

УДК 547.458.82; 547.992.3:51.74

## ДИАТОМИТЫ И ЛИГНИНЫ КАК АДСОРБЕНТЫ МИКОТОКСИНОВ

© Л.С. Кочева<sup>1</sup>, А.П. Карманов<sup>2\*</sup>, А.В. Канарский<sup>3</sup>, З.А. Канарская<sup>3</sup>, Э.И. Семенов<sup>4</sup>,  
Н.И. Богданович<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии Коми научного центра УрО РАН,  
ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 (Россия)

<sup>2</sup> Институт биологии Коми научного центра УрО РАН,  
ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 (Россия),  
e-mail: ark0948@yandex.ru

<sup>3</sup> Казанский национальный исследовательский технологический  
университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия)

<sup>4</sup> Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической  
безопасности, Научный городок, 2, Казань, 420075 (Россия)

<sup>5</sup> Северный (Арктический) федеральный университет, наб. Северной  
Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)

В настоящее время наблюдается тенденция к углублению микотоксиновой проблемы, что связано с глобальным потеплением климата и загрязнением окружающей среды. Представлены результаты исследования сорбционной способности в отношении микотоксина Т-2 образцов адсорбентов на основе природных материалов – диатомитов и лигнинов. Приведен химический состав диатомитов Инзенского месторождения до и после модификации и установлены параметры поверхностно-пористой структуры образцов. Изучены изотермы адсорбции и десорбции азота на поверхности диатомитов и впервые показано, что они относятся к типу IV(a) по классификации IUPAC. Исследовано распределение пор по размерам и установлено, что значительную долю порового пространства диатомитов составляют мезопоры со средней шириной 7–12 нм. Наиболее высокие показатели адсорбции микотоксина Т-2 установлены для образца диатомита, подвергнутого кислотной модификации. Приведены данные по адсорбции микотоксина Т-2 образцами лигнинов, выделенных из древесины березы *Betula verrucosa*, стеблей ржи *Secale sp.* и капусты *Brassica oleracea*. Представлены результаты определения функциональных групп, элементного и мономерного состава лигнинов. Установлено, что адсорбционная способность препаратов зависит, главным образом, от особенностей химической структуры исследованных образцов. Наиболее высокие показатели адсорбции микотоксина Т-2 установлены для лигнина, выделенного из стеблей капусты. Сопоставление показателей адсорбции микотоксина Т-2, параметров поверхностно-пористой структуры и химического строения различных образцов приводит к заключению о том, что и для диатомитов, и для лигнинов наиболее важную роль играет процесс хемосорбции.

*Ключевые слова:* диатомиты, лигнины, микотоксин Т-2, сорбционная способность, поверхностно-пористая структура, хемосорбция.

*Исследования выполнены в рамках ГЗ по теме «Развитие минерально-сырьевого комплекса Тимано-Североуральско-Баренцевоморского региона на основе эффективного прогноза, геологического моделирования, геолого-экономической оценки ресурсного потенциала и новых технологий переработки полезных ископаемых» ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (ЕГИСУ НИОКТР – 1021051101666-2-1.5.1; FUUU-2022-0059) и теме «Действие ионизирующего излучения и факторов нерадиационной природы на биологические объекты и биогенная миграция тяжелых естественных радионуклидов» ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ 1021051101422-0-1.6.23).*

### Введение

Во многих странах наблюдается растущий интерес к разработке новых видов сорбентов на основе природных материалов, включая диатомиты [1] и лигнины [2] для использования их в качестве энтеропре-

Кочева Людмила Сергеевна – доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник, e-mail: karko07@mail.ru

паратов, пригодных для применения в медицинской практике. Среди широкого круга токсичных

Окончание на С. 74

\* Автор, с которым следует вести переписку.

веществ, загрязняющих продукты питания, следует выделить химические соединения, называемые микотоксинами [3]. Микотоксины – вторичные метаболиты плесневых грибов являются природными загрязнителями зерновых культур, овощей, фруктов и орехов, которые могут накапливаться в процессе хранения [4]. Микотоксины могут попадать на различные уровни пищевых пирамид, что представляет серьезную опасность как для животных, так и для человека, поскольку эти соединения обладают мутагенными, тератогенными и канцерогенными свойствами [5]. Установление закономерностей энтеросорбции микотоксинов может дать важную структурную информацию, необходимую для разработки и оптимизации методов и приемов обезвреживания опасных грибковых токсинов. В качестве адсорбентов микотоксинов предложено использовать десятки химических соединений различной природы, однако поиски продолжаются.

Одним из перспективных веществ, обладающих сорбционными свойствами, следует считать диатомиты – ископаемые останки диатомитовых водорослей, которые миллионы лет назад обитали в морях и океанах. Диатомиты можно рассматривать как природные наноматериалы, обладающие [6, 7] рядом уникальных свойств, в том числе высокой пористостью, тугоплавкостью, кислотоустойчивостью, низкой тепло- и звукопроводимостью. Поэтому диатомиты используются, хотя и не очень широко, в различных отраслях промышленности – текстильной, нефтехимической, пищевой, в производстве антибиотиков, бумаги, различных пластических материалов, красок; как сырье для жидкого стекла и глазури; в качестве строительного тепло- и звукоизоляционного материала [8–11].

Большой интерес представляют также лигнины – растительные биополимеры, построенные из структурных единиц гваяцильного (G), сиригинилового (S), *n*-кумарового (H), а также катехилового (C) типа (catechyl-type) [12] (рис. 1б). В последние годы было показано, что лигнинные биополимеры – это перспективные природные соединения для создания нового класса биомедицинских препаратов полифункционального назначения, например, антиоксидантов, онко- и геропротекторов, а также энтеросорбентов [2]. Необходимо перечислить определенные преимущества природных лигнинов перед другими биополимерами: во-первых, неисчерпаемая сырьевая база, во-вторых, лигнины входят в состав многих продуктов растительного происхождения, что указывает на их безопасность. Следует обратить внимание, что лигнины растений различных таксономических групп существенно отличаются по химической структуре и, соответственно, сорбционной способности. Это означает необходимость и возможность выявления лигнинов с уникально высокой сорбционной способностью к микотоксинам.

Одним из наиболее токсичных продуктов жизнедеятельности плесневых грибов является Т-2 токсин (рис. 1а), продуцируемый грибами рода *Fuzarium* [13, 14]. Необходимо отметить, что в некоторых странах были зафиксированы случаи массового отравления животных и людей зерном и хлебом, содержащим этот токсин.

В данной работе представлены результаты исследования сорбционной способности диатомитов и некоторых лигнинов в отношении микотоксина Т-2.

### Экспериментальная часть

*Получение препаратов диатомитов.* В работе использовали диатомитовую породу Инзенского месторождения, прошедшую ряд технологических операций, включая сортировку, помол, сепарацию на Ульяновском диатомитовом комбинате. Диатомитовый материал в виде округлых гранул размером 1–2 мм растирали в агатовой ступке. Фракцию 0.25 мм использовали в качестве исходного образца (СД-1). Образец

*Карманов Анатолий Петрович* – доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник, e-mail: apk0948@yandex.ru

*Канарский Альберт Владимирович* – доктор технических наук, профессор, e-mail: alb46@yandex.ru

*Канарская Зоя Альбертовна* – кандидат технических наук, доцент кафедры пищевой биотехнологии, e-mail: zosya\_kanarskaya@mail.ru

*Семенов Эдуард Ильясович* – доктор ветеринарных наук, e-mail: semyonovei@bk.ru

*Богданович Николай Иванович* – доктор технических наук, профессор, e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

СД-2 получали следующим образом: исходный диатомит размалывали в шаровой мельнице в течение 1 ч, отбирали фракцию, прошедшую через сито 0.1 мм, и прогревали в течение 6 часов при 105 °С. Образец СД-3 получали обработкой исходного диатомита 1 М раствором HCl в течение 2 ч при температуре ~70 °С. После промывки до нейтральной среды диатомит высушивали при температуре 105 °С в течение 6 ч и размалывали в шаровой мельнице в течение 1 ч.

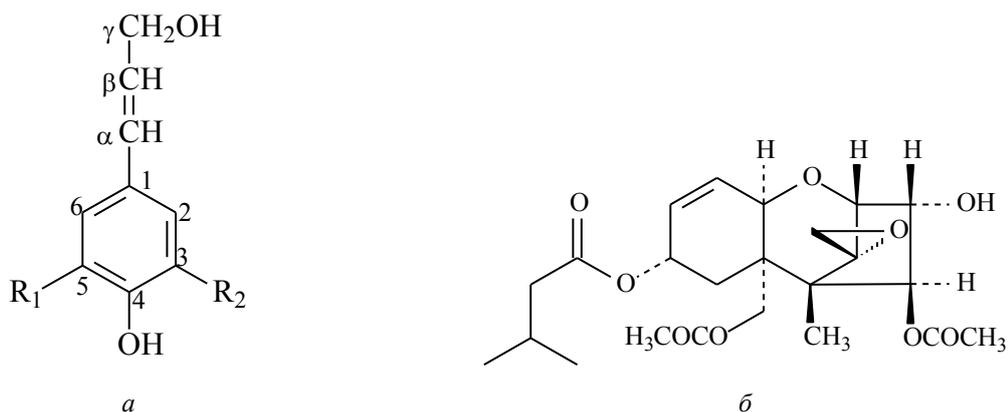


Рис. 1. Общая формула мономерной единицы лигнинов (а): R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=H – *n*-кумаровый спирт (H-ед.); R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub> – кониферилловый спирт (G-ед.); R<sub>1</sub>=OCH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>=OCH<sub>3</sub> – синаповый спирт (S-ед.); R<sub>1</sub>=OH, R<sub>2</sub>=H – кофейный спирт (C-ед.) [15]; структурная формула микотоксина Т-2 (б)

*Получение препаратов лигнинов.* Для получения лигнинов использовали древесину березы *Betula verrucosa*, стебли ржи *Secale sp.* и капусты *Brassica oleracea*. Препараты лигнинов выделяли методом Пеппера [16], обрабатывая обессмоленный растительный материал водным диоксаном (9 : 1) в присутствии HCl (0.7%) при температуре кипения в течение 1 ч. Обозначения препаратов диоксанлигнина: СЛ-1 (капуста), СЛ-2 (рожь), СЛ-3 (береза).

Элементный анализ проводили в экоаналитической лаборатории «Экоаналит» Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН методом газовой хроматографии (Анализатор элементный EA 1110 (CHNS-O), Италия, SE Instruments). Определение функциональных групп проводили по стандартным методикам, принятым в химии лигнина [17].

Спектры ЯМР-<sup>13</sup>C регистрировали в импульсном режиме на спектрометре Bruker AM-300 с рабочей частотой 75.5 МГц. Ширина спектров – 18000 Гц, длительность импульса – 2 мкс, интервал между импульсами – 5 с. Растворитель ДМСО-d<sub>6</sub>, содержащий 0.02 моль/л триацетилацетоната хрома. Концентрация лигнина в растворе – 15–20%. Число сканов – 20000–40000. Количественные расчеты по спектрам ЯМР-<sup>13</sup>C проводили с помощью программы «Nuts» в соответствии с методиками, описанными в работе [18].

*Сорбционные эксперименты in vitro.* В основу изучения адсорбции микотоксина Т-2 были положены описанные ранее методики [19, 20]. На первом этапе определяли показатель адсорбции микотоксина (S) при pH 2.0 и температуре 37±0.2 °С. Выбранные условия эксперимента моделировали *in vitro* условия пребывания пищи в желудке. Ход эксперимента: в пробирку вносили 5 мл 0.89% раствора натрия хлорида, предварительно подкисленного соляной кислотой (до значения pH 2.0), 10 мкл этанола с растворенным в нем 5 мкг микотоксина Т-2. Затем в пробирку вносили 5 мг испытуемого образца адсорбента и инкубировали при температуре 37±0.2 °С при постоянном встряхивании в течение 30 мин. Далее центрифугировали взвесь в течение 10 мин при 3000 об./мин. Надосадочную жидкость оставляли для определения в ней содержания микотоксина Т-2. Осадок использовали далее для определения показателя степени десорбции D. Десорбцию микотоксина проводили при pH 8.0 и температуре 37±0.2 °С при постоянном встряхивании в течение 120 мин. Выбранные условия имитировали условия пребывания пищи в двенадцатиперстной и тощей кишке кишечника. Для количественного анализа микотоксина использовали метод иммуноферментного анализа. Эксперимент проводили в пяти повторностях. Величина S представляет собой среднее значение показателя сорбции, которое выражено в процентах от общего количества микотоксина, взятого в эксперименте (5 мкг). Величина D – это среднее значение показателя десорбции, которое выражено в процентах от общего количества адсорбированного микотоксина. Разность показателей адсорбированного и десорбированного микотоксина представляет собой количество прочно (необратимо) сорбированного микотоксина, выраженного в процентах (S<sub>F</sub>, %) от общего количества микотоксина, взятого в эксперименте.

Для определения удельной площади поверхности и исследования пористой структуры образцов лигнинов использовали автоматизированную систему ASAP 2020MP (Micromeritics, США), предназначенную для измерения характеристик адсорбционной емкости объемным методом с использованием газов. Инструментальная погрешность измерений – 0.12–0.15%. Изучение образцов лигнинов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К). Удельную площадь поверхности (УПП), суммарный объем пор (V<sub>Σ</sub>)

и ширину мезопор рассчитывали по методу Brunauer-Emmett-Teller (BET), УПП и объем мезопор ( $V_{\text{мезопор}}$ ) – по Barrett-Jouner-Halenda (BJH), УПП и объем микропор ( $V_{\text{микропор}}$ ) – по Dubinin-Radushk (DR), ширину микропор – по Horvath-Kawazoe (HK).

Рентгенофлуоресцентный анализ образца АД-3 проводили на спектрометре XRF-1800 (Shimadzu, Япония). Для съемки использовали образец в виде прессованной таблетки, состоящей из исследуемого образца и поливинилового спирта (в качестве связующего) на подложке из борной кислота. Пресс – Carber (Model 3912).

### **Результаты и их обсуждение**

*Исследование сорбционной способности диатомита.* Образец исследуемого диатомита СД-1 представляет собой легкосыпучий порошок бежевого цвета. На рисунке 2 приведены микрофотографии исходного диатомита и модифицированного образца СД-2. На электронно-микроскопических снимках наблюдается рыхлая структура, состоящая из фосиллий палеофауны и палеофлоры. Как известно, диатомовые породы имеют в своем составе кремнезем, представленный реликтами различных морских организмов (спикулами губок, створками диатомей, скелетами радиолярий). Однако основная масса породы состоит из мельчайших опаловых остатков планктонных диатомовых водорослей. Как видно на микрофотографиях, текстура образцов беспорядочная, характеризуется неориентированным расположением фрагментов диатомей. Створки диатомей имеют цилиндрическую, палочковидную и дисковидную формы. Стенки створок пронизывают поры размером от 600 нм до 2.3 мкм.

В таблице 1 показан химический состав образцов диатомитов до и после модификации по результатам рентгенофлуоресцентного анализа. Основным компонентом образцов является диоксид кремния, количество которого в образце СД-1 составляет 86.9%. После проведения механотепловой обработки (СД-2) химический состав диатомита практически не изменяется. Как и следовало ожидать, модификация диатомита раствором HCl (СД-3) приводит к более существенному изменению химического состава. В частности, на 10% и более уменьшается содержание алюминия, железа, магния, кальция и натрия, что связано с их переходом в солянокислотный раствор. В результате происходит замещение ионов этих металлов на ионы водорода и изменение кислотно-основных свойств диатомита. Соответственно, это может привести к изменению сорбционных свойств модифицированного образца в отношении микотоксина Т-2, хотя нельзя исключать и роль поверхностно-пористой структуры диатомитов.

На рисунке 3 представлены значения показателей адсорбции исследуемых образцов диатомитов в отношении микотоксина Т-2. Согласно полученным данным, адсорбция микотоксина при pH 7.0 для исходного образца превышает 70%. Аналогичное значение получено для образца СД-2, т.е. механотепловая модификация не изменила сорбционную способность диатомита.

Кислотная модификация приводит к заметному увеличению сорбционной способности S диатомита. Следует отметить, что исследуемые диатомиты характеризуются весьма высоким показателем прочной (необратимой) адсорбции Т-2, который еще более повышается в результате модификации сорбента (рис. 3).

Как известно, сорбционная способность материалов зависит от следующих основных факторов: а) особенностей поверхностно-пористой структуры адсорбентов и б) структурно-химических особенностей адсорбента.

Для характеристики поверхности адсорбентов широко используются метод низкотемпературной адсорбции азота, позволяющий оценить такие показатели, как удельная площадь поверхности, размеры и объем пор. Как следует из данных таблицы 2, максимальную величину удельной площади поверхности имеет образец СД-2. Величина его удельной площади поверхности, рассчитанная по методу Брунауэра-Эммета-Теллера, составила 11.2 м<sup>2</sup>/г. Общая удельная поверхность складывается, в том числе, за счет мезо- и макропор, поэтому неслучайно, что образец SD-2 превосходит другие образцы и по суммарному объему пор  $V_{\Sigma}$ , и по площади мезо- и макропор. Следует отметить, что соотношение этих показателей с показателями сорбции исследуемых образцов  $S$  и  $S_F$  не позволяет на данном этапе исследований говорить о ведущей роли поверхностной сорбции. В связи с этим необходимо рассмотреть особенности капиллярно-пористой структуры препаратов диатомитов путем анализа формы изотерм адсорбции азота.

Во-первых, изотермы для обоих образцов (рис. 4), а также и для образца СД-3 качественно одинаковы. Во-вторых, на основании анализа формы этих изотерм можно утверждать, что их следует отнести к типу IV(a). В-третьих, петли гистерезиса, представленные на рисунке 4, следует отнести к типу H1 (по современной классификации ИЮПАК) [21]. Характерными особенностями изотермы IV типа является четко

выраженная петля гистерезиса, которая обусловлена капиллярной конденсацией, происходящей в мезопорах. Изотермы IV типа наблюдаются для многих мезопористых промышленных адсорбентов. Капиллярная конденсация адсорбата происходит в области, начинающейся при высоких значениях показателя давления  $P/P_0 \approx 0.8$ , что также указывает на развитую мезопористую структуру исследуемых образцов (табл. 2). Как показывает анализ литературных данных, петля изотермы типа H1 часто наблюдается для адсорбции, протекающей по хемосорбционному механизму. Все расчетные показатели, характеризующие пористую структуру и удельную поверхность диатомитов, сведены в таблице 2. В структурной организации микропор, как показывает анализ экспериментальных данных, существенные различия отсутствуют. Для всех образцов характерно довольно узкое распределение микропор по размерам и преобладание супермикропор с шириной около 1.2 нм (рис. 4б). По данным оценки УПП установлено, что площадь микропор в случае СД-2 заметно больше, чем для образцов СД-1 и СД-3.

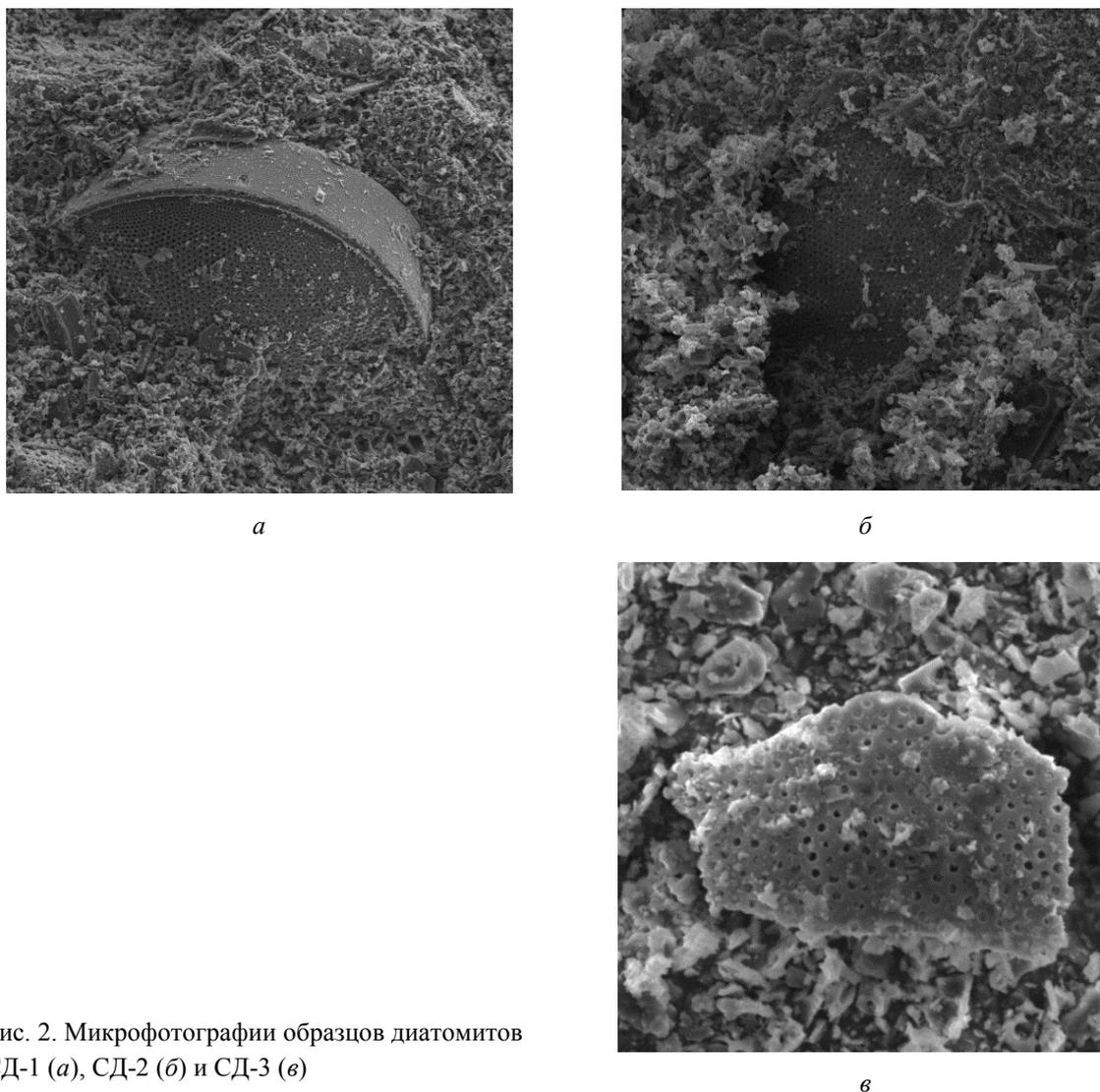


Рис. 2. Микрофотографии образцов диатомитов СД-1 (а), СД-2 (б) и СД-3 (в)

Таблица 1. Химический состав образцов диатомитов до и после модификации

Компонент	СД-1	СД-2	СД-3
SiO <sub>2</sub>	86.9	87.4	88.2
TiO <sub>2</sub>	0.21	0.20	0.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.6	6.4	6.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.5	2.4	2.2
MgO	1.2	1.2	1.1
CaO	0.58	0.54	0.52
Na <sub>2</sub> O	0.23	0.18	0.18
K <sub>2</sub> O	1.6	1.6	1.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04	0.01	0.01

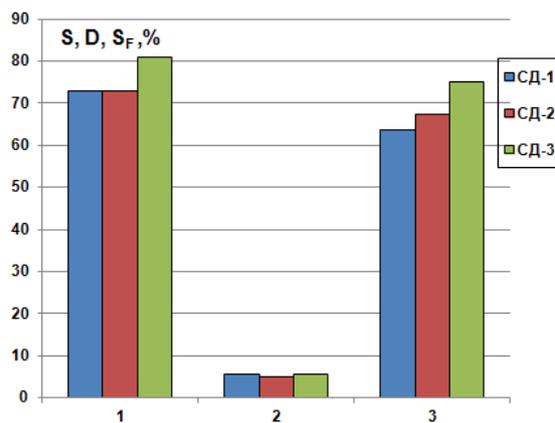


Рис. 3. Показатели сорбции образцов диатомитов в отношении микотоксина Т-2. 1 – S при pH 7.0; 2 – показатель десорбции D при pH 8; 3 – прочная адсорбция S<sub>F</sub>

Таблица 2. Характеристика поверхностных свойств диатомитов до СД-1 и после модификации СД-2 и СД-3

Параметр	СД-1	СД-2	СД-3
УПП, м <sup>2</sup> /г	8.5	11.2	7.4
V <sub>Σ</sub> × 10 <sup>2</sup> , см <sup>3</sup> /г	0.023	0.033	0.014
УПП-мезопор, м <sup>2</sup> /г	5.10	7.38	2.57
V-мезопор × 10 <sup>2</sup> , см <sup>3</sup> /г	2.2	3.2	1.2
УПП-микропор, м <sup>2</sup> /г	3.54	6.70	1.21
V-микропор, см <sup>3</sup> /г, 10 <sup>-3</sup>	3.00	3.46	2.31
Ширина мезопор, нм	10.6	11.6	7.34
Ширина микропор, нм	1.19	1.12	1.19

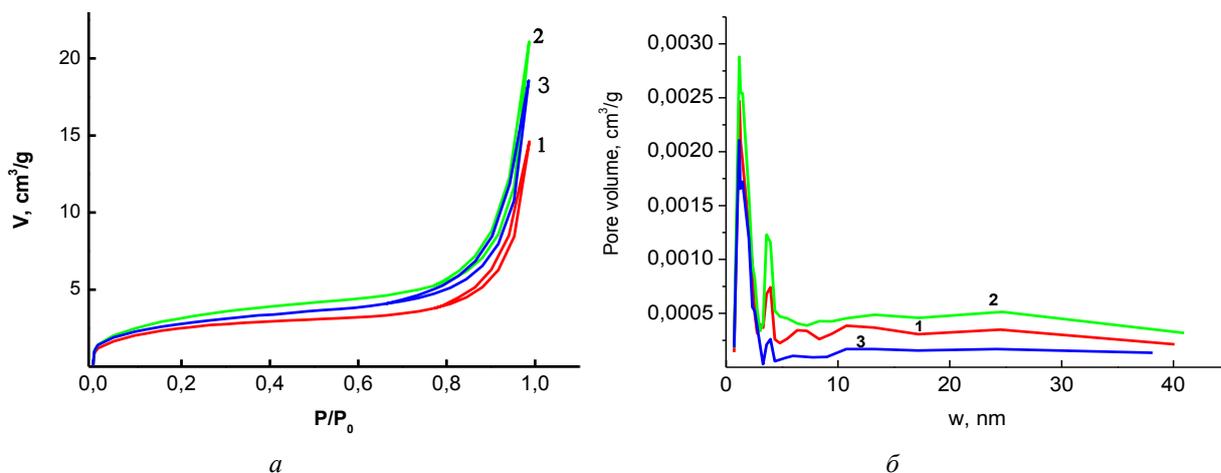


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для образцов СД-1(1), СД-2 (2) и СД-3 (3)

Анализ показывает, что выявленные особенности микро- и мезопористой структуры образцов адсорбентов на основе диатомитов не влияют существенно на сорбционные процессы с участием микотоксина Т-2. Во всяком случае, увеличение площади поверхности адсорбентов не приводит к увеличению их адсорбционной способности в отношении Т-2. Напротив, образец с наименьшими показателями площади поверхности демонстрирует наиболее высокие показатели адсорбции микотоксина S и S<sub>F</sub>. Это означает, что механизмы хемосорбции играют в данном случае более важную роль, чем поверхностные явления.

*Исследование сорбционной способности лигнинов.* В таблице 3 представлены результаты определения адсорбционных свойств препаратов диоксанлигнина в отношении микотоксина Т-2. Как следует из полученных данных, наиболее высокой сорбционной активностью обладает препарат СЛ-1, выделенный из стебля капусты, показатель необратимой адсорбции S<sub>F</sub> которого достигает 63.2%. Заметно ниже этот показатель для препарата СЛ-2 – 43.9%. Наименьшей сорбционной способностью характеризуется препарат СЛ-3, полученный из древесины березы. Особенностью препарата СЛ-2 является высокий показатель десорбции D, т.е. значительное количество токсина связано с поверхностью адсорбента непрочными связями.

В таблице 3 также представлены данные, характеризующие химическое строение исследуемых лигнинов. Элементный состав всех препаратов различен: содержание углерода находится в интервале 58.7–60.0%, водорода – 5.5–6.6%. Соответственно, по количеству атомов кислорода препараты также различаются.

К числу активных функциональных групп, способных образовать достаточно прочные связи с молекулами микотоксина Т-2, можно отнести фенольные и карбоксильные группы. Суммарное количество их в образце СЛ-3 наименьшее – менее 4%. Количество фенольных групп в этом образце также меньше, чем в других препаратах. Учитывая результаты оценки сорбционных свойств, можно утверждать, что определенная корреляция между этими ионогенными группами и адсорбционным показателем S существует. Еще более четко проявляется взаимосвязь между количеством карбоксильных групп и величиной S<sub>F</sub> (коэффициент линейной корреляции R=0.98).

Как известно, хемосорбционные явления связаны не только с взаимодействиями функциональных групп, поэтому необходимо рассмотреть и другие аспекты химического строения исследуемых лигнинов. Описание структуры лигнина как высокомолекулярного соединения нерегулярного строения базируется в первую очередь на определении мономерного состава макромолекул, а именно на оценке количества гваяцильных (G), сиригильных (S) и п-кумаровых (H) структурных единиц.

Согласно хемотаксономическим исследованиям, отнесение лигнинов к тому или иному классу лигнинов определяется относительным содержанием указанных единиц, различающихся степенью метоксилированности. В H-единицах метоксильные группы отсутствуют, G- и S-единицы содержат соответственно одну и две метоксильные группы. Вычисление усредненной C<sub>9</sub>-формулы лигнинов указывает на существенные различия исследуемых лигнинов по композиционному (мономерному) составу. Детальную информацию о строении лигнинов, в том числе по распределению структурных единиц различного типа, дает ЯМР-<sup>13</sup>C-спектроскопия. В таблице 4 представлены результаты анализа ЯМР-<sup>13</sup>C-спектров исследуемых образцов лигнина.

Таблица 3. Химическая характеристика и адсорбционные свойства лигнинов в отношении микотоксина Т-2

Препарат лигнина	S, %	D, %	S <sub>F</sub> , %	ОН* <sub>ф</sub> , %	СООН* <sub>г</sub> , %	C** <sub>г</sub> , %	H** <sub>г</sub> , %	C <sub>9</sub> -формула
СЛ-1	66.6	5.1	63.2	3.6±0.03	3.0±0.06	59.6±1.5	6.6±0.6	C <sub>9</sub> H <sub>9.6</sub> O <sub>2.5</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.4</sub>
СЛ-2	68.3	35.8	43.9	4.7±0.04	2.2±0.05	58.7±1.9	5.5±0.5	C <sub>9</sub> H <sub>10.3</sub> O <sub>3.6</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.0</sub>
СЛ-3	41.9	23.8	31.9	1.9±0.04	2.0±0.05	60.0±1.6	5.9±0.5	C <sub>9</sub> H <sub>9.6</sub> O <sub>3.1</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>1.6</sub>

\*относительная стандартная ошибка S<sub>e</sub> (P=0.95), \*\*границы интервала абсолютной ошибки S<sub>D</sub> при P=0.95.

Таблица 4. Химические сдвиги (ХС) резонансных сигналов ЯМР <sup>13</sup>C-спектров лигнинов

№ п/п	СЛ-1	СЛ-2	СЛ-3	Отнесение
1	19.5, 21.8, 22.5, 23.4, 29.1, 29.4, 31.1, 31.7, 34.1	13.8, 22.2, 24.5, 26.7, 28.5, 29.0, 31.4, 33.5	19.9, 22.3, 29.5, 30.9, 32.8, 35.1	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH алифатические
2	54.2	53.5, 53.8	53.7	C <sub>β</sub> в β-5 и (β-β)
3	56.3, 56.6	55.7, 55.9	55.7, 55.9	Ar-OCH <sub>3</sub> G и S
4	60.5	60.1	59.7, 60.2	C <sub>γ</sub> в (β-O-4) G и S
5	63.0	62.9	–	C <sub>γ</sub> (β-5) и (β-O-4), G
6	71.6	71.6	71.3	C <sub>γ</sub> в (β-β), G
7	72.1	72.3	72.3	C <sub>α</sub> (β-O-4) G и S
8	104.5	102.0, 103.9, 104.2	104.3, 105.9	C-2 и C-6 в S и S'
9	111.5	110.4	111.4	C-2 G
10	115.5	115.5, 115.8	115.0	C-5 в G и G'
11	119.8	119.1	120.1	C-6 в G и G'
12	125.5	125.0	124.9	C-1 в H
13	128.5, 129.6, 130.5	130.4, 131.5	129.5, 131.5	C-2 C-6 H, H'
15	134.7	134.4, 135.0	134.4, 134.9, 137.0	C-4 S S'
16	145.8	145.4	146.0	C-4 G'
17	147.8	147.5	147.4, 147.9	C-3 G
18	149.5	149.6	150.1	C-3 G'
19	152.5	152.1	152.1	C-3 и C-5 S'
20	160.2	160.1	160.9	C-4 H эфиры
21	167.0	166.5	165.6, 167.2	C <sub>β</sub> H эфиры п-кумаровых фрагментов

В интервале от 10 до 35 миллионных долей (м.д.) обнаружены несколько резонансных сигналов, связанных с наличием алифатических атомов углерода (СН, СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub>-группы). В этой области для образца СЛ-1 наблюдается порядка 10 четко выраженных сигналов, что указывает на поливариантность химической структуры боковых алифатических цепочек. Напротив, для препарата СЛ-3 в указанной области ЯМР-спектра количество резонансных сигналов сравнительно невелико. Это означает, что алифатические цепочки фенилпропановых единиц различных лигнинов заметно отличаются по количеству свободных, либо включенных в эфирные связи функциональных групп.

Известно, что пинорезинольные фрагменты входят в состав макромолекул не только хвойных, но и лиственных и травянистых лигнинов. Действительно, резонансные сигналы с химическим сдвигом 53.7 м.д. свидетельствуют о присутствии пинорезинольных фрагментов ( $\beta$ - $\beta$ -структура) в образцах СЛ-3 и СЛ-2. Повидимому, в состав макромолекул СЛ-1 входят фрагменты фенилкумарановых  $\beta$ -5 структур (сигнал 54.2 м.д.).

Атомы углерода метоксильных групп дают интенсивный сигнал с ХС около 56.0 м.д. Как следует из таблицы 4, в этой области для всех образцов обнаружено по два сигнала, один из которых связан с наличием гваяцильных структур, другой обусловлен метоксильными группами сиригильных элементов.

Сигналы в области 100–160 м.д. обусловлены наличием ароматических структурных единиц различных типов: 100–117 м.д. – сигналы третичных ароматических атомов углерода (С-2 и С-5 в неконденсированных гваяцильных единицах или С-2 и С-6 в сиригильных единицах); 117–125 м.д. – сигналы третичных ароматических атомов углерода С-2 и С-6 в *n*-кумаровых единицах и С-6 в гваяцильных единицах; 125–142 м.д. – сигналы ароматических четвертичных углеродных атомов (С-1 и С-5); 142–160 м.д. – сигналы этерифицированных атомов углерода ароматического кольца.

На спектрах всех образцов наблюдаются сигналы с ХС 152.1 и 152.5 м.д., которые обусловлены С-3 и С-5 атомами в сиригильных единицах. Сигналы в диапазоне 119.1 – 120.1 м.д. указывают на наличие в исследуемых лигнинах гваяцильных единиц (С-6). К сигналам, обусловленным присутствием *n*-кумаровых единиц, относят сигналы с величиной ХС 129–131 м.д., а также сигналы с величиной ХС 160.1–160.9 м.д. Таким образом, анализ ЯМР-<sup>13</sup>С-спектров по химическим сдвигам сигналов свидетельствует о том, что макромолекулы всех лигнинов построены из структурных единиц всех трех основных типов: гваяцильного, сиригильного и *n*-кумарового типа. Результаты расчета количества основных структурных единиц с использованием интегральной интенсивности сигналов ароматических атомов С<sub>ар</sub> в области 100–160 м.д., а также результаты количественного определения содержания ОСН<sub>3</sub>-групп, приведенные в С<sub>9</sub>-формуле, указывают на то, что их количество в исследуемых полимерах различно (табл. 5). Соотношение Н, G и S-структур в процентном отношении для лигнина СЛ-1 оценивается как 22 : 44 : 34; для СЛ-2 – 28 : 39 : 33. Таким образом, эти лигнины следует отнести к гваяцил-сиригил-*n*-кумаровому или GSH-типу, поскольку различные структурные элементы представлены в соизмеримых количествах. Березовый лигнин СЛ-3 можно отнести к гваяцил-сиригильному или GS-типу, поскольку 9 из 10 мономерных единиц являются гваяцильными и сиригильными структурами. Как показывает анализ экспериментальных данных, явно выраженная взаимосвязь между показателями адсорбции и композиционным составом лигнинов не наблюдается.

Все исследуемые образцы, судя по интегральной интенсивности ЯМР-<sup>13</sup>С-спектра в диапазоне 59–61 м.д., содержат значительные количества  $\beta$ -О-4 структур (табл. 6), которые являются основными типами межмономерных связей в природных лигнинах. Это указывает на минимальную трансформацию лигнинов в процессе выделения препаратов из выбранного растительного сырья. Количество так называемых конденсированных единиц С<sub>Лг</sub>-С(четв.) в исследуемых образцах примерно одинаково: число четвертичных атомов углерода  $n_x=1.5-1.6$  ат/АК.

Для характеристики поверхности и пористой структуры адсорбентов ключевое значение имеют такие параметры, как удельная поверхность, размер и объем пор. Значения этих параметров были определены методом низкотемпературной адсорбции азота. Полученные данные представлены в таблице 7.

Таблица 5. Количественные соотношения гваяцильных (G), сиригильных (S) и *n*-кумаровых (H) единиц в макромолекулах лигнинов

Препарат	H	G	S
СЛ-1	22	44	34
СЛ-2	28	39	33
СЛ-3	11	40	49

Таблица 6. Количество атомов углерода ( $n_x$ ) различных типов в расчете на одно ароматическое кольцо (АК) по данным ЯМР- $^{13}\text{C}$ -спектроскопии лигнинов

Тип атомов С	Интегрированная область, м.д.	$n_x$		
		СЛ-1	СЛ-2	СЛ-3
$\text{C}_{Ar}$ (трет.)	100–125	2.2	2.5	2.4
$\text{C}_{Ar-C}$ (четв.)	125–142	1.5	1,5	1,6
$\text{C}_{Ar-O}$	142–160	2.3	1.9	2.1
$\text{C}_\beta$ ( $\beta\text{-O-4}$ ) G и S	59–61	2.3	2.5	2.0

Таблица 7. Характеристика поверхностных свойств образцов лигнинов

Показатель	СЛ-1	СЛ-2	СЛ-3
УПП, $\text{m}^2/\text{г}$	36.0	10.5	26.1
УПП-Л*, $\text{m}^2/\text{г}$	209.1	38.0	95.3
УПП мезо- и макропор, $\text{m}^2/\text{г}$	34.8	8.6	23.3
УПП-микропор, $\text{m}^2/\text{г}$	1.2	1.9	2.8
$V_\Sigma$ , $\text{cm}^3/\text{г}$	0.3	0.03	0.06
V-мезопор, $\text{cm}^3/\text{г}$	0.15	0.02	0.03
Ширина пор по ВЕТ, нм	1.53	1.53	1.63

\* УПП-Л – удельная площадь по Лэнгмюру.

Как показывают измерения, наилучшие характеристики поверхностных свойств имеет препарат СЛ-2: величина общей удельной поверхности, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра, составила  $209.1 \text{ m}^2/\text{г}$ ; расчет по методу Брунауэра-Эммета-Теллера дает величину  $36.0 \text{ m}^2/\text{г}$ . Наименьшая удельная поверхность наблюдается у образца лигнина СЛ-1. Поскольку общая удельная поверхность формируется за счет мезо- и макропор, то вполне ожидаемо, что препарат СЛ-2 превосходит другие образцы и по общему объему пор ( $0.3 \text{ cm}^3/\text{г}$ ), и по их удельной поверхности ( $34.8 \text{ m}^2/\text{г}$ ). Однако, как следует из таблицы 3, этот препарат не является лучшим с точки зрения адсорбционной способности  $S_F$  в отношении микотоксина Т-2. Наиболее эффективным адсорбентом в данном случае является образец СЛ-1, хотя он уступает СЛ-2 по величине УПП (БЭТ) в 1.4 раза, а по Лэнгмюру – в 2.2 раза. Следует отметить, что и другие показатели поверхностных свойств этого препарата заметно ниже, чем для образца СЛ-1. Таким образом, сопоставление показателей адсорбции микотоксина Т-2 и параметров поверхностно-пористой структуры различных препаратов лигнинов приводит к выводу о том, что в данном случае вклад механизмов физической адсорбции является незначительным.

### Выводы

Представлены результаты исследования сорбционной способности в отношении микотоксина Т-2 образцов адсорбентов на основе природных материалов – диатомитов и лигнинов.

Наиболее высокие показатели адсорбции микотоксина Т-2 установлены для образца диатомита, подвергнутого кислотной модификации.

Из образцов лигнина наиболее высокими показателями адсорбции характеризуется препарат, выделенный из стеблей капусты *Brassica oleracea*.

Установлено, что хемосорбционные процессы играют более важную роль, чем явления физической адсорбции.

### Список литературы

1. Борисков Д.Е., Кузьмин А.А., Комарова Н.А., Давыдова М.А. Влияние типа модификации диатомита на его сорбционную способность // Инновационная техника и технология. 2019. №3. С. 68–74.
2. Karmanov A.P., Kanarsky A.V., Kanarskaya Z.A., Kocheva L.S., Semenov E.I., Bogdanovich N.I., Belyy V.A. In vitro adsorption-desorption of aflatoxin B1 on Pepper's lignins isolated from grassy plants // International Journal of Biological Macromolecules. 2020. Vol. 144. Pp. 111–117. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.081.
3. Richard J.L. Some major mycotoxins and their mycotoxicoses – An overview // International journal of food microbiology. 2007. Vol. 119. N1–2. Pp. 3–10. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2007.07.019.
4. Li Y., Wang Z., Beier R.C., Shen J., Smet D.D., De Saeger S., Zhang S. T-2 toxin, a trichothecene mycotoxin: review of toxicity, metabolism, and analytical methods // Journal of agricultural and food chemistry. 2011. Vol. 59. N8. Pp. 3441–3453. DOI: 10.1021/jf200767q.

5. Speijers G.J.A., Speijers M.H.M. Combined toxic effects of mycotoxins // *Toxicology letters*. 2004. Vol. 153. Pp. 91–98. DOI: 10.1016/j.toxlet.2004.04.046.
6. Zhang R., Xue H.L., Li L., Bi Y., Zong Y.Y., Carelle J.K. Study on the adsorption effect of diatomite on neosolaniol (NEO) in muskmelon fruits inoculated with *Fusarium sulphureum* // *International Journal of Food Engineering*. 2021. Vol. 17. Pp. 257–264. DOI: 10.1515/ijfe-2020-0095.
7. Ivanov S.E., Belyakov A.V. Diatomite and its applications // *Glass and ceramics*. 2008. Vol. 65. Pp. 18–21.
8. Bakr M. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications // *Asian Journal of Materials Science*. 2010. Vol. 2. N3. Pp. 121–136.
9. Nguyen M.B., Nguyen T.V., Le G.H., Pham T.T., Le Van K., Pham G.T., Vu T.A. High CO Adsorption Performance of CuCl-Modified Diatomites by Using the Novel Method «Atomic Implantation» // *Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 2021. 9762578. DOI: 10.1155/2021/9762578.
10. Shamsayeji M., Yamini Y., Asiabi H. A novel diatomite supported layered double hydroxide as reusable adsorbent for efficient removal of acidic dyes // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2020. Pp. 1–17. DOI: 10.1080/03067319.2020.1743833.
11. Sun Z., Liu B., Li M., Li C., Zheng S. Carboxyl-rich carbon nanocomposite based on natural diatomite as adsorbent for efficient removal of Cr (VI) // *Journal of Materials Research and Technology*. 2020. Vol. 9. Pp. 948–959. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.11.034.
12. Wang S., Su S., Xiao L.P., Wang B., Sun R.C., Song G. Catechyl lignin extracted from castor seed coats using deep eutectic solvents: characterization and depolymerization // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2020. Vol. 8 (18). Pp. 7031–7038. DOI: 10.1021/acsschemeng.0c00462.
13. Грушко Г.В., Линченко С.Н., Хан В.В. Биохимические и токсикологические особенности микотоксинов, продуцируемых грибами-патогенами озимой пшеницы // *Успехи современного естествознания*. 2005. №8. С. 74–78.
14. Buszewska-Forajta M. Mycotoxins, invisible danger of feedstuff with toxic effect on animals // *Toxicon*. 2020. Vol. 182. Pp. 34–53. DOI: 10.1016/j.toxicon.2020.04.101.
15. Chen F., Tobimatsu Y., Havkin-Frenkel D., Dixon R.A., Ralph J. A polymer of caffeyl alcohol in plant seeds // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2012. Vol. 109. Pp. 1772–1777. DOI: 10.1073/pnas.1120992109.
16. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. The isolation and properties of lignin obtained by the acidolysis of spruce and aspen woods in dioxane-water // *Canad. J. Chem.* 1959. Vol. 37. N8. Pp. 1241–1245.
17. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига, 1987. 230 с.
18. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов их переработки. М., 2000. 408 с.
19. Лабораторные исследования в ветеринарии: биохимические и микологические / под ред. Б.И. Антонова. М., 1991. 287 с.
20. Крюков В.С., Крупин В.В., Котик А.Н. Применение клиноптилолита для профилактики микотоксикозов // *Ветеринария*. 1992. №9–12. С. 28–29.
21. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2015. Vol. 87. Pp. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

*Поступила в редакцию 14 декабря 2021 г.*

*После переработки 20 января 2022 г.*

*Принята к публикации 12 февраля 2022 г.*

**Для цитирования:** Кочева Л.С., Карманов А.П., Канарский А.В., Канарская З.А., Семенов Э.И., Богданович Н.И. Диатомиты и лигнины как адсорбенты микотоксинов // *Химия растительного сырья*. 2022. №2. С. 73–84. DOI: 10.14258/jcprgm.20220210730.

Kocheva L.S.<sup>1</sup>, Karmanov A.P.<sup>2\*</sup>, Kanarskiy A.V.<sup>3</sup>, Kanarskaya Z.A.<sup>3</sup>, Semenov E.I.<sup>4</sup>, Bogdanovich N.I.<sup>5</sup> DIATOMITES AND LIGNINS AS MYCOTOXIN ADSORBENTS

<sup>1</sup> Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Pervomayskaya, 54, Syktyvkar, 167982 (Russia)

<sup>2</sup> Institute of Biology, Komi Science Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Kommunisticheskaya, 28, Syktyvkar, 167982 (Russia), e-mail: apk0948@yandex.ru

<sup>3</sup> Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marxa, 68, Kazan, 420015 (Russia)

<sup>4</sup> Federal Center for Toxicological, Radiation and Biological Safety, Nauchny Gorodok, 2, Kazan, 420075 (Russia)

<sup>5</sup> Northern (Arctic) Federal University, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia)

Currently, there is a tendency to deepen the mycotoxin problem, which is associated with the global warming and environmental pollution. The results of a study of the sorption capacity of adsorbents samples based on natural materials diatomites and lignins in relation to mycotoxin T-2 are presented. The chemical composition of diatomites of the Inzensk deposit before and after modification is given and the parameters of the surface-porous structure of the samples are established. The isotherms of adsorption and desorption of nitrogen on the surface of diatomites were studied and for the first time it was shown that they belong to the type IV(a) according to IUPAC classification. The distribution of pores by size was studied and it was established that a significant proportion of the pore space of diatomites are mesopores with an average width of 7–12 nm. The highest adsorption rates of mycotoxin T-2 were established for a diatomite sample subjected to acid modification. Data on the adsorption of mycotoxin T-2 by samples of lignins isolated from the wood of birch *Betula verrucosa*, stems of rye *Secale sp.* and cabbage *Brassica oleracea* are given. The results of the determination of functional groups, elemental and monomeric composition of lignins are presented. It has been established that the adsorption capacity of drugs depends mainly on the peculiarities of the chemical structure of the studied samples. The highest adsorption rates of mycotoxin T-2 are established for lignin isolated from cabbage stems. Comparison of mycotoxin T-2 adsorption, surface porous structure parameters and chemical structure of various samples leads to the conclusion that for both diatomites and lignins, the chemisorption process plays the most important role.

**Keywords:** diatomites, lignins, mycotoxin T-2, sorption capacity, surface porous structure, chemisorption.

### References

1. Boriskov D.Ye., Kuz'min A.A., Komarova N.A., Davydova M.A. *Innovatsionnaya tekhnika i tekhnologiya*, 2019, no. 3, pp. 68–74. (in Russ.).
2. Karmanov A.P., Kanarskiy A.V., Kanarskaya Z.A., Kocheva L.S., Semenov E.I., Bogdanovich N.I., Belyy V.A. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 144, pp. 111–117. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.081.
3. Richard J.L. *International journal of food microbiology*, 2007, vol. 119, no. 1–2, pp. 3–10. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2007.07.019.
4. Li Y., Wang Z., Beier R.C., Shen J., Smet D.D., De Saeger S., Zhang S. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2011, vol. 59, no. 8, pp. 3441–3453. DOI: 10.1021/jf200767q.
5. Speijers G.J.A., Speijers M.H.M. *Toxicology letters*, 2004, vol. 153, pp. 91–98. DOI: 10.1016/j.toxlet.2004.04.046.
6. Zhang R., Xue H.L., Li L., Bi Y., Zong Y.Y., Carelle J.K. *International Journal of Food Engineering*, 2021, vol. 17, pp. 257–264. DOI: 10.1515/ijfe-2020-0095.
7. Ivanov S.E., Belyakov A.V. *Glass and ceramics*, 2008, vol. 65, pp. 18–21.
8. Bakr M. *Asian Journal of Materials Science*, 2010, vol. 2, no. 3, pp. 121–136.
9. Nguyen M.B., Nguyen T.V., Le G.H., Pham T.T., Le Van K., Pham G.T., Vu T.A. *Journal of Chemistry*, 2021, vol. 2021, 9762578. DOI: 10.1155/2021/9762578.
10. Shamsaye M., Yamini Y., Asiabi H. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2020, pp. 1–17. DOI: 10.1080/03067319.2020.1743833.
11. Sun Z., Liu B., Li M., Li C., Zheng S. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, vol. 9, pp. 948–959. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.11.034.
12. Wang S., Su S., Xiao L.P., Wang B., Sun R.C., Song G. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, vol. 8 (18), pp. 7031–7038. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c00462.
13. Grushko G.V., Linchenko S.N., Khan V.V. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*, 2005, no. 8, pp. 74–78. (in Russ.).
14. Buszewska-Forajta M. *Toxicon*, 2020, vol. 182, pp. 34–53. DOI: 10.1016/j.toxicon.2020.04.101.
15. Chen F., Tobimatsu Y., Havkin-Frenkel D., Dixon R.A., Ralph J. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, vol. 109, pp. 1772–1777. DOI: 10.1073/pnas.1120992109.
16. Pepper J.M., Baylis P.E., Adler E. *Canad. J. Chem.*, 1959, vol. 37, no. 8, pp. 1241–1245.
17. Zakis G.F. *Funktsional'nyy analiz ligninov i ikh proizvodnykh*. [Functional analysis of lignins and their derivatives]. Riga, 1987, 230 p. (in Russ.).
18. Kalabin G.A., Kanitskaya L.V., Kushnarev D.F. *Kolichestvennaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov ikh pererabotki*. [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and products of their processing]. Moscow, 2000, 408 p. (in Russ.).

\* Corresponding author.

19. *Laboratornyye issledovaniya v veterinarii: biokhimicheskiye i mikologicheskiye* [Laboratory research in veterinary medicine: biochemical and mycological], ed. B.I. Antonov. Moscow, 1991, 287 p. (in Russ.).
20. Kryukov B.C., Krupin V.V., Kotik A.N. *Veterinariya*, 1992, no. 9–12, pp. 28–29. (in Russ.).
21. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.W. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, pp. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

*Received December 14, 2021*

*Revised January 20, 2022*

*Accepted February 12, 2022*

**For citing:** Kocheva L.S., Karmanov A.P., Kanarskiy A.V., Kanarskaya Z.A., Semenov E.I., Bogdanovich N.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 2, pp. 73–84. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220210730.