

02  
**Сорбенты графенового типа для элиминации микотоксина Т-2**

© А.П. Возняковский,<sup>1</sup> А.П. Карманов,<sup>2</sup> А.Ю. Неверовская,<sup>1</sup> Л.С. Кочева,<sup>2</sup> А.А. Возняковский,<sup>3</sup>  
А.В. Канарский,<sup>4</sup> Э.И. Семенов,<sup>4</sup> С.В. Кидалов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева,  
198035 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт биологии Коми научного центра УрО РАН,  
167982 Сыктывкар, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности,  
420075 Казань, Россия  
e-mail: voznar@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 марта 2024 г.

В окончательной редакции 24 июня 2024 г.

Принято к публикации 27 июня 2024 г.

На примере сорбции микотоксина Т-2 проведено сравнительное исследование сорбентов на основе ряда природных биополимеров и их карбонизированных продуктов — малослойных графенов, полученных в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Выполненные исследования свидетельствуют о том, что эффективность сорбции микотоксина Т-2 малослойными графенами по всем показателям, включая показатель необратимой сорбции, существенно превышает аналогичные характеристики для исходных биополимеров (сульфатный лигнин, микроцеллюлоза, кора сосны, лигнин березы). Проведено исследование адсорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота.

**Ключевые слова:** сорбция микотоксинов, микотоксин Т-2, лигнин, малослойный графен.

DOI: 10.61011/JTF.2024.09.58669.71-24

## Введение

Обеспечение продовольственной безопасности — серьезная проблема, с которой сталкивается мировая экономика. Частной задачей этой глобальной проблемы является исключение потерь сырья биологического происхождения и конечных продуктов его переработки вследствие контаминации микотоксинами [1]. Микотоксины (МКТ) представляют собой вторичные токсические метаболиты микроскопических грибов — микромицетов. Современное интенсивное сельское хозяйство производит миллионы тонн продукции, которые нужно хранить и очищать. Следствием большого объема производства является невозможность на практике исключить попадание МКТ в продукты питания при том, что загрязнение может иметь место на любом этапе уборки и хранения урожая. Так, интоксикация зерновых культур микромицетами, по оценке специалистов FAO при ООН (Food and Agriculture Organization of the United Nations), может достигать до 25% от всего полученного урожая [2]. Для детоксикации продовольствия, пораженного МКТ, используют как методы физического контроля (улучшение условий хранения, водную отмывку, отделение чистого продукта от загрязненного), так и методы внешнего воздействия на загрязненный продукт (термическая обработка, озонирование) [3,4]. Однако с учетом того, что химическая структура большинства молекул МКТ варьируется от простых гетероциклов до более

сложных молекул с 6–8 нерегулярно расположенными гетероциклическими фрагментами [5], МКТ, как и все гетероциклические органические соединения, характеризуются высокой химической стабильностью и термостабильностью. Соответственно, детоксикация урожая растительного происхождения, предназначенного для питания животных, методами термической и/или химической обработки не может обеспечить необходимую степень его очистки от МКТ и, следовательно, не исключает попадания токсинов в организм животных [6]. Таким образом, нельзя также исключить опасность отравления людей МКТ (микотоксикоз) посредством формирования пищевой цепи — передачи токсинов от животных к человеку [7,8].

С учетом того что детоксикацию продуктов практически невозможно полностью устранить, основные усилия многих исследовательских групп сосредоточены на создании энтеросорбентов — сорбентов, связывающих экзо- и эндогенные вещества в желудочно-кишечном тракте животных.

При выборе энтеросорбента для детоксикации кормов приходится учитывать, что расширение масштабов экспорта и импорта продуктов земледелия между странами приводит к повышению возможности одновременной контаминации корма различными микромицетами и МКТ. Кроме того, вследствие глобального изменения климата, штаммы МКТ, которые встречались ранее только в странах с тропически-субтропическим климатом,

регистрируются и в странах с умеренным климатом, в частности, в России [9,10].

Таким образом, современные энтеросорбенты должны отвечать не только основным требованиям, предъявляемым к энтеросорбентам, таким, как нетоксичность, специфичность к сорбции именно токсинов, необратимое связывание токсинов, быстрое выведение их из организма и устойчивость в желудочно-кишечном тракте (ЖКТ), но и быть поливалентным по отношению к ряду наиболее часто встречающихся микротоксинов [11]. И, хотя к настоящему времени разработан целый ряд энтеросорбентов на основе неорганических и синтетических адсорбентов (см., например, [12,13] и ссылки в них), поиск новых исходных материалов в качестве основы энтеросорбентов, а также новых методик формирования энтеросорбентов по-прежнему актуальны.

Большинству требований к современным энтеросорбентам отвечают энтеросорбенты, получаемые на основе широко распространенных природных биополимеров — лигнинов [14–16]. К недостатку энтеросорбентов на основе лигнинов можно отнести их низкую сорбционную способность в изменчивых (по кислотности среды) условиях ЖКТ млекопитающих, о чем свидетельствует невысокий показатель необратимой адсорбции  $Q_s$ . Этот показатель определяется как разность между показателем адсорбции при pH 2 (как в желудке) и pH 8 (как в толстой кишке).

С развитием технологий синтеза высокодисперсных материалов их стали тестировать на пригодность использования в качестве сорбентов [17,18]. В частности, опубликованы работы по исследованию оксида графена (GO) как поливалентного сорбента MKT (anatoxin, zearalenone, deoxynivalenol) [19–21]. Однако производительность методики Хаммерса, которая в подавляющем большинстве случаев используется для синтеза оксида графена, явно недостаточна для перехода от межлабораторных исследований к расширенным практическим работам [22]. К тому же, сама методика синтеза не отвечает современным жестким требованиям по экологической безопасности, так как требует применения агрессивных кислот и активных окислителей.

Нами предложена методика получения малослойного графена (МГ), получаемого карбонизацией биополимеров в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, по своей производительности и экологической безопасности полностью соответствующая требованиям к современным технологиям [23].

В настоящей работе с целью определения перспективности замещения энтеросорбентов на основе природных биополимеров на их карбонизированные аналоги было проведено сравнительное исследование эффективности процессов сорбции MKT T-2 этими двумя типами сорбентов.

## 1. Экспериментальная часть

### 1.1. Прекурсоры

В качестве прекурсоров МГ использовали биополимеры различного происхождения:

1) лигнин технический, сульфатный лигнин АО „Монди СЛПК“; элементный состав: С — 65.9%, Н — 5.8%, О — 26.3%; функциональный состав:  $\text{OCH}_3$  — 11.3%, фенольные группы  $\text{OH}_{\text{ph}}$  — 5.1%, S — 1.5%;  $\text{COOH}$  — 4.3%; обозначение полученного карбонизированного продукта — МГ-1;

2) микрокристаллическая целлюлоза [24]; получена от ООО „Аптучный склад Химфармпродукт“; размер частиц —  $50\ \mu\text{m}$ ; pH 5–7; обозначение полученного карбонизированного продукта — МГ-2;

3) кора сосны; получена из коллекции Дальневосточного НИИ лесного хозяйства (ФГБУ ДальНИИЛХ, г. Хабаровск); обозначение полученного карбонизированного продукта — МГ-3;

4) природный лигнин — диоксанлигнин, выделенный методом Пеппера из древесины березы *Betula verrucosa*; элементный состав: С — 60.7%, Н — 6.8%, О — 34.8%; функциональный состав:  $\text{OH}_{\text{ph}}$  — 4.4%,  $\text{COOH}$  — 4.5%; обозначение полученного карбонизированного продукта — МГ-4.

### 1.2. Получение МГ

Карбонизацию биополимеров проводили в условиях метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС использует внутреннее тепло экзотермической химической реакции между смешанными порошкообразными компонентами.

К преимуществам метода СВС можно отнести:

(1) возможность проведения процесса без использования постоянных внешних источников нагрева, в любой атмосфере или в вакууме, отсутствие существенных энергетических затрат, так как процесс протекает за счет использования внутренней энергии, заключенной в исходных реагентах;

(2) возможность использования простого технологического оборудования;

(3) высокая скорость СВС процесса (на несколько порядков превышает все достигнутое к настоящему времени в аналогичных технологических процессах);

(4) оборудование СВС компактно и не требует больших площадей.

В качестве источника углерода использовались циклические биополимеры — целлюлоза (ЧДА), глюкоза (ЧДА) и лигнин гидролизный. Источник углерода смешивался с окислителем (нитрат аммония, ЧДА) в соотношении 1:1. Исходная смесь загружалась в реактор, где с помощью нагрева до  $300^\circ\text{C}$  запускался СВС процесс. Выход конечного продукта от массы исходного биополимера составлял 25–30%.

Более подробно процесс синтеза описан в [25].

### 1.3. Сорбционный эксперимент

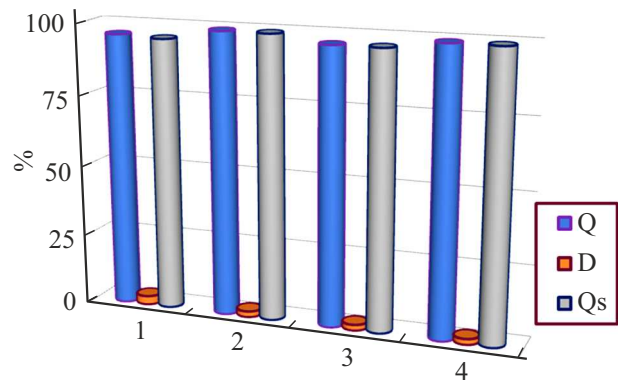
Эксперимент проводился следующим образом. На первом этапе определяли показатель адсорбции МКТ (Q), для чего инкубировали токсин и адсорбент в соотношении 1:1000 в растворе, содержащем 50  $\mu\text{g}$  токсина при pH среды 2 и температуре  $37 \pm 0.2^\circ\text{C}$  (моделирование условий среды *in vitro* желудка). Использовали кристаллический МКТ производства Fermentek ltd. (Израиль). Затем раствор центрифугировали, из жидкой фракции токсин экстрагировали 70% водным раствором метанола. Определение остаточных количеств МКТ T-2 в сухом остатке проводили методом иммуноферментного анализа с использованием набора „RIDASCREEN“ T-2 Toxin. (R-Biopharm). На втором этапе определяли десорбцию МКТ (D), для чего твердую фракцию после центрифугирования инкубировали в растворе при pH 8 (моделирование условий среды *in vitro* в толстой кишке). Затем вновь центрифугировали и определяли содержание токсина в жидкой фракции после его десорбции при pH 8. Величина Q представляет собой среднее значение показателя сорбции, выраженное в процентах от общего количества МКТ, взятого в эксперименте. Количество прочно (необратимо) сорбированного МКТ ( $Q_s, \%$ ) определяли исходя из разности показателя адсорбции Q и десорбции D.

### 1.4. Определение характеристик пористой структуры

Определение характеристик пористой структуры адсорбентов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP 2020 mp (Micromeritics, USA). Образцы адсорбента предварительно дегазировали при  $100^\circ\text{C}$  до остаточного давления  $7 \cdot 10^{-4}$  Pa с выдерживанием при заданных условиях в течение 2 h. Навеска образцов составляла от 20 до 160 mg в зависимости от предполагаемой структуры образца. Далее проводили адсорбцию и десорбцию газа в интервале давлений от 0 до 101.3 kPa. Используя программное обеспечение прибора, по полученным изотермам рассчитывали параметры пористой структуры. Суммарный объем пор  $V_\Sigma$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), ширину и удельную площадь поверхности пор (УПП) ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Ширину микропор вычисляли методом Хорвата–Кавазоз, [nm], объем микропор  $V_{\text{micro}}$ , [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ], рассчитывали по методу Дубинина–Радушкевича, объем мезопор  $V_{\text{meso}}$ , [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ], определяли методом Брокхоффа-де-Бура.

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены показатели адсорбции–десорбции МКТ T-2 в условиях, моделирующих *in vitro* ЖКТ млекопитающих, для образцов МГ.



**Рис. 1.** Сорбционно-десорбционные характеристики образцов МГ, полученных из различных прекурсоров в отношении МКТ T-2: Q — сорбция при pH 2, D — показатель десорбции, Qs — показатель необратимой сорбции.

Как следует из полученных данных, все образцы МГ, полученные из прекурсоров, демонстрируют весьма высокую сорбционную способность в отношении МКТ T-2. Особо можно выделить образцы МГ-2 (FLG\_cel) и МГ-4 (FLG\_IGNat), для которых значения Q и Qs практически равны. Это означает, что потери за счет десорбции МКТ T-2 в условиях, моделирующих толстую кишку ЖКТ, для этих образцов МГ практически не наблюдаются ( $< 0.1\%$ ).

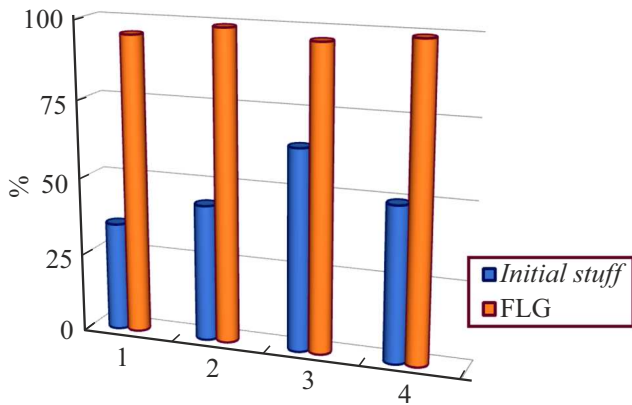
Если рассматривать перспективность использования в качестве прекурсора технического лигнина и коры сосны, то можно отметить, что, несмотря на несколько худшие сорбционные показатели (на 3–4%), с точки зрения практического использования некоторым преимуществом при их выборе являются такие параметры, как сырьевая доступность и возможность улучшения экологической обстановки в местах длительного хранения технического лигнина и коры сосны, представляющих отходы переработки древесной биомассы [26,27].

Поскольку до настоящего времени ведутся работы по поиску природных источников для использования в качестве сорбентов МКТ (см., например, [28] и ссылки в ней), несомненный интерес представляет сопоставление сорбционных свойств исходных биополимеров, используемых в настоящей работе в качестве прекурсоров, и их карбонизированных производных — МГ (рис. 2).

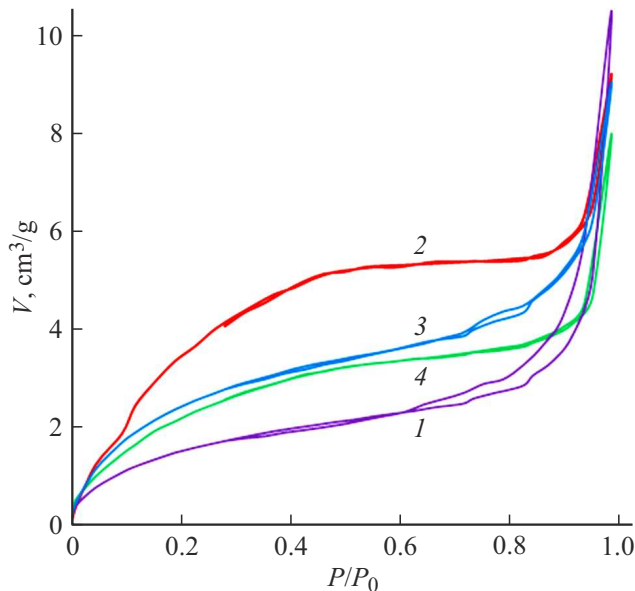
Как можно заключить из данных рис. 2, по сравнению с исходными биополимерами карбонизированные биополимеры — МГ — показывают значительно лучшие сорбционные характеристики по отношению к МКТ T-2.

Для понимания наблюдаемого расхождения в сорбционных свойствах исходных биополимеров и их карбонизированных аналогов мы применили метод низкотемпературной адсорбции азота.

Изотермы адсорбции для образцов биополимеров–прекурсоров 1–4 представлены на рис. 3, а их карбонизированных аналогов — на рис. 4.



**Рис. 2.** Показатели необратимой адсорбции в отношении МКТ Т-2 для образцов исходного сырья (синий) и их карбонизированных производных — МГ (красный). 1 — лигнин технический сульфатный, 2 — микрокристаллическая целлюлоза, 3 — кора сосны, 4 — природный лигнин березы.



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции азота для образцов биополимеров-прекурсоров: 1 — микрокристаллическая целлюлоза, 2 — лигнин березы, 3 — кора сосны, 4 — сульфатный лигнин.

Для интерпретации результатов по сорбции МКТ Т-2 следует рассмотреть особенности изотерм лигнинов (прекурсоров) и синтезированных из них образцов графена. Во-первых, следует отметить, что изотермы для всех образцов лигнина качественно одинаковы. Во-вторых, на основании анализа формы этих изотерм можно утверждать, что их следует отнести к типу IV (а) по классификации ИЮПАК. Характерными особенностями изотермы IV типа является четко выраженная петля гистерезиса, которая обусловлена капиллярной конденсацией, происходящей обычно в мезопорах. Сле-

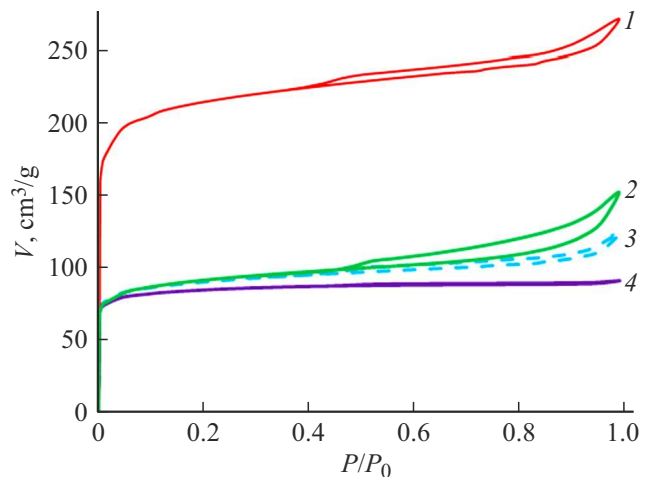
дует отметить, что изотермы IV типа наблюдаются для многих промышленных мезопористых адсорбентов.

Учитывая направление (практически вертикальное) ветвей сорбции и десорбции, петли гистерезиса, представленные на рис. 3, следует отнести к типу H1. Капиллярная конденсация адсорбата происходит в области, начинающейся при высоких значениях показателя давления  $P/P_0 \approx 0.7-0.8$ , что также указывает на развитую мезопористую структуру исследуемых образцов. Некоторые особенности формы и ширины петли гистерезиса для разных образцов лигнинов могут быть связаны с характером распределения мезопор. Как показывает анализ литературных данных, изотермы типа H1 часто наблюдаются для адсорбции, протекающей по хемосорбционному механизму.

Интерпретируя вид полученных изотерм сорбции для карбонизированных продуктов, можно соотнести их с изотермами сорбции типа H4 (рис. 4). Этот тип изотерм свидетельствует о том, что исследуемые углеродные наноматериалы обладают поверхностно-пористой структурой, образованной в основном узкими щелевидными микропорами с шириной 2–3 нм. Полный расчет величин удельной поверхности, суммарного объема пор и парциальных вкладов мезо- и микропор приведен в таблице.

Сопоставляя характеристики поверхностно-пористой структуры образцов МГ с их сорбционными параметрами, можно отметить, что некоторое преимущество по сорбционным характеристикам МГ-2 и МГ-3 можно связать с дополнительным парциальным вкладом мезопор.

Сопоставляя данные по сорбционным характеристикам лигнинов и их карбонизированных аналогов, можно сделать вывод, что существенное преимущество МГ связано с особенностями их морфометрии — наличием поверхностно-пористой структуры, образованной в основном узкими щелевидными микропорами, характерными для частиц МГ, образованных стеклом 2–5 графеновых слоев.



**Рис. 4.** Изотермы адсорбции образцов МГ: 1 — МГ-3, 2 — МГ-2, 3 — МГ-4, 4 — МГ-1.

Характеристики поверхностно-пористой структуры образцов МГ.

Образец	УПП, м <sup>2</sup> /г	V <sub>Σ</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>meso</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>micro</sub> , см <sup>3</sup> /г	Ширина микропор, nm	Ширина пор, nm
МГ-1	261	0.142	0.007	0.123	1.13	2.2
МГ-2	288	0.236	0.109	0.132	1.12	3.3
МГ-3	367	0.421	0.103	0.314	1.14	2.5
МГ-4	283	0.194	0.050	0.119	2.74	2.7

## Выводы

Проведено изучение эффективности сорбции МКТ Т-2 природными биополимерами растительного происхождения и продуктами их карбонизации — МГ, полученными методом СВС. Выполнено исследование адсорбентов методом низкотемпературной адсорбции азота, и установлено, что исходные растительные материалы обладают мезопористой структурой, тогда как графены характеризуются наличием узких щелевидных микропор. Полученные данные свидетельствуют о более высокой сорбционной способности графенов в сравнении с исходными биополимерами, что обусловлено различиями капиллярно-пористой структуры исследуемых сорбционных материалов.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института биологии № 122040600024-5 (химический анализ) и Института геологии № 122040600011-5 (физико-химические методы) ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и при финансовой поддержке государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе (проект FFUG-2024-0019 „Функциональные углеродные наноструктурированные материалы“).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] L. Channaiah, M. Morales. Intern. Food Hygiene, **26** (2), 7 (2015).
- [2] M. Eskola, G. Kos, C.T. Elliott, J. Hajslova, S. Mayar, R. Kraska. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, **60** (16), 2773 (2020). DOI: 10.1080/10408398.2019.1658570
- [3] R. Colović, N. Puvaća, F. Cheli, G. Avantiaggiato, D. Greco, O. Đuragić, J. Kos, L. Pinotti. Toxins, **11**, 617 (2019). DOI: 10.3390/toxins11110617
- [4] S. Ndiaye, M. Zhang, M. Fall, N.M. Ayessou, Z. Qi, P. Li. Toxins, **14**, 729 (2022). DOI: 10.3390/toxins14110729
- [5] P. Bajpai. *Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery* (Elsevier Science Ltd, 1984)
- [6] I.B. Johns, E.A. McElhill, J.O. Smith. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **1** (1), 2 (1962). DOI: 10.1021/i360001a001
- [7] N. Magan, D. Aldred. Intern. J. Food Microbiol., **119** (1–2), 131 (2007). DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2007.07.034
- [8] L. Channaiah. Microbiology, **5**, 5 (2014). DOI: 10.5772/intechopen.92845
- [9] C.H. Díaz Nieto, A.M. Granero, M.A. Zon, H. Fernández. Food Chem. Toxicol., **118**, 460 (2018). DOI: 10.1016/j.fct.2018.05.057
- [10] C. Viegas, J. Nurme, E. Piecková, S. Viegas. Mycology, **11** (2), 91 (2018). DOI: 10.1080/21501203.2018.1492980
- [11] К.Х. Папуниди. *Комбинированные поражения животных и разработка средств профилактики и лечения: монография* (ФГБНУ „ФЦТРБ-ВНИВИ“, Казань, 2019)
- [12] P. Vila-Donat, S. Marín, V. Sanchis, A.J. Ramos. Food Chem. Toxicol., **114**, 246 (2018). DOI: 10.1016/j.fct.2018.02.044
- [13] G.M. Hamad, T. Mehany, J. Simal-Gandara, S. Abou-Alella, O.J. Esua, M.A. Abdel-Wahhab, E.E. Hafez. Food Control, **144**, 109350 (2023). DOI: 10.1016/j.foodcont.2022.109350
- [14] S. Paul, S.K. Bhardwaj, R. Kaur, J. Bhaumi. ACS Symposium Series, **1348** (8), 225 (2020). DOI: 10.1021/bk-2020-1348.ch008
- [15] A.P. Karmanov, A.V. Kanarsky, L.S. Kocheva, E.I. Semenov, V.A. Belyy. Reactive Functional Polymers, **167** (2021). DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105033
- [16] N.I. Fayzullayev, K.N. Kholmirezayeva. Nano Tech. Nano Sci., **16** (6), 160 (2022). DOI: 10.17586/2220-8054-2022-13-5-514-524
- [17] J. Jampílek, K. Králová. In *Nanomycotoxicology* (Academic Press, 2020), ch. 15, p. 349–383. DOI: 10.1016/B978-0-12-817998-7.00015-X
- [18] P. Horky, S. Skalickova, D. Baholet, J. Skladanka. Nanomaterials, **8** (9), 727 (2018).
- [19] P. Horky, E. Venusova, T. Aulichova, A. Ridoskova, J. Skladanka, S. Skalickova. PLoS ONE, **15** (9), e0239479 (2020). DOI: 10.1371/journal.pone.0239479
- [20] Z. Bytesnikova, V. Adam, L. Richtera. Food Control., **121**, 107611 (2021). DOI: 10.1016/j.foodcont.2020.107611
- [21] C. Song, J. Qin. Intern. J. Food Sci. Technol., **57**, 5781 (2022). DOI: 10.1111/ijfs.15953
- [22] А.В. Таратайко, Г.В. Мамонтов. Вестник ТомГУ. Химия, **30**, 67 (2023). DOI: 10.17223/24135542/30/6
- [23] A.P. Voznyakovskii, A.A. Vozniakovskii, S.V. Kidalov. Nanomaterials, **12** (4), 657 (2022). DOI: 10.3390/nano12040657
- [24] С.А. Аутлов, Н.Г. Базарнова, Е.Ю. Кушпир. Химия растительного сырья, **3**, 33 (2013). DOI: 10.14258/jcrpm.1303033

- [25] A. Vozniakovskii, S. Kidalov, A. Vozniakovskii, A. Karmanov, L. Kocheva, N. Rachkova. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, **28** (3), 238 (2020). DOI: 10.1080/1536383x.2019
- [26] S.M. Krutov, A.P. Voznyakovskii, A.A. Gordin, D.I. Savkin, I.V. Shugalei. Russ. J. General Chem., **85** (13), 2898 (2015). DOI: 10.1134/S1070363215130058
- [27] A.Yu. Neverovskaya, A.P. Voznyakovskii, L.T. Krupskaya, I.V. Shugalei, A.A. Vozniakovskii. Russ. J. General Chem., **93** (13), 3464 (2023). DOI: 10.1134/S1070363223130303
- [28] A.P. Karmanov, A.V. Kanarsky, Z.A. Kanarskaya, L.S. Kocheva, E.I. Semenov, N.I. Bogdanovich, V.A. Belyy. Intern. J. Biol. Macromolecules, **144**, 111 (2020). DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.081