

ПОРІВНЯЛЬНІ АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЕВИХ СОРБЕНТІВ

Савченко Д.С., Чекман І.С.

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ, Україна

Ключові слова: ентеросорбенти, адсорбція, вуглецеві сорбенти, вуглецеві сорбенти з нанопорами

Вступ: Серед методів лікування інтоксикації, одного із найбільш розповсюджених у клінічній практиці синдромів, є ентеросорбція [10]. Простота й дешевизна, а також відсутність протипоказань і ускладнень дозволяють застосовувати даний метод без побоювань за можливі наслідки [1]. Ентеросорбція застосовується в медицині для лікування гострих і хронічних захворювань, що супроводжуються токсикозами, порушеннями травлення, метаболізму ліпідів, жовчних кислот та інших видів обміну [11, 13, 16]. З кожним роком показання для ентеросорбції розширюються, ентральне використання сорбентів дозволяє знизити дози засобів медикаментозної терапії, зокрема протимікробних, гормональних та протиалергічних препаратів [2].

Основу даного методу детоксикації становить застосування ентеросорбентів – лікарських препаратів різної структури, що зв'язують екзогенні та ендогенні речовини у шлунково-кишковому тракті [8]. Механізми лікувальної дії ентеросорбції головним чином залежать від природи сорбатів (токсинів і ксенобіотиків), виду сорбентів і шляхів надходження отрути в організм. Токсинами є неоднорідні за структурою неорганічні й органічні речовини рослинного і тваринного походження, продукти життєдіяльності бактерій. У кожному випадку є певна тропність токсичних речовин до окремих видів сорбентів [4]. Сорбент має здатність взаємодіяти й зв'язуватися із сорбатом шляхом адсорбції, абсорбції, іонообміну й комплексоутворення. В залежності від способу зв'язування сорбату, сорбенти поділяються на: абсорбенти, адсорбенти, іонообмінні матеріали, комплексоутворюючі реагенти та комбіновані системи [7].

Серед ентеросорбентів найбільш часто застосовують адсорбенти, які відрізняються від інших груп високою ефективністю, значною питомою поверхнею та можливістю зв'язувати значну кількість речовин. Адсорбенти затримують адсорбовані речовини силами фізичної або хімічної взаємодії [10].

В медичній практиці застосовують адсорбенти наступних хімічних груп: вуглецеві сорбенти (похідні карбону); сорбенти на основі силікоксанового зв'язку (похідні діоксиду кремнію); похідні оксиду алюмінію (алюмоксилати) та сорбенти на основі природних полімерів (хітозан, пектин, поліфепан, альгісорб тощо) [5].

Одними з перших в медичну практику були введені вуглецеві сорбенти. До даної групи адсорбентів належить безліч різноманітних по своїх властивостях матеріалів. Вони сильно різняться по способах одержання, формі гранул, величині й хімічній природі поверхні [11, 18]. Основною властивістю вуглецевих ентеросорбентів є наявність розвиненої внутрішньої пористості. Внаслідок

відмінностей у розмірах часток, похідні карбону мають досить різну питому поверхню й кінетику сорбції [19].

На сьогодні у світі ведуться дискусії, щодо можливості застосування вуглецевих сорбентів, отриманих шляхом нанотехнологій [3, 12, 17]. Нові вуглецеві сорбенти мають більш однорідну структуру, володіють багатьма унікальними електронними, механічними і хімічними властивостями, мають значну питому поверхню, є дуже міцними і широко застосовуються при створенні новітніх матеріалів для водних фільтрів, будівництва, металургії та радіоелектронної промисловості [14, 20]. Досліджується можливість потенційного використання пористих вуглецевих композитів, фулеренів і вуглецевих нанотрубок в якості сорбентів для концентрування металоорганічних сполук свинцю, ртуті і олова в хімічній промисловості [17].

Даних, щодо можливості використання вуглецевих сорбентів з нанопорами в якості ентеросорбентів в літературі не знайдено.

Мета роботи: порівняльне вивчення адсорбційної активності вуглецевих сорбентів з нанопорами (СК-6, СК-10), активованого вугілля, СУГС і сорбексу в однакових умовах, та виявлення серед них найбільш перспективної сполуки для проведення подальших доклінічних досліджень.

Матеріали і методи.

Досліджувані речовини відносяться до класу вуглецевих ентеросорбентів (табл. 1).

Активоване вугілля. Препарат отримують з сировини органічного походження (кістки тварин, кам'яне й буре вугілля, шкарлупа різних горіхів, нафта, торф, цукор, деревина, розмелена зола та ін.) шляхом піролізу (карбонізації вихідної сировини) та наступного активування, під час якого в структурі вуглецевого матеріалу створюється велика кількість нових пор. У якості активуючих агентів використовують кисень, вуглекислий газ, водяну пару та інші. На адсорбційні властивості вуглецевих матеріалів впливають такі фактори як дисперсність часток, величина питомої поверхні, форма й розподіл пор по радіусах, ступінь покриття поверхні киснем та хімічний стан поверхневого кисню. На процес фізичної адсорбції значно впливає хемосорбція кисню на неполярній вуглецевій поверхні, в результаті чого утворюються полярні поверхневі кисневі комплекси, збільшується сорбція полярних сполук з розчинів та забезпечуються іонообмінні властивості [8]. Активоване вугілля має не значну спорідненість до молекул води і саме тому з водної фази вугіллям краще сорбуються більш гідрофобні молекули, алифатичні сполуки з довгим вуглецевим

Досліджувані речовини

Субстанція	Препарат	Виробник	Зовнішній вигляд
Активоване вугілля	“Активоване вугілля”	ТОВ “Фарм-Холдінг”, м.Київ, Україна	Порошок чорного кольору без запаху та смаку
	“Сорбекс”	Український консорціум “Екосорб”, м.Київ, Україна	Гранули чорного кольору
	СУГС	НПП “Биотех-М”, Російська Федерація	Гранули чорного кольору
СК-6, СК-10	Пористі вуглецеві нанокompозити отримані в спільній науковій лабораторії “Електронно-променевої нанотехнології неорганічних матеріалів для медицини”		

ланцюгом та речовини, в структурі яких атоми водню замінені на аліфатичні, гетероциклічні і ароматичні групи.

Сорбекс відноситься до гранульованих вуглецевих ентеросорбентів з розвинутою внутрішньою пористістю, що забезпечує високі показники кінетики сорбції, зокрема речовин з значною молекулярною масою.

СУГС (сферичний вугільний гемосорбент) гранульований вуглецевий неспецифічний гемосорбент, що застосовується в колонках для гемодіалізу.

СК-6, СК-10 пористі вуглецеві нанокompозити отримані в спільній науковій лабораторії “Електронно-променевої нанотехнології неорганічних матеріалів для медицини” Інституту електрозварювання і Національного медичного університету ім. О.О. Богомольця за допомогою електронно-променевої нанотехнології.

Величину адсорбції вимірювали у стандартних умовах згідно до вимог АНД та ДФУ лише в одній обраній концентрації маркерної речовини [5, 15]. При отриманні високих показників сорбції, що свідчило про майже 100-процентне вилучення маркера з контактного розчину та об’єктивно не відображало сорбційну здатність досліджуваної речовини, експеримент проводили додатково для двох вихідних концентрацій маркера, співвідношення яких становило 1:2 чи 1:10. Усі вимірювання проводили в двох паралелях, одночасно для всіх сорбентів, з дотриманням однакових умов експерименту, що підвищує достовірність отриманих результатів та суттєво впливає на проведення порівняльного аналізу.

В якості сорбатів (маркерів адсорбції) використовувались речовини різної молекулярної маси та іоногенності, що імітують фактори інтоксикації (табл. 2).

Для проведення адсорбції у пробірці з наважками сорбентів по 40 мг додавали по 4-5 мл розчину маркерної речовини і помірно перемішували на апараті для збовтування протягом 45 хв. Потім пробірці центрифугували

при 2800 об/хв протягом 20 хв, у залишковій рідині визначали рівноважну концентрацію сорбату.

Вимірювання питомої поверхні досліджуваних речовин динамічний метод теплової десорбції. Для визначення концентрації використовували різні спектрофотометричні методики. Величину адсорбції (Г, мг/г) розраховували як відношення різниці між вихідною і рівноважною кількостями речовини у пробі до маси наважки сорбенту.

Питому поверхню сорбентів визначали в Інституті хімії поверхні НАН України імені О.О.Чуйка. Для визначення питомої поверхні твердих тіл використовували динамічний метод теплової десорбції [9].

Результати та обговорення.

У таблиці 3 представлені результати вимірювань, при яких середовище 12-палої кишки моделювали 0,9% розчином NaCl, до якого додавали гідрокарбонат натрію до рН 7,5. Як препарати порівняння використовували вугільні сорбенти СУГС, активоване вугілля та сорбекс.

Отримані результати сорбції сечовини досліджуваними речовинами свідчать про те, що вугільні сорбенти не вирішують проблеми вилучення сечовини з біологічних рідин. Це можна пояснити відсутністю в будові молекули сечовини об’ємних органічних замісників, які б сприяли їх адсорбції на гідрофобних центрах поверхні вуглів. Проте, з наведених даних видно, що показники адсорбції сечовини сорбексом та СК-6 вищі, ніж у активованого вугілля, СУГС та СК-10.

Особливості молекулярної будови метиленового синього (іонізація з утворенням катіону, наявність гідрофобного фенотіазинового гетероциклу) цілком відповідають виявленим адсорбційним закономірностям. Значною сорбцією барвника різко виділяється активоване вугілля, яке поглинає майже весь сорбат. Порівняння адсорбційної активності щодо метиленового синього слід зазначити,

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики маркерних речовин – сорбатів

Сорбат	Молекулярна маса	Іоногенні властивості
Сечовина	60	Неелектроліт, полярна молекула, дипольний момент $\mu=4,56$ Д
Метиленовий синій	320	Основний барвник, в нейтральному розчині знаходиться у вигляді катіону
Ціанокобаламін	1355	Слабкий електроліт, аніон
Ячний альбумін (овальбумін)	43500–45000	Поліелектроліт, ізоелектрична точка pI=4,71
Сироватковий альбумін людини	69000	Поліелектроліт, pI=4,64

Таблиця 3

Адсорбційна активність досліджуваних вуглецевих сорбентів (мг/г)

Сорбат, вихідна концентрація	Величина адсорбції, мг/г				
	СУГС	Активоване вугілля	Сорбекс	Вуглецеві сорбенти з нанопорами серія СК-6	Вуглецеві сорбенти з нанопорами серія СК-10
	pH7,5	pH7,5	pH7,5	pH7,5	pH7,5
Сечовина, Co=0,01 %	2,6	2,5	4,7	3,1	1,9
Метиленовий синій, Co= 0,1 %	125	168**)	119,8	128,8	99,0
Ціанокобаламін, Co=0,01 %	12,2	17,2	7,5	21,4	15,3
Яєчний альбумін, Co=0,01 %	32,2	30,8	34,6	23,7	22,5
Сироватковий альбумін людський, Co=0,01 %	30	28,1	31,3	21,7	20,2

**) гранична сорбція метиленового синього на вугільних сорбентах сягає 240 мг/г.

що показники сорбції СУГС, сорбекс та СК-6 між собою практично не відрізняються, а показник СК-10 дещо менший.

Ціанокобаламін має не дуже велику молекулярну масу, в його структурі присутні фрагменти, які представлені у складі фізіологічно активних сполук – поліпептидів, нуклеотидів, цукров і саме тому він є маркером, що моделює інтоксикації “середніми молекулами”. За сорбцією ціанокобаламіну найбільшу активність виявив серія вуглецевих сорбентів з нанопорами СК-6, СК-10 та вугілля активоване. Значна адсорбція вуглями ціанокобаламіну є підставою до їх обережного застосування тривалої ентеросорбції, яка може спричинити дефіцит цього вітаміну. Однак не слід забувати і про значну кількість отруйних речовин, які мають розміри подібні до ціанокобаламіну [6].

Білки належать до високомолекулярних амфотерних поліелектролітів. Не високі показники адсорбції білка пористими вуглецевими наноконструкціями можна пояснити тим, що білкові молекули надто великі для проникнення у їхні мікропори, тому їхня значна питома поверхня залишається недоступною для білка, тобто адсорбція має місце

тільки на зовнішній поверхні вуглецевих гранул. Проте у випадку мікро-мезо-макро-пористих вуглецевих адсорбентів (сорбекс) певна кількість білків може адсорбуватися в макропорах.

Результати досліджень по визначенню питомої ваги вуглецевих сорбентів наведені в таблиці 4. Найбільші показники визначені у СУГС, сорбекс та активованого вугілля. Вуглецеві сорбенти з нанопорами, за нашими результатами, мають найменші показники питомої поверхні.

Всі досліджувані сполуки є похідними карбону і процеси сорбції забезпечуються міжмолекулярними силами Ван-дер-Ваальса, тому одним із найважливіших параметрів дослідження і порівняння даних сполук є перерахунок одержаних величин адсорбції з мг/г на одиницю площі (мг/м²). Результати такого перерахунку свідчать про непропорційне багаторазове зростання показника адсорбційної активності для вуглецевих сорбентів з нанопорами та незначною питомою поверхнею (табл.5). Виявлений феномен “інверсії” потребує додаткових структурних досліджень, зокрема, вивчення розмірів пор.

Таблиця 4

Результати визначення питомої поверхні (м²/г)

Сорбент	Величина питомої поверхні (м ² /г)
СУГС	1300
Активоване вугілля	540
Сорбекс	690
Вуглецеві сорбенти з нанопорами серія СК-6	260
Вуглецеві сорбенти з нанопорами серія СК-10	150

Таблиця 5

Адсорбційна активність препаратів, мг/м²

Висновки

1. Отримані дані свідчать про значну сорбційну активність вуглецевих сорбентів по відношенню до низько- і середньмолекулярних сполук і не високу до білків.
2. Досліджувані вуглецеві сорбенти проявляють однонаправлену адсорбційну дію.
3. Серед вуглецевих сорбентів з нанопорами найбільш виражену адсорбційну активність виявлено у зразка серії СК-6.

Рецензент: д.хім.н., професор Н.П.Максютіна

ЛІТЕРАТУРА

1. *Альтернативная медицина: Немедикаментозные методы лечения* / Под ред. Н. А. Белякова. – Архангельск: Сев.-Зап. Кн. Изд-во. – 1994. – 456 с.
2. *Біосорбційні методи і препарати в профілактичній та лікувальній практиці* / Збірник наук, праць 1 науково-практ. конф. 13-14 лютого 1997 р. – Київ, 1997. – 216 с.
3. Гунько В.М., Зарко В.И., Туров В.В. и др. *Закономерности поведения наноматериалов в разных средах, обусловленные строением поверхности и морфологией частиц* / В кн.: *Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур* // под ред А П Шпака и П.П. Горбика. К. – 2007. – Т. 1. – С. 157–226.
4. Геращенко И. И. *Силикс – отечественный сорбент многоцелевого назначения* // *Провизор*. – 2005. – № 9. – С.22–23.
5. Геращенко И.И., Чекман И.С., Гунько В.М. *Силикс vs Энтеросгель: порівняльна характеристика адсорбційних властивостей* // *Вісник фармакології та фармацевції*. – 2008. – №7. – С.31–35.
6. Костюченко А.Л. *Эфферентная терапия* / А.Л. Костюченко // СПб: ООО "Издательство Фолиант". – 2003. – с.9–11
7. *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния* / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наук. Думка – 2003. – 415 с.
8. Николаев В.Г., Михаловский СВ., Турина Н.М. *Современные энтеросорбенты и механизмы их действия* // *Эфферентная терапия*, 2005. – Т.11. – № 4. –С. 3–17.

9. Рамм В.М. *Абсорбция газов* // "Химия". – 1976. – 656 с.
10. *Энтеросорбция* / Под ред. Н. А. Белякова. – Л.: Центр сорбционных технологий. – 1991. – С. 336.
11. *Application of carbon sorbents in the treatment of experimental peritonitis* / Kasymov AKh, Gutnikova AR, Ismailova MG et al. // *Klin Khir*. – 2001. – Vol.1. – P. 43–5.
12. Chawla P, Chawla V, Maheshwari R et al. *Fullerenes: From Carbon to Nanomedicine*. // *Mini Rev Med Chem*. – 2010. Mar 18. [Epub ahead of print]
13. Chernikhova EA, Anikhovskaia IA, Gataullin IuK et al. *Enterosorption as an important method of the alleviation of chronic endotoxin aggression* // *Fiziol Cheloveka*. – 2007. – Vol.33. – P. 135–6.
14. Compton OC, Nguyen ST. *Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials* // *Small*. – 2010. Mar 11. [Epub ahead of print]
15. Gun'ko V.M., Turov V.V., Leboda R. et al. *Adsorption, NMR and thermally stimulated depolarization current methods for comparative analysis of heterogeneous solid and soft materials* // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – P. 3184–3192.
16. Gvozdenko T.A., Ian'kova V.I. *Effect of natural enterosorbents in experimental liver disorders*// *Eksp Klin Farmakol*. – 2003. Vol. 66(4). – P. 60–2.
17. Jensen AW, Wilson SR, Schuster DI. *Biological applications of fullerenes* // *Bioorg Med Chem*. – 1996. – Vol.4. – P. 767–779.
18. Remmert H.P., Olling M., Slob W. et al. *Comparative antidotal efficacy of activated charcoal tablets, capsules and suspension in healthy volunteers* // *Eur. J. Clin. Pharmacol*. –1990. – Vol.39, N5. – P.501–505.
19. Sarnatskaya V.V., Lindup W.E., Walther P. et al. *Albumine, bilirubine and activated carbon: new edges of an old triangle* // *Art. Cells, Blood Substit. and Immobiliz.Biotechnology*. – 2002. – Vol.2. – P.113–127
20. Yang W, Ratinac KR, Ringer SP et al. *Carbon Nanomaterials in Biosensors: Should You Use Nanotubes or Graphene?* // *Angew Chem Int Ed Engl*. – 2010. – Vol. 49(12). – P.2114–2138.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ СОрБЕНТОВ

Савченко Д.С., Чекман И.С.

Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, Киев, Украина

Резюме. Проведено сравнительное изучение адсорбционной активности угольных сорбентов с нанопорами (СК-6, СК-10), активированного угля, СУГС і сорбекса в одинаковых условиях. Полученные результаты свидетельствуют о высокой сорбционной активности угольных сорбентов в отношении низко- и среднемолекулярных соединений и не высокой по отношению к белкам. Исследуемые сорбенты проявляют однонаправленное действие. Среди угольных сорбентов с нанопорами наиболее выраженная сорбционная активность проявляется у образца серии СК-6.

Ключевые слова: энтеросорбенты, адсорбция, угольные сорбенты, угольные сорбенты с нанопорами

COMPARATIVE ADSORPTION PROPERTIES OF CARBON SORBENTS

Savchenko D.S., Chekman I.S.

National O. Bohomolets Medical University, Kiev, Ukraine

Summary. A comparative study of the adsorption activity of carbon sorbents with nanopores (SC-6, SC-10), activated carbon, SUGS and Sorbex was carried out under identical conditions. The results show a high sorption activity of carbon sorbents for low and medium weight compounds and low sorption activity for proteins. The investigated sorbents exhibit unidirectional effect. Samples of SK-6 series have the most expressed sorption activity among the carbon sorbents with nanopores.

Keywords: enterosorbents, adsorption, carbon sorbents, carbon sorbents with nanopores.