der kann mit Klinoptilolith eher noch weniger ausrichten.
- Nikotin kommt nicht primär im Magen-Darm-Trakt an, es sei denn, man schluckt den Kautabak.
- Phalloidin, einer der Wirkstoffe des Grünen Knollenblätterpilzes.
- Bisphenol-A, ein endokriner Disruptor.
- Penicillin G aus der Putenmast.
- Estradiol aus der Antibabypille, in Oberflächengewässern.

- Keiner dieser Stoffe ist auf Klinoptilolith in nennenswertem Umfang adsorbierbar. Alle unterliegen dem Größenausschluss.
- Diejenigen Moleküle, die klein und polar genug sind, wie etwa Methanol, sind von ihrer Pharmakokinetik her zu schnell bei akuten Vergiftungen, und Formaldehyd wird hauptsächlich eingeatmet.

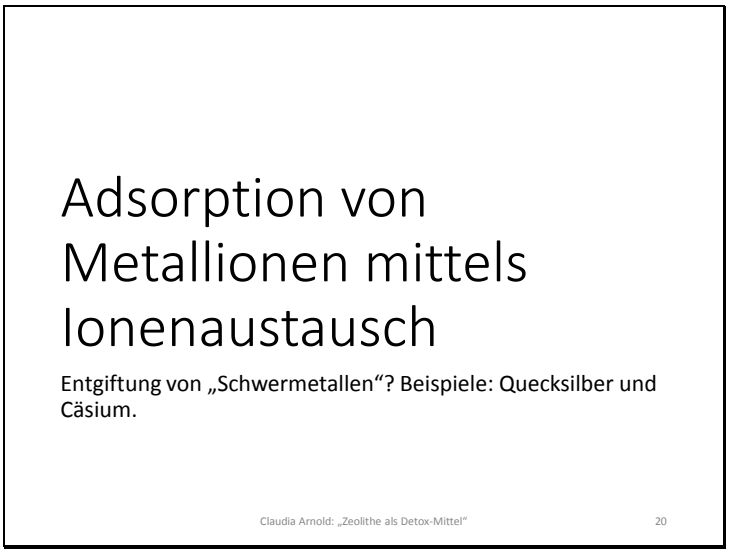
- Ethanol und Acetaldehyd: Theoretisch sind Alkohol und sein Abbauprodukt adsorbierbar, aber die Adsorptionskapazität beträgt höchstens 2 – 3 Gew.%.* 1 Glas Wein entspricht ca. 21 g Ethanol, dazu bräuchte es schon in vitro 715 g Klinoptilolithpulver (ca. 800 ml). In vivo – in echtem Magensaft – gibt es noch störende Einflüsse. Der Rausch bildet sich ohnehin erst nach der Resorption des Ethanols aus dem Verdauungstrakt.
- Als Fazit ist von 3 x einem Esslöffel pro Tag gar nichts zu erhoffen.

- Tatsächlich werden konkrete Stoffe bei der Vermarktung von Megamin u. Ä. auch nie genannt, es wird diffus auf „Toxine aus Umwelt/Nahrungsmitteln/…“ angespielt.

** Meine Abschätzung aus Adsorptionskapazität vergleichbarer synthetischer Zeolithe und der deutlich geringeren inneren Oberfläche von Klinoptilolithiten.*

Penicillin G laut „Evaluierung des Einsatzes von Antibiotika in der Putenmast.“ LANUV Fachbericht 58

Folie 20

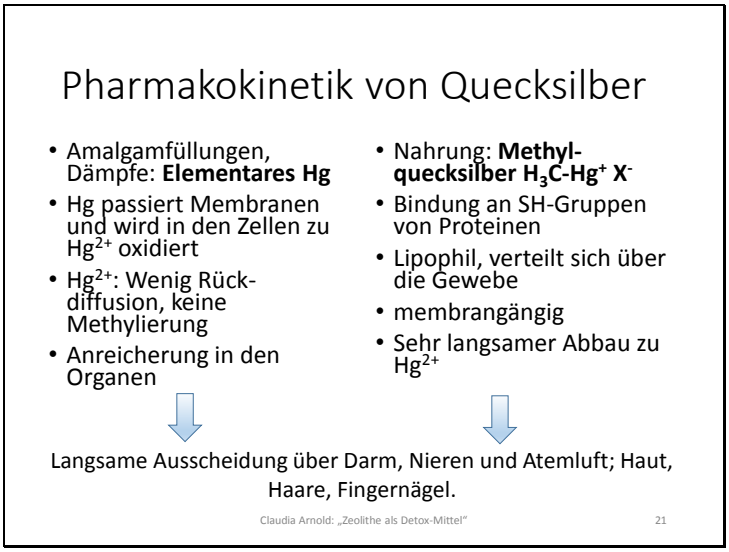


- Wenn die Entfernung von Phalloidin, Nikotin oder meinetwegen Tetrahydrocannabinol oder Diacetylmorphin nicht funktionieren kann, wie sieht es dann aus mit „Schwermetallen“?
- Blei aus alten Wasserrohren, Quecksilber aus Amalgamen, für Minamata-Kranke oder an philippinischen Arbeitern der Goldgewinnung, Cadmimum für die alte japanische Generation, radioaktives Cäsium für die, die bei Harrisburgh zu dicht dabeistanden?
- Was ist bekannt?

Literatur:

- Campbell, L. S., A. Chimedtsogzol, and A. Dyer. "Species sensitivity of zeolite minerals for uptake of mercury solutes."*Mineralogical Magazine* 70.4 (2006): 361-371.

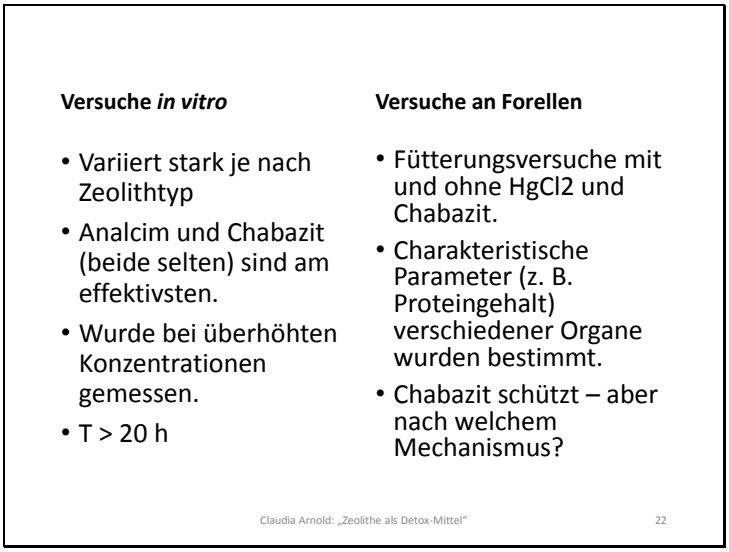
Folie 21



- Quecksilber ist ein relevantes Beispiel, aber auch ein schlechtes, denn die Wege von Hg im Körper von Wirbeltieren sind sehr verwickelt.
- Aufnahme erfolgt als elementares Quecksilber oder als Organoquecksilber, hauptsächlich Methylquecksilber aus Fisch.
- Anreicherung von Hg^{2+} v. a. in Nierenrinde, Leber, Milz, Gehirn, Fötus
- Methylquecksilber ist eine ziemlich stabile Verbindung. Sie verteilt sich überall im Körper, durchdringt die Blut-Hirn-Schranke und die Plazenta und ist zu > 90% an die SH-Gruppen in Proteinen gebunden.
- Bei akuter Quecksilbervergiftung kommt es relativ schnell zum Nierenversagen (neben anderen Schädigungen), es wird parenteral mit verschiedenen Komplexbildnern und Hämodialyse behandelt.
- Nur chronische Quecksilbervergiftungen haben eine Chance, mittels Bindung an Komplexbildner im Magen-Darm-Trakt abgebaut zu werden. Beispiel: DMSA (Dimercaptobernsteinsäure) oder auch Penicillin werden hierfür verwendet.
- Zwar ist Quecksilber und seine Verbindungen größtenteils gebunden, aber zumindest theoretisch gibt es kleine Mengen freier Quecksilber“teilchen“, die an Klinoptilolith gebunden und, um Heilpraktikerjargon zu sprechen, „ausgeleitet“ werden könnten.
- Versuche am Menschen gibt es dazu nicht.

„Zunahme der renalen Quecksilberausscheidung durch DMPS bei chronischer Quecksilber-vergiftung.“ Dissertation von Daniela Adolph, 2007,

Folie 22



- Die Adsorption wurde im Batchversuch gemessen, an $Hg(NO_3)_2$ und an CH_3-Hg-Cl.
- Methylquecksilber wird deutlich besser adsorbiert
- Die Adsorptionswerte sind nicht direkt in Beladung umrechenbar, aber 1 g Zeolith befreit etwa 100 ml einer 1 ppm-Lösung von Methylquecksilberchlorid bis an die Nachweisgrenze der voltammetrischen Bestimmungsmethode. Dies entspricht 0,1 mg/g – sehr geringe Adsorption. Bei höheren Konzentrationen nehmen die Zeolithe mehr auf. Die Mengen aus dem Versuch sind aber um 3 – 4 Größenordungen über den Konzentrationen im Meerwasser (n * 100 pg – n * 1 ng), der Zeolith wird unter realen Bedingungen noch wesentlich weniger aufnehmen.
- Für die Fütterungsversuche mit Fischen wurden die Fische mit Futter mit und ohne “sublethale” Dosen von $HgCl_2$ gefüttert, eine Gruppe erhielt zusätzlich Chabazitpulver.
- Die Tiere wurden nach verschiedenen Zeiträumen – Kurz- und Langzeitversuche – getötet und zerlegt. Parameter wie der Cholesteringehalt der Leber, Glykogengehalt der Muskeln, Proteingehalt im Kiemengewebe etc., welche ein Maß für das ungestörte Funktionieren von Enzymen darstellen, wurden untersucht.
- Fische, die $HgCl_2$ mit Zeolith erhalten hatten, waren weniger geschädigt als solche nur mit $HgCl_2$.
- Ob jedoch der Zeolith tatsächlich das Quecksilber bindet, oder vielleicht nur für eine beschleunigte Darmpassage sorgt, oder nach welchem Mechanismus die Schutzwirkung stattfindet, wurde (noch?) nicht geklärt.

Literatur:

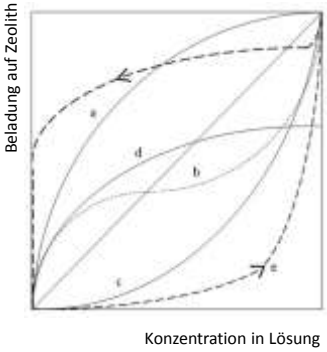
- Campbell, L. S., A. Chimedtsogzol, and A. Dyer. "Species sensitivity of zeolite minerals for uptake of mercury solutes." *Mineralogical Magazine* 70.4 (2006): 361-371.
- Shrivastava, Rakesh. "Remediation of mercury toxicity through chabazite in a fresh water fish: a bio chemical study." (2015).

- „Quecksilber: Das wandlungsfähige Element im biogeochemischen Kreislauf.“

Folie 23

Quecksilber - Schlussfolgerung

- Ein kleiner, im Körper frei vorliegender Teil der Hg-Spezies könnte gebunden werden.
- Chabazit bindet geringe Mengen Hg
- Versuche *in vitro* und *in vivo* an unrealistisch hohen Konzentrationen.

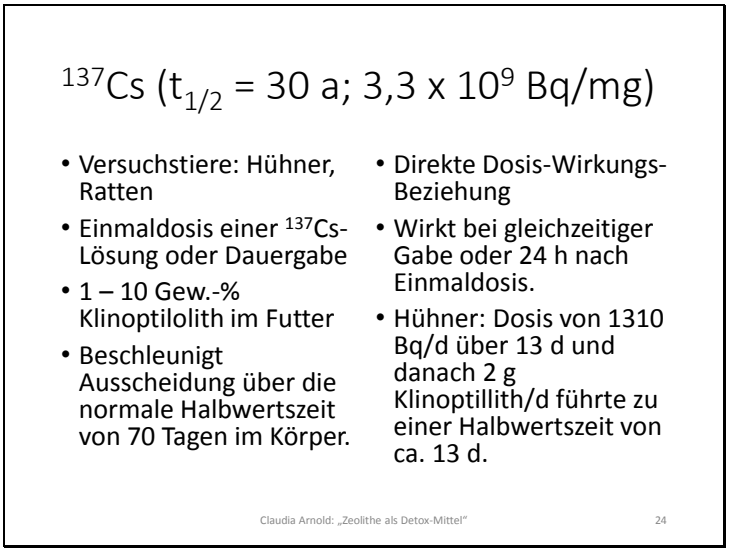


Claudia Arnold: „Zeolithe als Detox-Mittel“ 23

- Die Konzentration beeinflusst die Wirksamkeit des Ionenaustausches und der Adsorption.
- Typische Austauschisothermen:
  - (a) und (d): Ion wird bevorzugt, aber (d) erreicht geringere Austauschgrade.
  - (b): Selektivität ändert sich mit der Konzentration
  - (c): Sehr niedrige Selektivität, das Ion wird auch bei höherer Konzentration nur wenig eingetauscht.
  - (e): Hystereseverhalten, bedingt durch die Anwesenheit von zwei Phasen im Mineral

Literatur: Kini, Gautam Chandrakanth. “Characterization of Synthetic Zeolites Optimized for Heavy Metal Uptake from Wastewater.“ Diss. University of Florida, 2006

Folie 24



- Caesium hat eine ganz andere Pharmakokinetik als Quecksilber, es ist polar und gut wasserlöslich.
- Verteilt sich schnell im Körper, v. a. in Leber und Muskeln.
- „Kreist“ im Organismus, taucht in der Magen-Darm-Flüssigkeit auf und wird gut adsorbiert.
- Daher ist hier ein guter Effekt zu beobachten.

Literatur:

Mitrovic B, Vitorovic G, Vitorovic D, Dakovic A, Stojanovic M. AFCF and clinoptilolite use in reduction of (137)Cs deposition in several days' contaminated broiler chicks. J Env Radioact [Internet]. 2007;95(2-3):171–7.
Mizik P, Hrusovsky J, Tokosova M. [The effect of natural zeolite on the excretion and distribution of radiocesium in rats]. Vet Med [Internet]. 1989;34(8):467–74.

Folie 25

Adsorption von Metallionen - Fazit

- Pauschale Aussagen („Ausleitung von Schwermetallen“) können nicht gemacht werden.
- Abhängig von Element, Oxidationsstufe, Bindungszustand, Tierart, zeitlichem Ablauf und weiteren physiologischen Randbedingungen.
- Keine Versuche am Menschen.

Claudia Arnold: „Zeolithe als Detox-Mittel“ 25

Folie 26

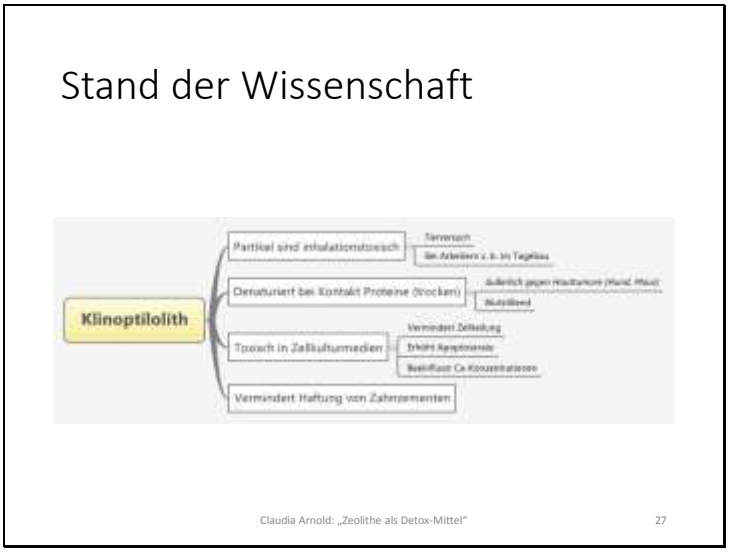
Zeolithe und die Anwendung am Menschen – Ergebnisse der Literatursuche

- PubMed-Recherche: (**"clinoptilolite"[Supplementary Concept] OR "clinoptilolite"[All Fields]) AND "humans"[MeSH Terms]**
- 19 Ergebnisse, nicht alle zutreffend
- Literaturliste

Claudia Arnold: „Zeolithe als Detox-Mittel“ 26

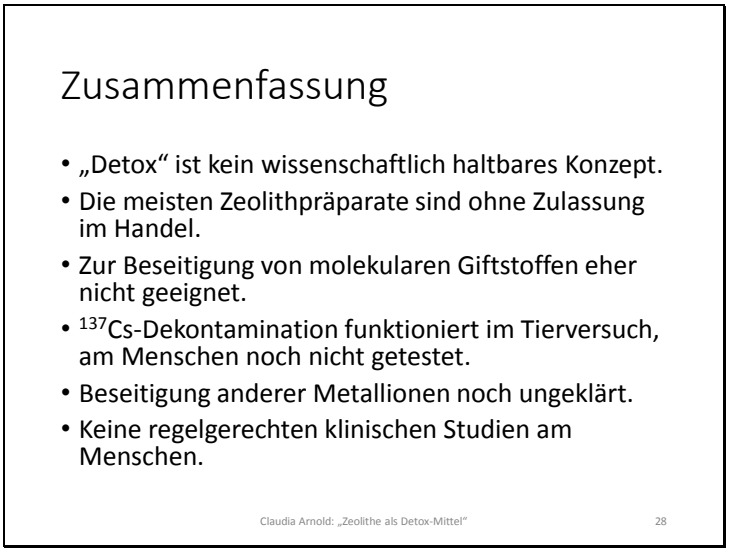
- Die Literaturlage ist ausgesprochen dürftig.
- Es gibt weniger Literaturstellen als Flyer über die gesundheitsfördernde Wirkung von Naturzeolithen.
- Die kommentierte Literaturliste findet sich am Ende des Dokumentes.

Folie 27



- Fernes Ziel der Zellkulturversuche ist die Anwendung von Klinoptilolith in der Krebstherapie
- Hauttumore bei Tieren verkleinern sich bei Auftrag von trockenem Puder, der stark austrocknend wirkt.
- Wo die stärkste Wirkung von Na-Klinoptilolith zum Tragen kommen kann – die Aufnahme von Ca^{2+} – entfaltet das Mineral auch eine Wirkung.
- Die Liste enthält tatsächlich die ganze Literatur zum Zeitpunkt, mehr Schlussfolgerungen lassen sich nicht ziehen.
- Es gibt eine Studie der Megamin GmbH, weder verblindet noch randomisiert, an immundefizienten Patienten, denen man zusätzlich Megamin angeboten hat. Studie ist ihrer Durchführung wegen nicht verwertbar.

Folie 28



Weitere Links

- http://news.doccheck.com/de/newsletter/2138/14323 - Detox mit Zeolithen
- http://www.senseaboutscience.org/pages/debunking-detox.html
- Oh, wie schmutzig ist die moderne Welt! Angst bringt Umsatz. http://www.sauberer-himmel.de/entgiften-mit-zeolith/
- PANACEO: http://basic-detox.de/ Klasse, ein Schauspieler weiß sicher am besten, was für die Gesundheit gut ist!
- Megamin-Erfinder, der "Forscher" Tihomir Lelas, war angeblich "Forschungsleiter" an einem Berliner Institut für Nanotechnologie und Nanomedizin", welches nicht auffindbar ist. http://www.vecernji.hr/lelas-820243.
- Seit August 2014 hat Panaceo eine Zulassung als Medizinprodukt der Klasse IIb (http://ilonadummer.de/zeolith-zur-entgiftung/)

- Vom BfArM: http://www.bfr.bund.de/de/fragen_und_antworten_zu_nahrungsergaenzungsmitteln-10885.html#topic_10893
- Zeolith wird aber beworben wie ein Arzneimittel: http://forum.csn-deutschland.de/viewtopic.php?t=6311
- Selbst die pharmazeutische Zeitung hat es falsch: Klinoptilolith quillt nicht. http://www.pharmazeutische-zeitung.de/index.php?id=42483

  "Manche Hersteller bringen Klinoptilolith als Medizinprodukt auf den Markt und müssen dafür laut Medizinproduktegesetz (MPG) ein Zertifizierungsverfahren durchlaufen. Das MPG schreibt zwar vor, dass die Eignung von Medizinprodukten durch eine Bewertung anhand von klinischen Daten zu belegen ist. Die Definition von klinischen Daten gemäß MPG gestattet aber auch das Einreichen von Literaturdaten und Berichten über klinische Erfahrungen »ähnlicher Medizinprodukte«. Anwendungsbeobachtungen einzelner Ärzte oder Heilpraktiker

sind jedoch keineswegs vergleichbar mit randomisierten klinischen Studien, wie sie in Arzneimittelzulassungsverfahren obligatorisch sind.

Sehr häufig werden Klinoptilolith-Produkte als Lebensmittel beziehungsweise Nahrungsergänzungsmittel in Verkehr gebracht. Das Lebensmittel-, Bedarfsgegenstände- und Futtermittelgesetz verbietet zum Schutz der Verbraucher, dass »einem Lebensmittel der Anschein eines Arzneimittels gegeben wird« und versagt krankheitsbezogene Werbung gegenüber Verbrauchern. Bereits in den Jahren 2001 und 2003 informierte die Arzneimittelkommission der Deutschen Apotheker über ein ähnliches Zeolith-Produkt (Megamin) als nicht zugelassenes und damit nicht verkehrsfähiges Arzneimittel.

Am 14.12.2011 erfasste das Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (BVL) Klinoptilolith unter der Schnellwarnungsnummer 2011/1849 als »nicht zugelassene neuartige Lebensmittelzutat in Nahrungsergänzungsmitteln«. Das BVL und das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM) wollen zur Einstufung von Stoffen, die als Lebensmittel in den Verkehr gebracht werden, eine gemeinsame Expertenkommission einrichten. Bleibt zu hoffen, dass dann auch Klinoptilolith-Produkte hinsichtlich Sicherheit und Verkehrsfähigkeit bewertet werden."

Medizinproduktegesetz(MPG), insbesondere § 19 „Klinische Bewertung, Leistungsbewertung“ und § 3 (25) „Begriffsbestimmung Klinische Daten“: www.gesetze-im-internet.de/mpg/index.html

- FEEDAP-Gutachten über die Sicherheit von Zeolith als Futtermittelzusatz: http://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/523 Hier wurde allerdings synthetischer LTA-4 verwendet, statt Klinoptilolith. Der führt zu erhöhten Aluminiumspiegeln und erniedrigten Ca-Spiegeln im Plasma.
- https://www.psiram.com/ge/index.php/Zeolith: "Quackwatch"-Artikel. Selbst da sind Fehler: Eingenommenes SiO_2 führt nicht zur Silikose, die ist auch als "Staublunge" bekannt (http://flexikon.doccheck.com/de/Silikose).
-

Kommentierte Literaturliste

PubMed (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/): ("clinoptilolite"[Supplementary Concept] OR "clinoptilolite"[All Fields]) AND "humans"[MeSH Terms]

19 Resultate, Literaturliste der relevanten Funde:

Jahr	Stelle	Kommentar
1984	[Possible carcinogenic hazard of zeolite-**clinoptilolite**]. Pylev LN, Krivosheeva LV, Bostashvili RG. Gig Tr Prof Zabol. 1984 Mar;(3):48-51. Russian.	Hinweise auf erhöhtes Auftreten von Mesotheliomen, Peritonealen und Pleura-ständigen Neoplasmen bei Beschäftigten, die mit Klinoptilolithen arbeiten.
2001	J Mol Med (Berl). 2001;78(12):708-20.	Dieses Institut bringt die gesamte Forschung auf dem Gebiet hervor. Diese Stelle behandelt Tierversuche an Hunden und Mäusen, die an verschiedenen Krebstypen leiden. Klinoptilolith

	Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy. Pavelić K[1], Hadzija M, Bedrica L, Pavelić J, Dikić I, Katić M, Kralj M, Bosnar MH, Kapitanović S, Poljak-Blazi M, Krizanac S, Stojković R, Jurin M, Subotić B, Colić M. Author information [1]Ruder Bosković Institute, Division of Molecular Medicine, Zagreb, Croatia. pavelic@rudjer.irb.hr	wurde äußerlich aufgetragen und führte zu einer Verminderung der Tumorgröße und des Wachstums. Über die Vorbehandlung des Klinoptilolithen außer Mahlen, insbesondere über den Entwässerungsgrad, wurde nichts verraten. Toxikologie an Hunden und Mäusen zeigt keine negativen Auswirkungen. "In vitro tissue culture studies showed that finely ground clinoptilolite inhibits protein kinase B (c-Akt), induces expression of p21WAF1/CIP1 and p27KIP1 tumor suppressor proteins, and blocks cell growth in several cancer cell lines."
2003	Anticancer Res. 2003 Mar-Apr;23(2B):1589-95. **Anticancer and antioxidative effects of micronized zeolite clinoptilolite.** Zarkovic N[1], Zarkovic K, Kralj M, Borovic S, Sabolovic S, Blazi MP, Cipak A, Pavelic K.	Fortführung der Versuche von oben, noch im Zellkultur- und Tierversuchsstadium
2003	Int J Toxicol. 2003;22 Suppl 1:37-102. Final report on the safety assessment of aluminum silicate, calcium silicate, magnesium aluminum silicate, magnesium silicate, magnesium trisilicate, sodium magnesium silicate, zirconium silicate, attapulgite, bentonite, Fuller's earth, hectorite, kaolin, lithium magnesium silicate, lithium magnesium sodium silicate, montmorillonite, pyrophyllite, and zeolite. Elmore AR; Cosmetic Ingredient Review Expert Panel.	Für Klinoptilolith keine akute Toxizität, aber im Tierversuch inhalationstoxisch.
2004	Adv Ther. 2004 Mar-Apr;21(2):135-47. Dietary supplementation with the tribomechanically activated zeolite clinoptilolite in immunodeficiency: effects on the immune system. Ivkovic S[1], Deutsch U, Silberbach A, Walraph E, Mannel M. Author information [1]Megamin GmbH, Berlin, Germany	61 immundefiziente Patienten, die schulmedizinisch dafür behandelt wurden. Studie nicht verblindet oder randomisiert, keine Angaben zur Vergleichsgruppe. 6 - 8 Wochen zusätzlich Megamin und Lycopenomin (beides "TMAZ", tribomechanisch aktivierte = sehr fein gemahlene Klinoptilolithe). "Blood count parameters were not relevantly affected in either of the two treatment groups. Megamin administration resulted in significantly increased CD4+, CD19+, and HLA-DR+ lymphocyte counts and a significantly decreased CD56+ cell count. Lycopenomin was associated with an increased CD3+ cell count and a decreased CD56+ lymphocyte count."

		Keine Angabe dazu, wie der Effekt von dem der regulären Behandlung abgegrenzt wurde, wie die Effekte der beiden Präparate auseinandergehalten wurden. Weitere Publikationen von "S. Ivkovic": Häufiger Name, 24 Publikationen auf verschiedensten Medizingebieten, ganz klar nicht die selbe Person, keine weiteren Publikationen mit Zeolithen mehr.
2006	Front Biosci. 2006 May 1;11:1722-32. A clinoptilolite effect on cell media and the consequent effects on tumor cells in vitro. Katic M[1], Bosnjak B, Gall-Troselj K, Dikic I, Pavelic K. Author information [1]Division of Molecular Medicine, Rudjer Boskovic Institute, Bijenicka 54, HR-10000 Zagreb, Croatia. masa.katic@joslin.harvard.edu	Studie an Zellkulturen zeigt verminderte Teilung und erhöhte Apoptoserate, wenn Klinoptilolith im Zellkulturmediumenthalten ist. Man vermutet durch Adsorption bestimmter Proteine und/ oder Beeinflussung der Ca-Spiegel. " Together, data presented here demonstrate that clinoptilolite affects cellular microenvironment through mechanisms that are dependent on adsorptive and ion-exchange characteristics of this material." Das zeigt auch das Problem: Direkter Kontakt zwischen Tumorzelle und Klinoptilolith ist nötig, zumindest in der selben flüssigen Phase.
2006	Rev Med Chir Soc Med Nat Iasi. 2006 Jan-Mar;110(1):236-41. [Natural zeolites with medical applications--preliminary preparation and characterization]. [Article in Romanian] Andronescu E[1], Grigore F, Tardei Ch, Stefan E. Author information [1]Universitatea Politehnică Bucureşti.	Hier versucht jemand die Zeolithe im Hinblick auf medizinische Anwendungen zu charakterisieren, was vorher nicht gemacht wurde.
2010	J Adhes Dent. 2010 Dec;12(6):469-75. doi: 10.3290/j.jad.a17727. Influence of experimental provisional cements containing zeolite, bone hydroxyapatite and linoleic Acid on bond strength of composite to dentin in vitro. Can-Karabulut DC[1], Akıncıoglu A, Ozyegin SL, Karabulut B.	Zeolith (?) als Zusatz in Zahnzement hat einen negativen Effekt auf die Haftung.

Author information

[1]Department of Operation Dentistry, Faculty of Dentistry, Near East University, Mersin, Turkey. cdenizcank@yahoo.com

2013

Letters
Increasing Performance in Children With ADHD By Trapping Lead With a Nano-Zeolite

Mona Delavarian, Ph.D. student, Ali Hassanvand, M.Sc., Shahriar Gharibzadeh, M.D., Ph.D.

Volltext:
http://neuro.psychiatryonline.org/doi/full/10.1176/appi.neuropsych.12010014

To the Editor: Attention deficit hyperactivity disorder (ADHD) is one of the most common neurobehavioral disorders.[1] Children with ADHD are inattentive and/or hyperactive/impulsive in more than one setting, such as at home, school, and work.[2] Some environmental factors, such as maternal smoking during pregnancy, delivery complications, and air pollution increase the rates of ADHD.[1]Among air pollutants, high lead exposure has a significant association with ADHD performance.[3]

Zeolites are mineral substances that have a framework of aluminosilicates. Clinoptilolite is a zeolite consisting of network of pores with a range of 4.6–7.5 Å. Clinoptilolite is used in many experiments for adsorption of heavy metals. A study has demonstrated the use of clinoptilolite as an adsorbent of heavy metals (Pb^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, and Cd^{2+}). In another work, heavy metals were removed by clinoptilolite in multicomponent systems.[4]

On the other hand, clinoptilolite is applied for many in-vitro and in-vivo experiments. In one study, the natural clinoptilolite was used as new adjuvant in anticancer therapy. Also, the Zn^{2+}-exchanged clinoptilolite is used as an active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy.[5]

Based on abovementioned points, we hypothesize that if the clinoptilolite solution is prepared and injected to the blood of children with ADHD, it can trap the lead into its nano-pores. After this process, clinoptilolite can be excreted in the stool. Therefore, the amount of lead in their body will be decreased and lead to reduction of the symptoms and

Abenteuerlich! Durchmesser von Kapillaren geht bis 6 µm herunter, sehr fein vermahlener Klinoptilolith ist deutlich grobteiliger (> 20 µm)

Aus dem

http://flexikon.doccheck.com/de/Bleivergiftung

3.3 Pharmakokinetik [von Blei]

Aufgenommenes Blei gelangt zunächst in das Blut, wo es sich zu 95% an Erythrozyten bzw.Plasmaproteine bindet. Von hier aus verteilt es sich in den verschiedenen Weichgeweben (z.B. Leber,Lunge, Gehirn) und hat dort eine Halbwertzeit von rund 20 Tagen. Das Blei aus den Weichgeweben wird zu einem Teil ausgeschieden, zum anderen Teil als Bleiphosphat in Knochen und Zähneneingelagert. Hier hat Blei eine sehr lange Halbwertzeit, die - abhängig vom Knochenturnover - zwischen 5-20 Jahren liegt. Dadurch kann es auch ohne Bleizufuhr von außen zum Anstieg des Blutbleispiegels kommen, wenn in größerem Umfang Knochensubstanz abgebaut wird, z.B. bei Therapie mit Glukokortikoiden oder Immobilisation.

Blei ist plazentagängig und kann daher von der Mutter auf den Embryo bzw. den Fetus übergehen und ihn schädigen.

	improvement of function. Surely, clinical data can uphold the accuracy of this hypothesis.	