

ВИЗНАЧЕННЯ ПОРУВАТОЇ СТРУКТУРИ СОРБЕНТІВ, ПРИЗНАЧЕНИХ ДЛЯ ЛІКУВАННЯ ТА ПРОФІЛАКТИКИ ТОКСИКОЗІВ ТВАРИН

О. В. Новіцька¹, канд. вет. наук, доцент

К. М. Новіцький², канд. вет. наук, керівник департаменту технологічного супроводу

¹Національний університет біоресурсів і природокористування України
вул. Полковника Потехіна, 16, м. Київ, 03041, Україна

²ТОВ «Анкорес-Україна»,
вул. Васильківська, 30, м. Київ, 03022, Україна

Корм для тварин, як складна суміш окремих інгредієнтів, регулярно піддається забрудненню, що надходить з різних джерел. З метою зменшення впливу токсинів різної етіології на організм тварин на сьогодні широко використовуються адсорбенти органічної та неорганічної природи. Якість сорбції залежить від багатьох факторів, з яких основним є порувата структура сорбенту. Було досліджено три зразки сорбентів: зразок № 1 – сорбент на основі активованого вугілля, зразок № 2 – сорбент на основі діоксиду кремнію, зразок № 3 – сорбент на основі мананових олігосахаридів. Визначено, що сорбент на основі активованого вугілля мав найвищий показник питомої поверхні (679,3 м²/г), а його пори представлені мікро- (58 %) та мезопорами (42 %). Сорбент на основі діоксиду кремнію мав показник питомої поверхні 44 м²/г та розмір його пор коливався у діапазоні мезо- та макропор (47 % та 53 % відповідно). Найгірший показник питомої поверхні мав сорбент на основі мананових олігосахаридів (6,7 м²/г) з найвищим показником макропор (58 %).

Ключові слова: ТОКСИНИ, АДСОРБЕНТИ, АКТИВОВАНЕ ВУГІЛЛЯ, ПОРИ СОРБЕНТУ, ЕФЕКТИВНІСТЬ СОРБЦІЇ.

Корм для тварин, як складна суміш окремих інгредієнтів, регулярно піддається забрудненню, що надходить з різних джерел. Кожне окреме забруднення за відповідної концентрації є причиною самостійного патологічного процесу. Малі ж кількості окремих забруднювачів не несуть загрозу для організму, але сумуються у велику загальну інтоксикацію різної етіології. Виникає, так званий, синдром сумарного токсикозу, перебіг якого буде залежати від індивідуальної чутливості організму та співвідношення токсинів.

Кількісний та якісний склад забруднювачів, що надходить у корм, напряму залежить від кількості складників корму, їх походження, умов зберігання та використання. У кормах виявляють широкий спектр сполук органічного та неорганічного походження, у тому числі пестициди, викиди промисловості, радіонукліди та важки метали. Дослідження Van Barneveld R. J. (1999) показали, що 21 % кормів містить залишки пестицидів, які входять до хлорорганічних, фосфорорганічних та піретроїдних груп. Серед промислових забруднювачів особливе місце займають діоксини та поліхлоровані біфенали, які забруднюють пасовища. Хоча ці речовини є потенційно токсичними для тварин, основна увага зосереджена на контролі залишків їх у кінцевих продуктах тваринництва [1].

Бактеріальне забруднення корму токсигенними видами *Escherichia coli*, *Salmonella spp.*, *Yersinia enterocolitica*, *Campylobacter spp.*, *Clostridium perfringens*, *Clostridium difficile*, *Clostridium cocleatum* призводить до важких інтоксикацій тварин, особливо молодих у критичні періоди [2].

Особливе місце серед природних забруднювачів кормів належить мікотоксинам, які є вторинними метаболітами грибів класу *Deuteromycetes*. Мікотоксини відносяться до кліматично-залежних сполук, а їх утворення є багатофакторним явищем. [3]. Ці метаболіти, як правило, поділяються на ті, що продукуються у зернових культурах до або безпосередньо після збору урожаю (переважно грибів-продуцентів *Fusarium spp.*) або під час зберігання (в основному грибів-продуцентів *Aspergillus spp.* і *Penicillium spp.*). Ситуація з надходженням мікотоксинів ускладнюється тим, що один мікотоксин може продукуватися декількома грибами, а один гриб може синтезувати одночасно кілька токсинів.

Надходячи разом з кормом у шлунково-кишковий тракт, мікотоксини негативно впливають на кишкову синантропну мікрофлору, провокуючи зміни мікробіотичного гомеостазу, сприяють збільшенню аеробних бактерій та посилюють токсичний ефект патогенної мікрофлори [4].

Нормативні акти щодо оцінки токсикологічного забруднення кормів для тварин, сьогодні базуються на виявленні індивідуальних токсинів. Зокрема, корми для тварин контролюються лише за основними шістьма групами мікотоксинів: AFs, OTA, ZEA, FUM, DON, T-2. В той час, як у природі реєструється комбіноване співіснування мікотоксинів, що пояснюється тим, що більшість грибів продукує одночасно декілька токсинів, компоненти корму можуть бути забруднені декількома грибами одночасно та раціон вміщує декілька джерел зерна. Так, було показано, що 48 % із 7049 проаналізованих зразків кормів, були забруднені двома або більше мікотоксинами [5]. Серед 116 комбінацій мікотоксинів, виявлених у зерні та зернових продуктах, найчастіше виявляли такі: AFs + FUM, DON + ZEA, AFs + OTA і FUM + ZEA. Також слід акцентувати, що мікотоксини DON, FUM, ZEA, AFs є найпоширенішими мікотоксинами у світі, з поширеністю 66, 56, 53 та 22 %, відповідно [6].

Слід зазначити, що багаторазове надходження токсинів у субтоксичних дозах призводить до адитивного, синергетичного або антагоністичного токсичного ефектів [7, 8]. Адитивність розглядають як суму індивідуальних токсичних ефектів. Синергізм спостерігається, коли ефект комбінації мікотоксинів більший, ніж очікувався, у порівнянні з сумою окремих ефектів двох вивчених мікотоксинів. Як окремий випадок синергізму також розглядають ефект потенціювання – коли окремі мікотоксини не викликають токсичного ефекту і лише їх комбінація призводить до значного токсичного ефекту. Явище, коли токсичний ефект комбінації мікотоксинів нижчий, ніж очікувався від суми окремих ефектів двох та більше вивчених токсинів розглядають як антагонізм. Так, наприклад, одна з найбільш вивчених комбінацій мікотоксинів DON + NIV, в залежності від концентрації, проявляє різні ефекти від синергічного [9, 10] до антагоністичного [11].

Перебіг загальної інтоксикації ускладнюється стресом, особливо у молодих тварин, та невідповідними умовами утримання. Тому недопущення надходження токсинів різного походження є найоптимальнішим шляхом збереження здоров'я поголів'я. Як альтернативний, більш реальний, засіб зменшення впливу токсинів різної етіології на організм тварин, є використання адсорбентів.

Тому метою наших досліджень було з'ясувати відмінність поруватої структури основних класів сорбентів за якісним та кількісним показником, який визначає ефективність сорбції.

Матеріали і методи. Було досліджено три зразки сорбентів: зразок № 1 – сорбент на основі активованого вугілля, зразок № 2 – сорбент на основі діоксиду кремнію, зразок № 3 – сорбент на основі мананових олігосахаридів.

Дослідження поруватої структури базувалося на вимірюванні ізотерм адсорбції-десорбції азоту за температури рідкого азоту (77 К). Для вимірювання ізотерм адсорбції-десорбції використовували швидкісний газо-адсорбційний аналізатор Autosorb-6 (Quatachrome, USA). Питому поверхню досліджуваних сорбентів розраховували методом БЕТ [12]. Розподіл об'єму пор за розмірами розраховували з адсорбційної гілки ізотерм,

використовуючи метод теорії густини. Загальний об'єм пор перераховували з кількості адсорбованого азоту, використовуючи густину рідкого азоту при 77 К. Об'єми мікропор, мезопор та макропор розраховували з розподілу об'єму пор використовуючі діапазони розмірів: мікропори – менше 2 нм, мезопори – 2-50 нм, макропори – більше 50 нм. Середній розмір пор розраховували, припускаючи модель циліндричних пор за формулою $d=4*V/A$, де V – загальний об'єм пор, A – питома поверхня розрахована методом БЕТ.

Перед вимірюванням ізотерм адсорбції-десорбції видаляли усі можливі адсорбовані речовини шляхом нагрівання у вакуумі (0,1 Па) протягом 20 годин. Згідно з рекомендаціями ЮПАК [13], процедура підготовки сорбентів має забезпечувати очистку поверхні від адсорбованих речовин при збереженні структури сорбенту. Тому, для підготовки зразків були вибрані такі температури: 180 °С – для сорбентів № 1 та № 2, 110 °С – для сорбенту № 3.

Результати й обговорення. Згідно з результатами, ізотерми адсорбції-десорбції азоту у лінійній та логарифмічній шкалі адсорбція азоту сорбентом № 1 на основі активованого вугілля різко зростала при низьких відносних тисках, що є результатом заповнення мікропор з підвищеним адсорбційним потенціалом. Підвищення адсорбції азоту при середніх та високих відносних тисках свідчить про багат шарову адсорбцію та капілярну конденсацію, яка відбувається у мезо- та макропорах.

Адсорбція азоту сорбентом №2 на основі діоксиду кремнію мала поступове зростання при малих та середніх відносних тисках, що вказує на значне накладення процесів утворення моношару та багат шарову адсорбцію, яка не має обмежень при високих тисках. Така форма ізотерми є характерною для непоруватих та макропоруватих адсорбентів.

Адсорбція азоту сорбентом №3 на основі мананових олігосахаридів дуже мала, що свідчить про непоруватий характер цього сорбенту.

Аналіз розподілу об'єму пор за розмірами, розрахований методом функціоналу густини, показує, що порувата структура сорбенту № 1 представлена мікропорами з розміром менше 1,3 нм та широким розподілом об'єму пор у діапазоні 3-20 нм з максимумом 4,7 нм, найімовірніше ці пори були успадковані від вуглецевої сировини, використаної для одержання активованого вугілля.

Порувата структура сорбенту № 2 представлена порами з розміром більше 6 нм. Спостерігається загальна тенденція нерівномірного зростання об'єму пор при збільшенні розміру пор з максимумами при 16, 28 та 63 нм.

Розподіл об'єму пор за розмірами сорбенту № 3 (на основі мананових олігосахаридів) є невиразним порівняно з іншими сорбентами. Це свідчить про непоруватий характер сорбенту. На розподілі об'єму пор за розмірами сорбенту спостерігаються два максимуми при 34 та 74 нм, проте висота цих піків дуже мала порівняно з розподілом об'єму пор в інших сорбентах.

Параметри поруватої структури досліджених сорбентів представлені у таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри поруватої структури сорбентів на основі активованого вугілля, діоксиду кремнію та мананових олігосахаридів

Параметри	сорбент № 1	сорбент № 2	сорбент № 3
Питома поверхня, м ² /г	679,3	44,4	6,7
Загальний об'єм пор, см ³ /г	0,39	0,41	0,018
Об'єм мікропор, см ³ /г	0,226 (58%)	0 (0%)	0 (0%)
Об'єм мезопор, см ³ /г	0,161 (42%)	0,194 (47%)	0,008 (42%)
Об'єм макропор, см ³ /г	0 (0%)	0,218 (53%)	0,01 (58%)
Середній розмір пор, нм	2,3	37,1	10,8

Якщо припустити, що адсорбція органічних молекул відбувається тільки за рахунок неспецифічної ван-дер-ваальсівської взаємодії, то найважливішим чинником є питома

поверхня доступних пор. Тоді, для моделювання адсорбції органічних сполук корисним є величина питомої поверхні для пор з розміром рівним або більшим ніж розмір молекули адсорбату. Таку величину питомої поверхні можна розрахувати з розподілу питомої поверхні за розмірами. Аналізуючи величини питомої поверхні пор з розміром більше ніж мінімальний для досліджених сорбентів, що наведені у таблиці 2, видно, що сорбент № 1 є найбільш сприятливим для поглинання молекул з розміром менше 4 нм. При сорбції великих молекул (більше 5 нм) слід очікувати більшу сорбційну ємність сорбенту № 2. Сорбент № 3 має на порядок меншу питому поверхню порівняно з іншими сорбентами.

Таблиця 2

Залежність питомої поверхні досліджуваних сорбентів з розміром пор більше мінімальної від розміру пор

Мінімальний розмір пор, нм	Питома поверхня, м ² /г		
	сорбент № 1	сорбент № 2	сорбент № 3
1,4	164	44	2,1
2	85	44	2,1
3	68	44	2,1
4	50	44	2,1
5	32	44	2
6	24	43,5	1,7
7	18	41	1,5
8	14	39	1,4
9	11,5	37	1,2
10	9,4	35	1,1

ВИСНОВКИ

1. Під час оцінки токсичного впливу сполук різної етіології, слід враховувати сумарні ефекти токсинів, що можуть проявлятися у формі адитивного, синергетичного або антагоністичного токсичного ефекту.

2. Застосування адсорбентів для зменшення впливу на організм тварин токсинів різної етіології є найбільш поширеним засобом профілактики та лікування.

3. Ефективність сорбції сорбентами органічного та неорганічного походження залежить від їх поруватої структури.

4. Визначено, що сорбент на основі активованого вугілля мав найвищий показник питомої поверхні (679,3 м²/г), а його пори представлені мікро- (58 %) та мезопорами (42 %). Сорбент на основі діоксиду кремнію мав показник питомої поверхні 44 м²/г та розмір його пор коливався у діапазоні мезо- та макропор (47 % та 53 %, відповідно). Найгірший показник питомої поверхні мав сорбент на основі мананових олігосахаридів (6,7 м²/г) з найвищим показником макропор (58 %).

Перспективи досліджень. Органічні сорбенти, на противагу мінеральним, за рахунок іншої структури та розподілу діаметру пор, володіють значно кращими сорбційними властивостями щодо токсинів, зокрема дейтероміцетів. У вугільних сорбентів добре розвинена система мезопор, яка відіграє значно більшу роль при сорбції. Подальше вивчення факторів, що впливають на ефективність сорбції значно розширить можливості практичного застосування органічних сорбентів.

DETERMINATION OF THE LABOR STRUCTURE OF SORBENTS INTENDED FOR TREATMENT AND PREVENTION OF TOXICOSIS OF ANIMALS

O. V. Novitska¹, K. M. Novitsky²

¹National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine
16, Polkovnika Potehina str., Kyiv, 03041, Ukraine

²LLC "Ancores-Ukraine"
30, Vasylykivska str., Kyiv, 03022, Ukraine

S U M M A R Y

Animal feed, as a complex mixture of individual ingredients, is regularly subjected to contamination coming from different sources. In order to reduce the influence of various etiology toxins on the organism of animals, today adsorbents of various nature are widely used. The quality of the sorption depends on many factors, the main of which is the porous structure of the sorbent. Three samples of sorbents were investigated: sample No 1 - sorbent on the basis of activated carbon, sample No 2 - silicon dioxide sorbent, sample No 3 - sorbent based on mannan oligosaccharides. It was determined that the activated charcoal sorbent had the highest index of a specific surface ($679.3 \text{ m}^2 / \text{g}$), and its pores were represented by micro (58 %) and mesoporous (42 %). The silicon-based sorbent had a specific surface area of $44 \text{ m}^2 / \text{g}$ and its pore size fluctuated within the meso- and macropor range (47 % and 53 % respectively). The worst indicator of the surface area was sorbent based on mannan oligosaccharides ($6.7 \text{ m}^2 / \text{g}$) with the highest macropor score (58 %).

Keywords: TOXINS, ADSORBENTS, ACTIVATED CARBON, SORBENT PORES, SORPTION EFFICIENCY.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ СОРБЕНТОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ И ПРОФИЛАКТИКИ ТОКСИКОЗОВ ЖИВОТНЫХ

O. V. Новицкая¹, К. М. Новицкий²

¹Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины
ул. Полковника Потехина, 16, г. Киев, 03041, Украина

²ООО «Анкорес-Украина»
ул. Васильковская, 30, г. Киев, 03022, Украина

А Н Н О Т А Ц И Я

Корм для животных, как сложная смесь отдельных ингредиентов, регулярно подвергается загрязнению, поступающему из разных источников. С целью уменьшения влияния токсинов разной этиологии на организм животных сегодня широко используются адсорбенты различной природы. Качество сорбции зависит от многих факторов, из которых основным является пористая структура сорбента. Было исследовано три образца сорбентов: образец № 1 - сорбент на основе активированного угля, образец № 2 - сорбент на основе диоксида кремния, образец № 3 - сорбент на основе манановых олигосахаридов. Определено, что сорбент на основе активированного угля имел самый высокий показатель удельной поверхности ($679,3 \text{ м}^2/\text{г}$), а его поры представлены микро (58 %) и мезопорами (42 %). Сорбент на основе диоксида кремния имел показатель удельной поверхности $44 \text{ м}^2/\text{г}$ и размер его пор колебался в диапазоне мезо- и макропор (47 % и 53 % соответственно). Худший показатель

удельной поверхности имел сорбент на основе манановых олигосахаридов (6,7 м²/г) с самым высоким показателем макропор (58%).

Ключевые слова: ТОКСИНЫ, АДСОРБЕНТЫ, АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ, ПОРЫ СОРБЕНТА, ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Van Barneveld R. J.* Physical and chemical contaminants in grains used in livestock feed. // Australian Journal of Agricultural Research. – 1999. – 50. – P. 807–823.
2. *D'Mello J. P. F.* Contaminants and toxins in animal feeds // <http://www.fao.org/docrep/ARTICLE/AGRIPPA/X9500E04.HTM>
3. *Milani J. M.* Ecological conditions affecting mycotoxin production in cereals: A review. // Vet. Med. Czech Repub. – 2013. – 58. – P. 405–411.
4. *Grenier B., Applegate T. J.* // Modulation of intestinal functions following mycotoxin ingestion: Meta-analysis of published experiments in animals. // Toxins. – 2013. – 5. – P. 396–430. [PubMed]
5. *Rodrigues I., Naehrer K.* A three-year survey on the worldwide occurrence of mycotoxins in feedstuffs and feed. // Toxins. – 2012. – 4. – P. 663–675. [PubMed]
6. Natural Co-Occurrence of Mycotoxins in Foods and Feeds and Their in vitro Combined Toxicological Effects // Marie-Caroline Smith, Stéphanie Madec, Emmanuel Coton and Nolwenn Hymery // Toxins. – 2016. – 8. – P. 94; doi:10.3390/toxins8040094
7. *Grenier B., Oswald I.* Mycotoxin co-contamination of food and feed: meta-analysis of publications describing toxicological interactions. // World Mycotoxin J. – 2011. – 4. – P. 285–313.
8. *Speijers G. J. A., Speijers M. H. M.* Combined toxic effects of mycotoxins. // Toxicol. Lett. – 2004. – 153. – P. 91–98. [PubMed]
9. *Alassane-Kpembi I., Puel O., Oswald I. P.* Toxicological interactions between the mycotoxins deoxynivalenol, nivalenol and their acetylated derivatives in intestinal epithelial cells. // Arch. Toxicol. - 2015. – 89. – P. 1337–1346. [PubMed]
10. New insights into mycotoxin mixtures: The toxicity of low doses of Type B trichothecenes on intestinal epithelial cells is synergistic / Alassane-Kpembi I., Kolf-Clauw M., Gauthier T. et al. // Toxicol. Appl. Pharmacol. – 2013. – 272. – P. 191–198. [PubMed].
11. *Wan L. Y. M., Turner P. C., El-Nezami H.* Individual and combined cytotoxic effects of Fusarium toxins (deoxynivalenol, nivalenol, zearalenone and fumonisins B1) on swine jejunal epithelial cells. // Food Chem. Toxicol. – 2013. – 57. – P. 276–283. [PubMed]
12. *Brunauer S., Emmett P. H., Teller E.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // J. Am. Chem. Soc. 60 (1938). – P. 309–319.
13. Physisorption of Gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // Pure Appl. Chem., – 87 (2015). – P. 1051–1069.

Рецензент – О. М. Васянович, к. с.-г. н., с. н. с., ИВМ НААН.