



Сорбенты графенового типа для элиминации микотоксина STE

А.П. Возняковский, А.Ю. Неверовская (ФГБУ «ВНИИСК», Санкт-Петербург)

А.П. Карманов, Л.С. Кочева (Институт биологии УрО РАН, Сыктывкар)

А.А. Возняковский, ФТИ РАН (Санкт-Петербург)

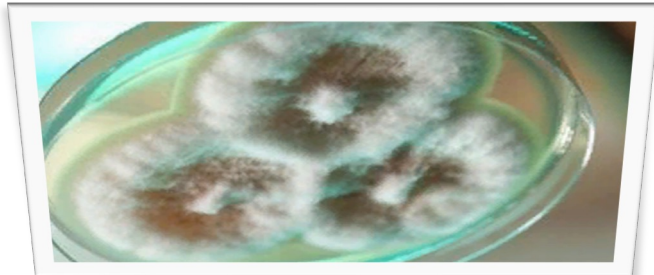
А.В. Канарский, Э.И. Семенов (ФГБНУ «ФЦТРБ-ВНИИВ», Казань)

продовольственная

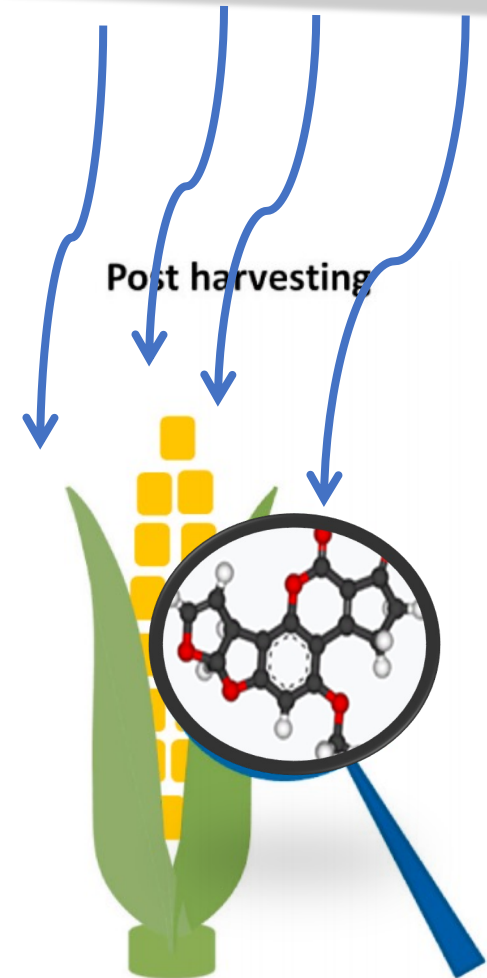
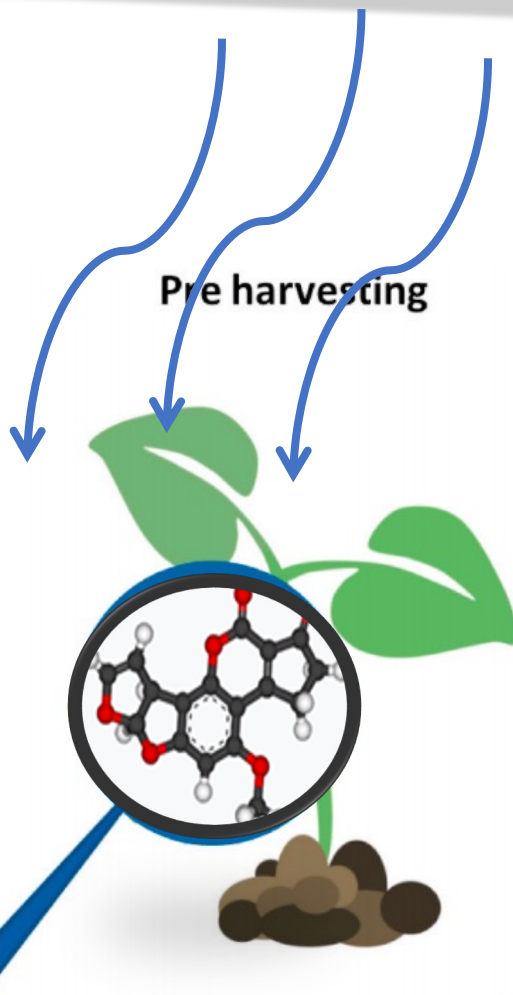
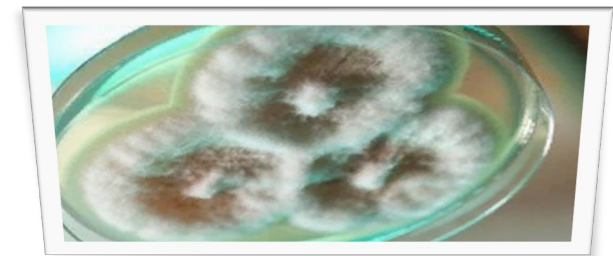
проблема



Обеспечение продовольственной безопасности – серьёзная проблема, с которой сталкивается мировая экономика. Решение этой проблемы требует комплексного междисциплинарного подхода. В частности, важной задачей обеспечения продовольственной безопасности является исключение потерь сырья биологического происхождения и конечных продуктов его переработки вследствие поражения плесневыми грибами и, как следствие, поражение микотоксинами.



Микотоксины – это токсичные вещества природного происхождения, вырабатываемые некоторыми видами плесневых грибов. Плесневые грибы паразитируют на многих видах продовольственной продукции, таких как злаки, сухофрукты, орехи и специи. Появление плесени может иметь место как до, так и после уборки урожая, на этапе хранения и/или на готовых продуктах питания в условиях благоприятной температуры и высокой влажности. Большинство микотоксинов отличается химической стабильностью и не разрушается в процессе термической обработки.



Действие микотоксинов в истории

Отравления микотоксинами происходили на протяжении всей истории человечества. Еще в 1129 году в Париже погибло четырнадцать тысяч человек от употребления хлеба, который был заражен ядовитым грибом.

Впервые термин «микотоксикоз» применил А. Х. Саркисов в 1948 году в своей работе. А в 1960 году в Великобритании случился массовый падеж индеек, которые отравились кормом, содержащим арахисовую муку. Через некоторое время из арахисовой муки впервые выделили микотоксин – афлатоксин.

Отравления микотоксинами стали происходить в более крупных масштабах в последнее время. Это связано с тем, что земледелие, в котором используют некачественные удобрения, стало более интенсивным. Зерновые культуры, зараженные микотоксинами, составляют 25% от всего сырья в мире.

Микотоксины: в чем опасность?

Обладают мутагенными, канцерогенными и тератогенными свойствами.

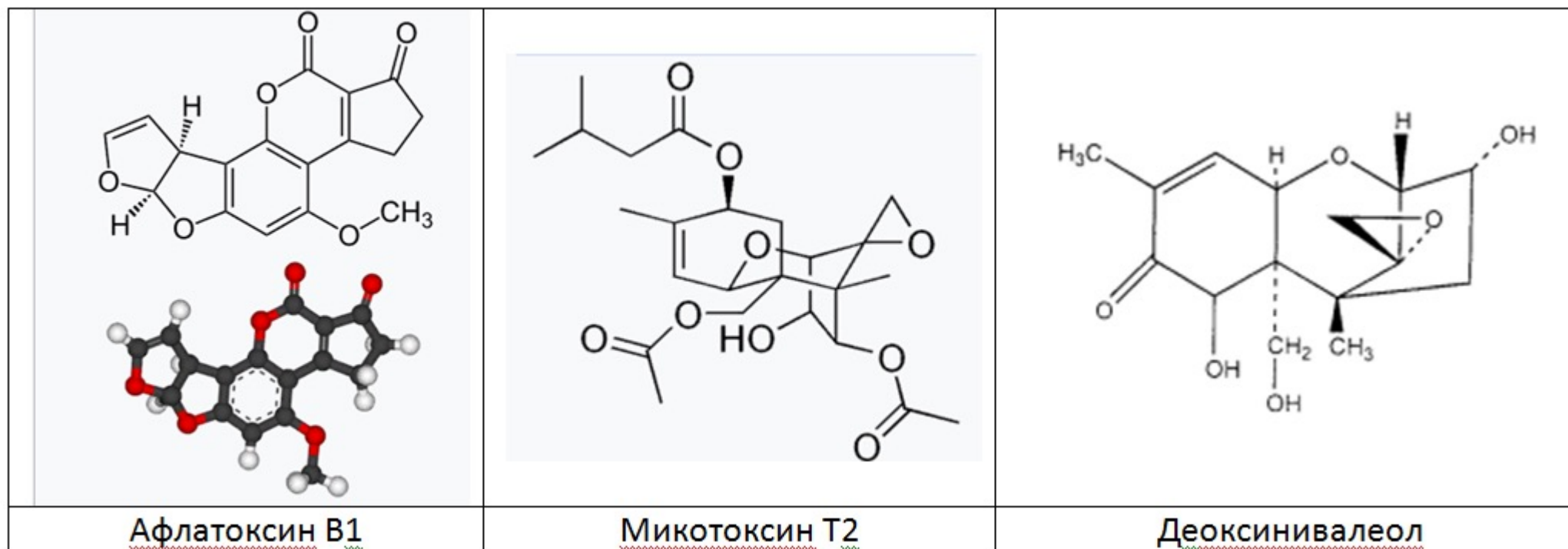
Заболевания, вызываемые воздействием микотоксинов, известны как микотоксикоз.

Микотоксины имеют различные острые и хронические воздействия на людей и животных и часто приводят к их гибели.

Сельское хозяйство производит миллионы тонн продукции, которые нужно хранить и очищать. Поэтому не смотря на все попытки **исключить попадание микотоксинов** в продукты питания избежать этого **полностью так и не удастся.**



С химической точки зрения структура молекул микотоксинов варьируется от простых молекул, содержащих гетероциклические, до более сложных молекул, с 6–8 нерегулярно расположенными гетероциклическими кольцами



Дезоксиниваленол

Химическая структура некоторых микотоксинов



Volume

Food and Chemical Toxicology

ISSN 0278-6915

Editor-in-Chief

Bryan Dolaney

Co-Editors

Wen Chen

Siegfried Knasmueller

Chada Reddy

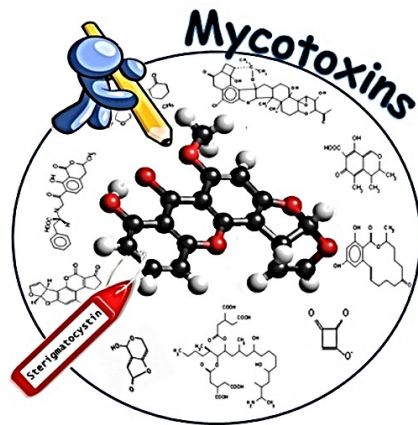
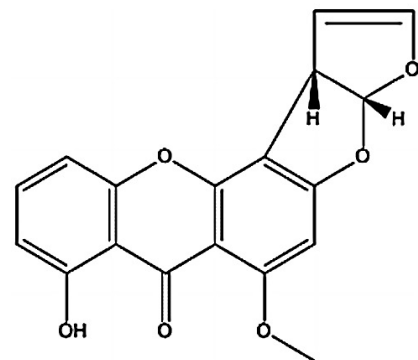
RIFM Managing Editor

Saura Sahu

STERIGMATOCYSTIN: A MYCOTOXIN TO BE SERIOUSLY CONSIDERED

In Vivo Genotoxicity and Toxicity Assessment of Sterigmatocystin Individually and in Mixture with Aflatoxin B1

Sterigmatocystin in foodstuffs and feed: aspects to consider

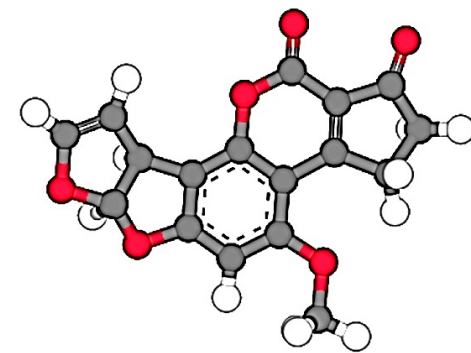
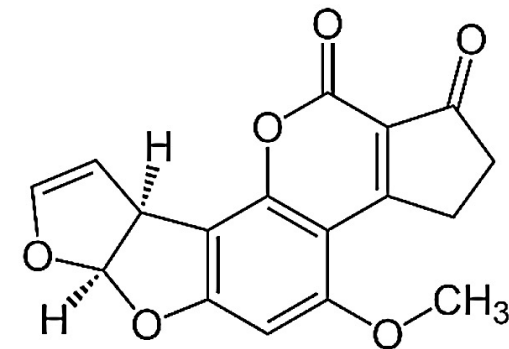


Стеригматоцистин (STE).

Вследствие глобального изменения климата штаммы микотоксинов, которые встречались ранее только в странах с тропически-субтропическим климатом, регистрируются и странах с умеренным климатом, в частности, и в нашей стране.

Это приводит к новым вызовам в борьбе за продовольственную безопасность.

Один из таких вызовов – микотоксин стеригматоцистин (STE).



Афлатоксин В1 (AFB1)

Что делать?

Борьба с микотоксикозом – комплексная проблема

Профилактику и лечение микотоксикозов нужно проводить комплексно:

- Использование только качественных кормов и их составляющих;
- Регулярный лабораторный контроль содержания микотоксинов в кормовом сырье и продовольствие;
- Соблюдение условий хранения зерна и правильной технологии кормления;
- Применение эффективных адсорбентов и энтеросорбентов микотоксинов.

**НАИБОЛЕЕ РАЦИОНАЛЬНЫМ
МЕТОДОМ СЧИТАЕТСЯ
ВВЕДЕНИЯ В РАЦИОН СКОТА
ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ.
ОН ЖЕ НА ДАННЫЙ МОМЕНТ
ПРИЗНАН НАИБОЛЕЕ
ЭФФЕКТИВНЫМ**

Энтеросорбенты — сорбенты, осуществляющие иммобилизацию экзо- и эндогенных веществ в ЖКТ

Эффективность адсорбента зависит:

- 1.** Эффективность сорбентов в отношении микотоксинов избирательна. Это зависит, как от физико-химического строения сорбента, так и микотоксина.
- 2.** Важной характеристикой сорбционной эффективности сорбента является способность удерживать связанные микотоксины при смене рН с кислого на слабощелочной (десорбция).
- 3.** При контаминации корма микотоксинами в концентрациях сравнимых или выше МДУ, норма ввод сорбента должна быть не менее 1% и повышаться пропорционально степени заражения корма.

Какой сорбент выбрать:

Последние исследования показали, что серьезную конкуренцию известным сорбентам составляют 2D наноклероды (GO, rGO)



SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

The use of innovative and efficient nanocomposite (magnetic graphene oxide) for the reduction on of *Fusarium* mycotoxins in palm kernel cake

A. A. Pirouz^{1,2}, J. Selamat^{3,4}, S. Z. Iqbal¹, H. Mirhosseini³, R. Abedi Karjiban⁴ & F. Abu Bakar¹

Received: 5 March 2016

Accepted: 7 September 2017

Published online: 29 September 2017

In vitro adsorption-desorption of aflatoxin B1 on Pepper's lignins isolated from grassy plants.

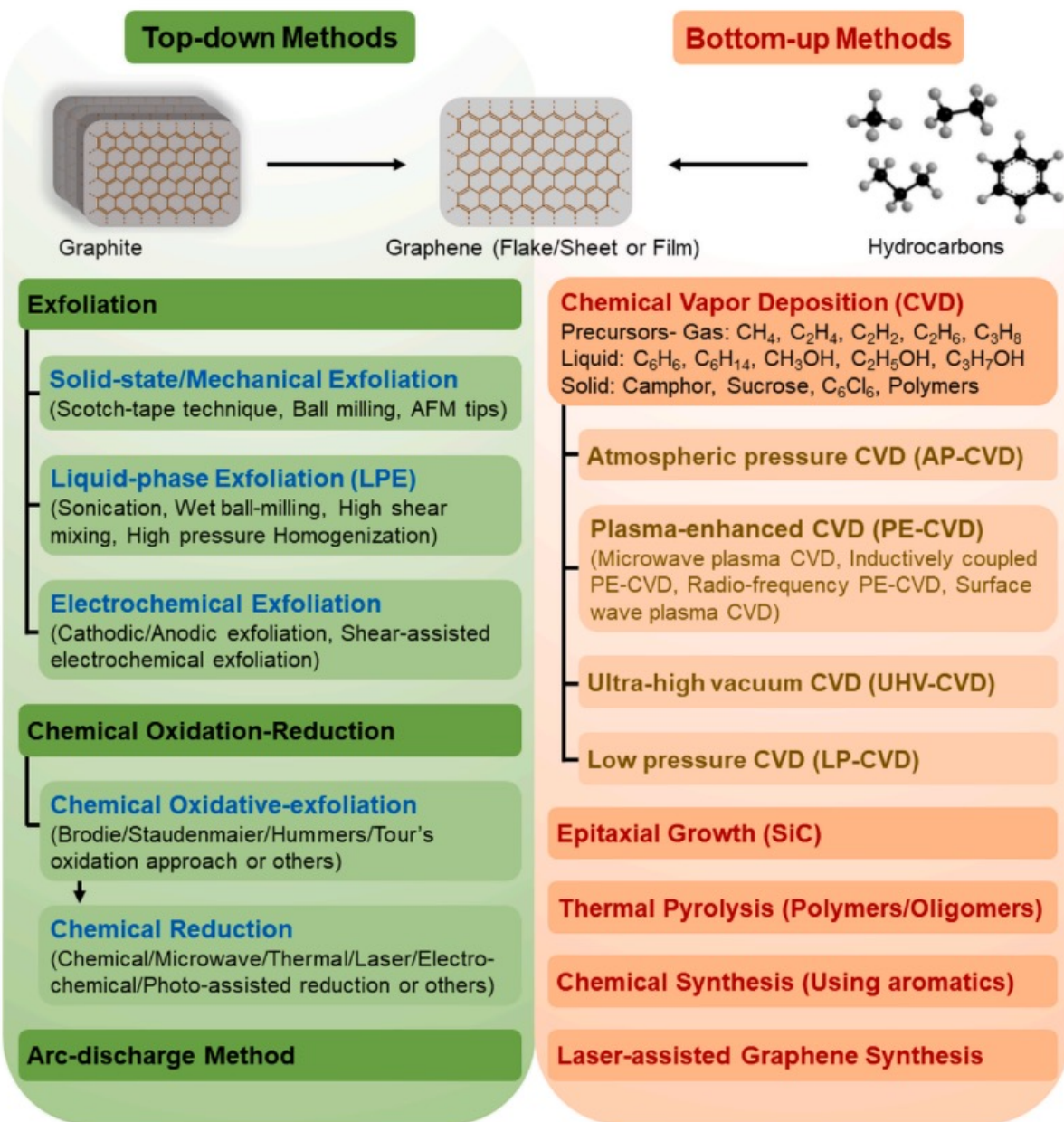
Author(s): Karmanov, A. P.; Kanarsky, A. V.; Kanarskaya, Z. A.; Kocheva, L. S.; Semenov, E. I.; Bogdanovich, N. I.; Belyy, V. A.

Usability of graphene oxide as a mycotoxin binder: In vitro study

Pavel Horky, Eva Venusova, Tereza Aulichova, Andrea Ridoskova, Jiri Skladanka, Sylvie Skalickova

Published: September 23, 2020 • <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0239479>

Недостатки методик синтеза ГНС



Существующие методики не позволяют синтезировать большие объемы ГНС высокого качества с приемлемой себестоимостью

Задачи:

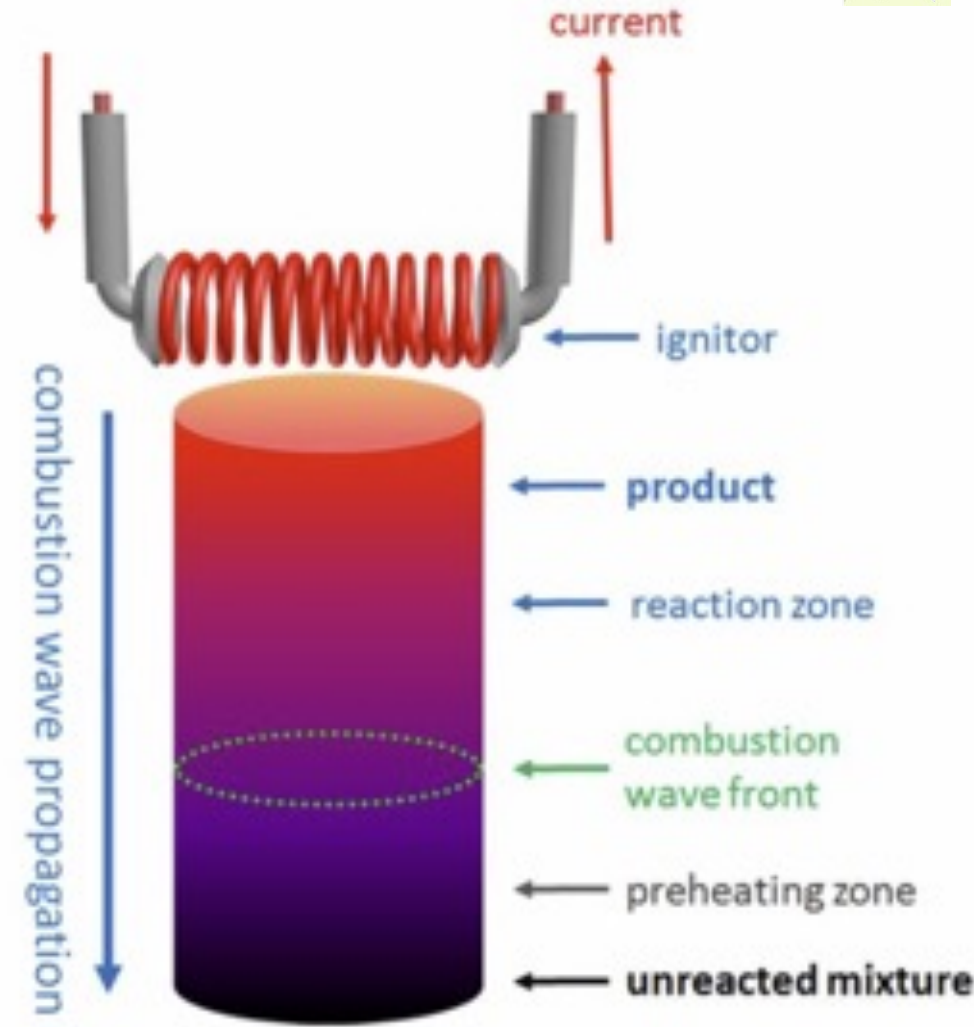
- 1) Необходима методика синтеза больших объемов графеновых структур высокого качества и низкой себестоимостью
- 2) Необходима простая и высокопроизводительная методика синтеза 2D графеновых структур на

Постановка задачи



Разработать эффективную легко масштабируемую технологию получения 2D графеновых структур перспективных для использования в качестве высокоэффективных сорбентов микотоксинов

Был выбран метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза



ПРОЦЕСС СВС

Достоинства технологии:

1) Дешевизна

Используются дешевые реагенты

2) Простота

Не требует спец. Оборудования, есть возможность создания мобильной версии установки

3) ВЫСОКАЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ.

Ограничена только размером реактора, позволяет получать GnP вплоть до тонн.



Модель процесса

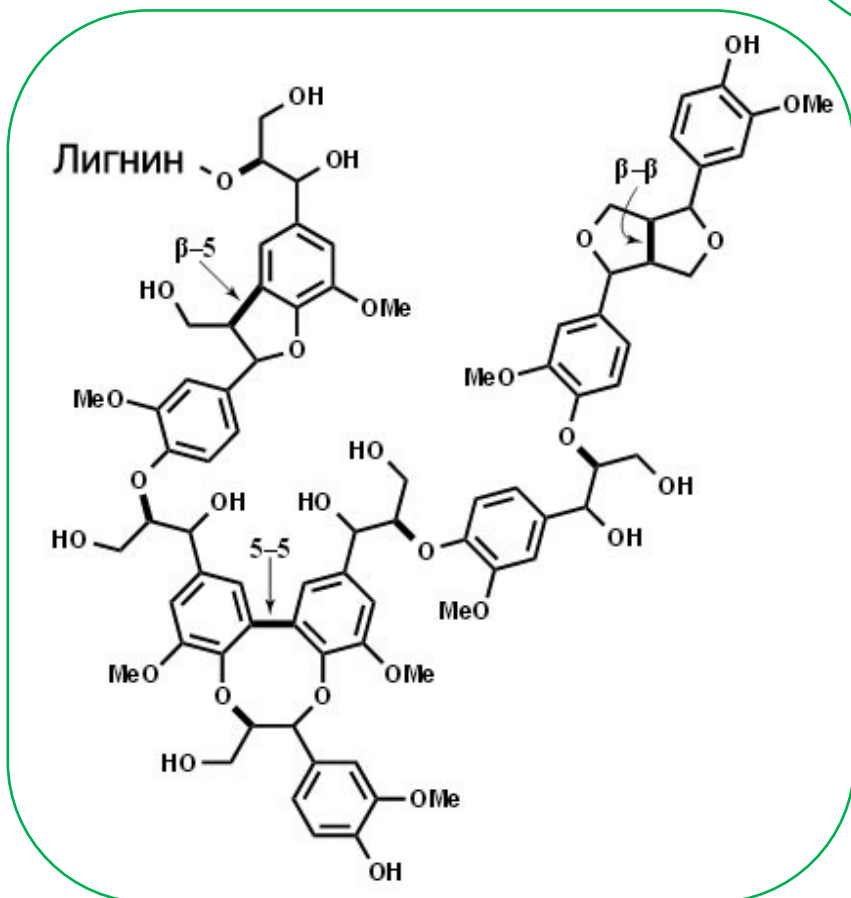
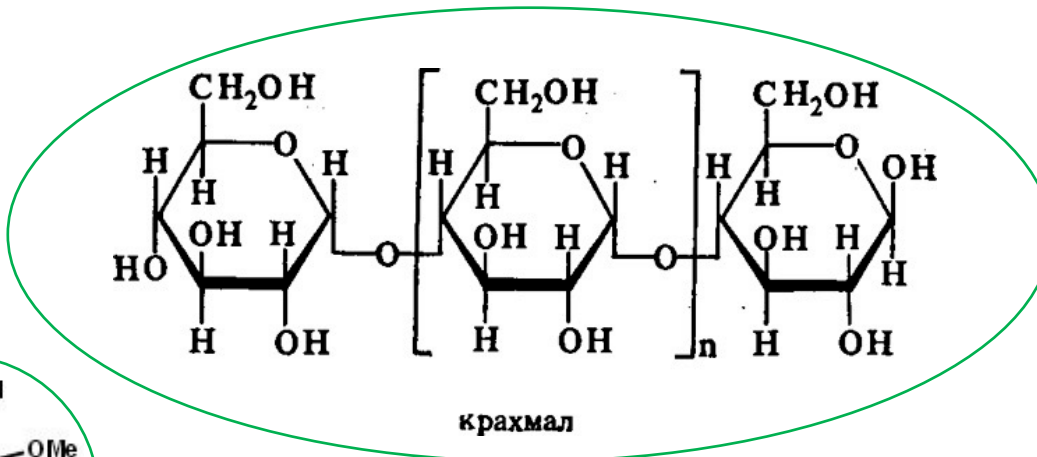
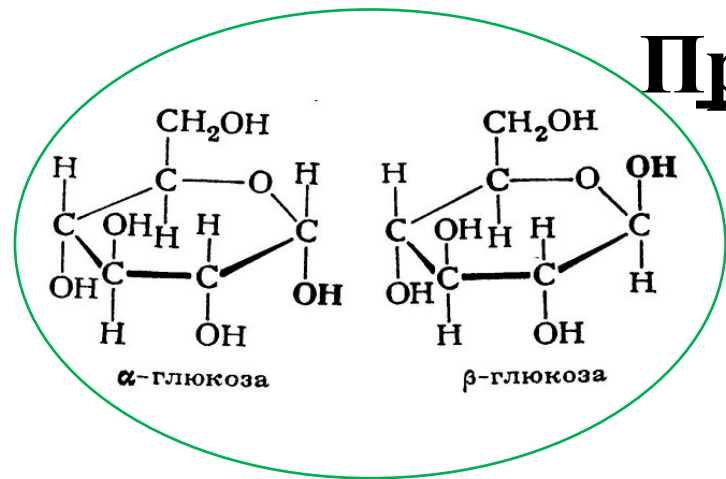


Экспериментальная реализация

Наиболее часто реализуемые параметры СВС-процесса:

- | | |
|---------------------------------|----------------|
| (1) Скорость горения - | (0.1-20 см/с); |
| (2) Температура горения - | (2300-3800 K); |
| (3) Скорость нагревания в волне | (1000 и более, |
| °C/с). | |

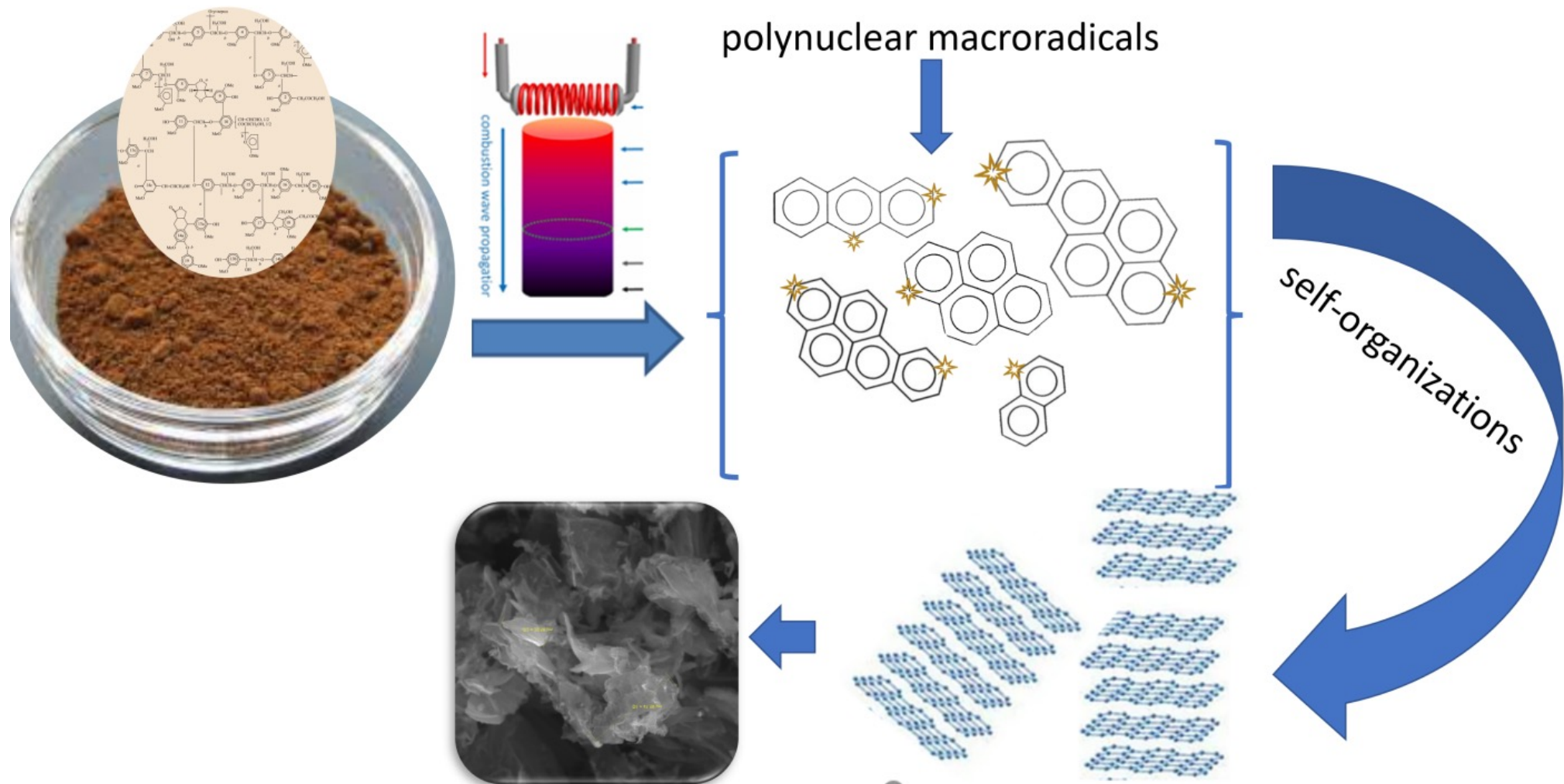
Прекурсоры (исходные биополимеры)



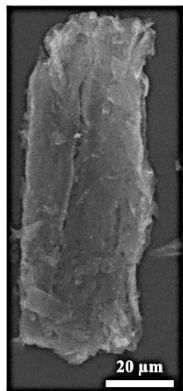
Химический состав коры

Компонент	Содержание, %
Эфирорастворимые вещества	3,5 – 4,5
Водорастворимые вещества	3 - 8
Танины	1 – 3,5
Щелочерастворимые вещества	32 – 45,5
Целлюлоза	17,5 - 26
Лигнин	21,5 – 24,5

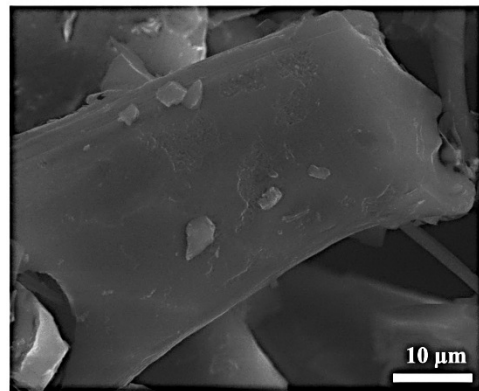
Схема карбонизации биополимеров в условиях процесса СВС



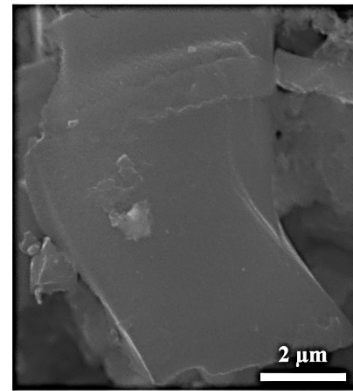
Характеризация синтезированного FLG



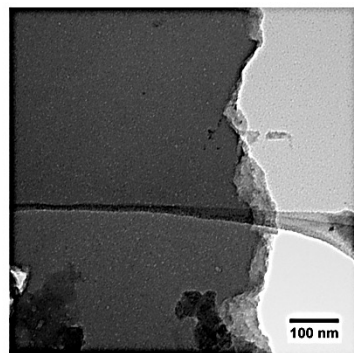
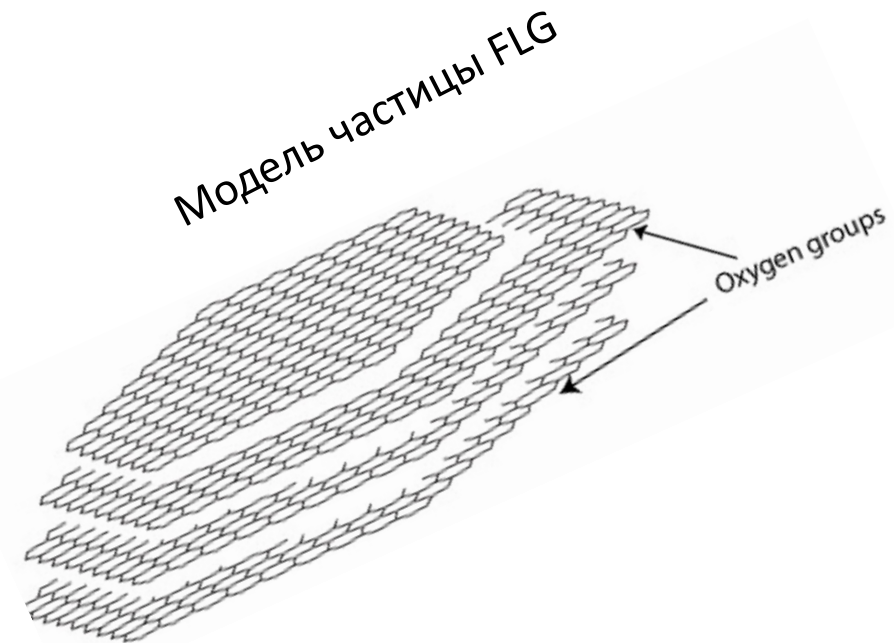
a



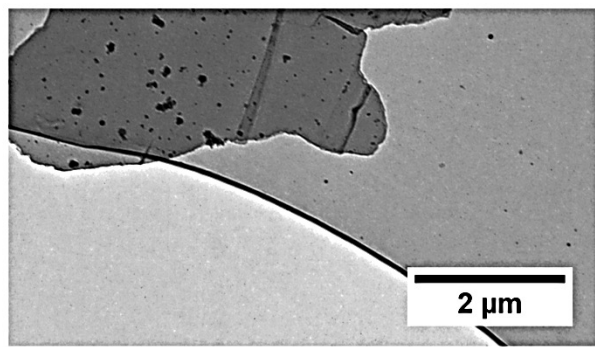
b



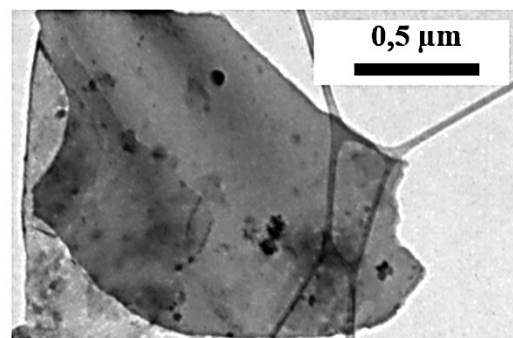
c



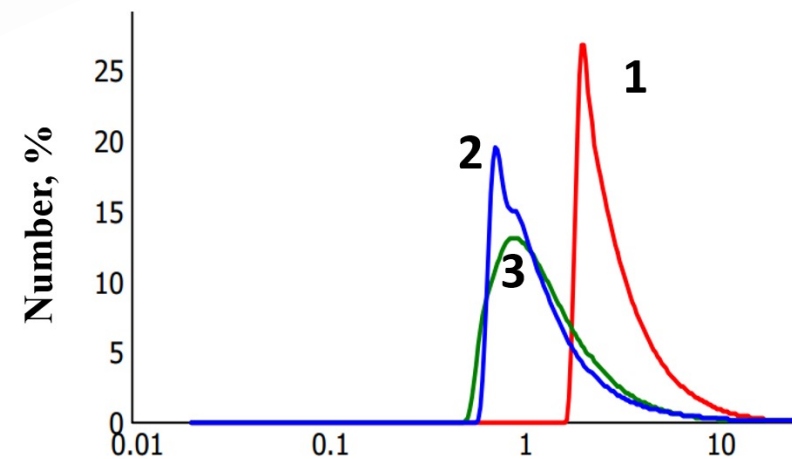
d



e



f



Particle size, μm

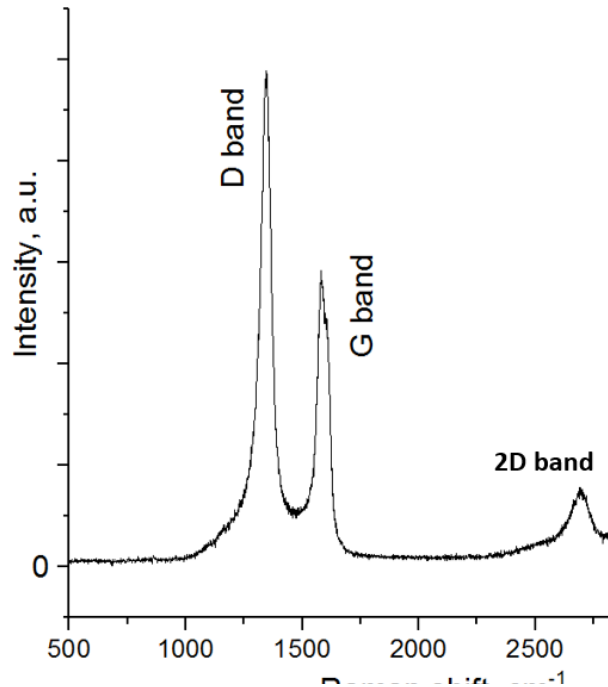
Данные DLS

a, d – ЛИГНИН

b, e – ЦЕЛЛЮЛОЗА

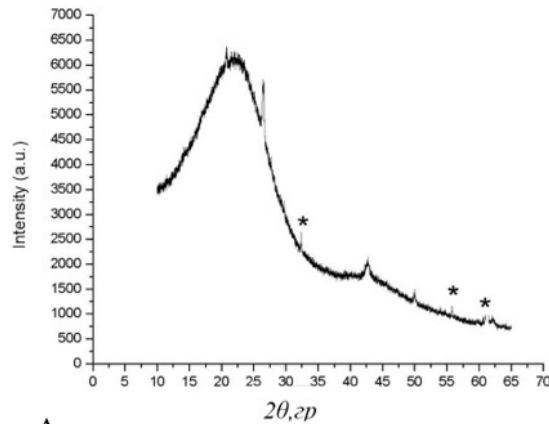
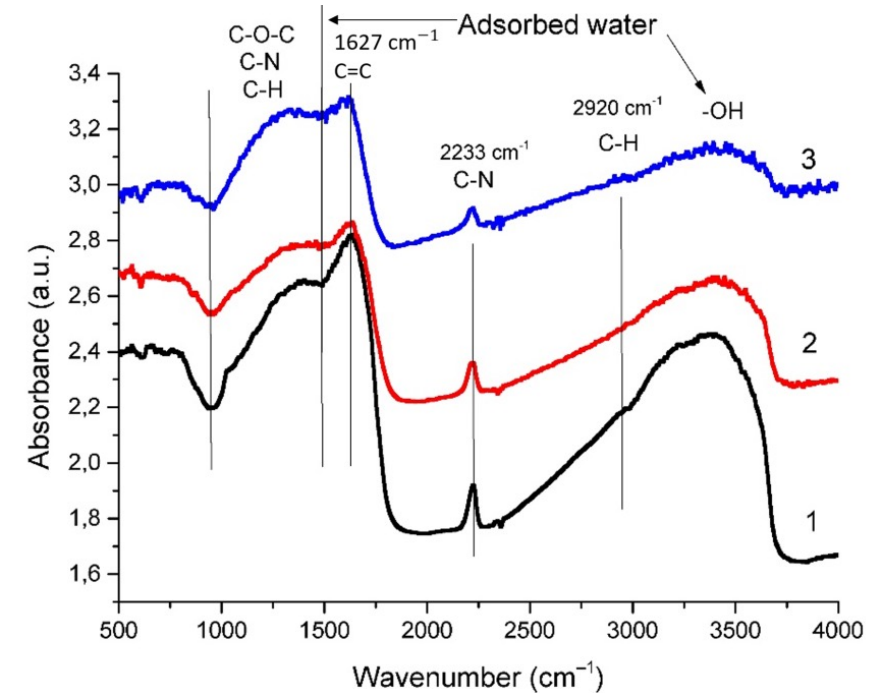
c, f – КОРА СОСНЫ

Характеризация синтезированного *FLG*

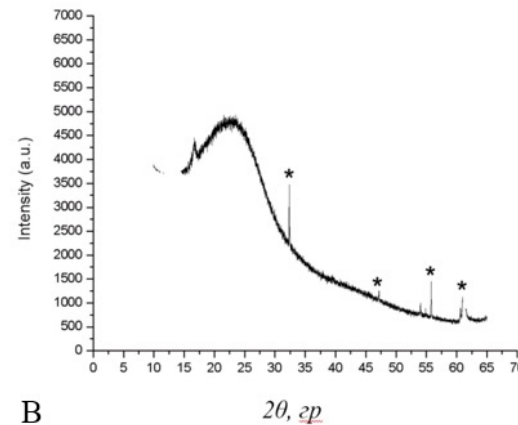


Образец	Удельная поверхность, м ² /г
Из лигнина	499
Из целлюлозы	672
Из коры сосны	554

Ключевой вклад в удельную поверхность вносят микропоры (>97%)



A



B

Комплекс взаимодополняющих данных спектрального анализа и электронной микроскопии позволило нам заключить, что карбонизированные продукты можно сопоставить с 2D наноуглеродом – малослойным графеном.

Voznyakovskii, A.P; Vozniakovskii, A.A.; Kidalov, S.V., New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers //Nanomaterials 2022, 12 (4), 657.

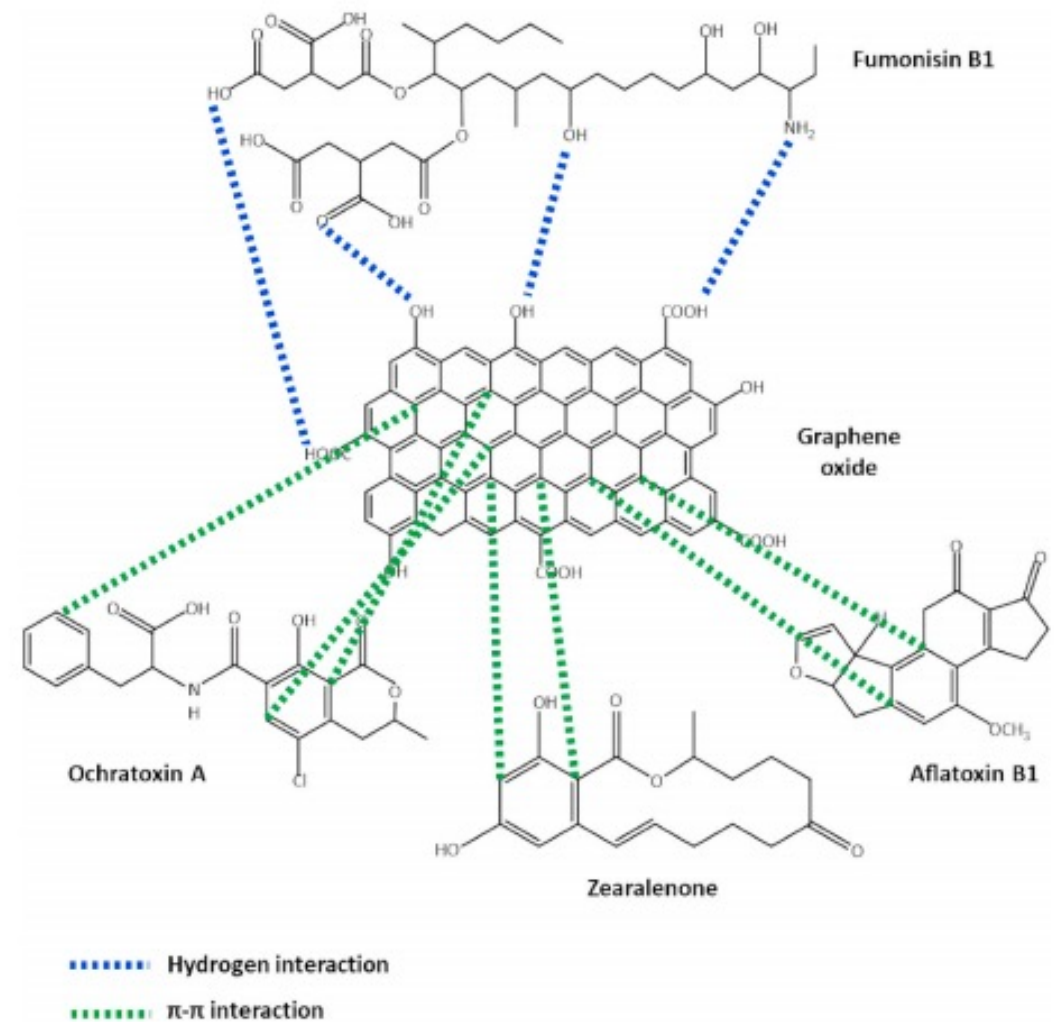
Рисунок 3. Дифрактограммы частиц карбонизированного лигнина (A) и частиц карбонизированной коры сосны (B)

Почему именно 2D графеновые структуры

Синергетический эффект действия водородных сил, дополненных π - π взаимодействием при большой удельной поверхности

Таблица 1. Поверхностные характеристики малослойного графена, синтезированного из различных биополимеров

Тип пор	Объем пор, см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г
<i>FLG lg</i>		
микропоры (<2 нм)	0,1671	497,00
мезопоры (2-50 нм)	0,0164	1,93
макропоры (>50 нм)	0,0099	0,27
Суммарно	0,1934	499,20
<i>FLG cel</i>		
микропоры (<2 нм)	0,2134	658,07
мезопоры (2-50 нм)	0,0451	13,88
макропоры (>50 нм)	0,0004	0,05
Суммарно	0,2589	672,00
<i>FLG b</i>		
микропоры (<2 нм)	0,1490	540,58
мезопоры (2-50 нм)	0,0415	13,13
макропоры (>50 нм)	0,0508	0,44
Суммарно	0,3413	554,15



Методика определения сорбционной способности сорбента (Метод In vitro):

Максимальная сорбционная емкость сорбента = Практический коэффициент полезного действия сорбента определяется в процентах по разности между адсорбцией (связыванием) и десорбцией (высвобождением).

Чем выше этот коэффициент (Net Efficiency), тем эффективнее адсорбция – тем большее количество связанного и, тем самым, дезактивированного микотоксина.

Сорбция микотоксинов определяется количественно при различных рН, имитирующих смену кислотности среды в пищеварительном тракте животных. Величину адсорбции и десорбции (в мкг/кг) измеряют по утвержденной методике при постановке теста In vitro.



Исследование сорбционной эффективности в отношении микотоксина Т2

В качестве характерного образца микотоксинов использовали 4, 15-диацетокси-8-(3-метилбутирилокси)-12, 13-эпокситрихотецена-3-ол (микотоксин Т-2, «Fermentek Ltd.», Израиль).

Исследования проводились в условиях, моделирующие желудочно-кишечный тракт млекопитающих (Т= 37 °С) с изменением значения показателя кислотности с желудочного (рН=2) на кишечный (рН =8). Сорбционная активность или показатель необратимой адсорбции оценивается по разности показателей сорбции при разных значениях рН.



Прекурсор	Сорбция	Десорбция	Необратимая адсорбция
Лигнин	96,0±0,79	0,17±0,02	95,3±0,87
Целлюлоза	>99,0	<0,1	>99,0
Кора сосны	96,4±0,61	<0,1	96,4±0,61

Исследование сорбционной эффективности FLG в отношении микотоксина STE

Образец стеригматоцистина производства «Fermentek Ltd.», Израиль).

Прекурсор	Адсорбция (pH2), %	Десорбция (pH8), %	«Истинная» адсорбция, %
МГС-1 ¹	78,1	20,5	62,1
МГС-2 ²	82,6	13,3	71,6
МГС-3 ³	93,7	9,6	84,7
МГС-4 ⁴	91,2	3,3	88,2

Примечание: ¹ сульфатный лигнина (не карбонизирован), ² из лигнина березы, ³ из целлюлозы, ⁴ из коры сосны

Заключение

- 1. Предложена высокопроизводительная методика получения FLG карбонизацией биополимеров в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза*
- 2. Исследована сорбционная способность синтезированных образцов FLG в отношении микотоксина STE в условиях, моделирующих среду в желудочно-кишечном тракте млекопитающих. Показано наличие тесной корреляционной взаимосвязи между удельной поверхностью образцов и их сорбционной способностью в отношении микотоксина STE.*
- 3. Результаты показывают существенное преимущество FLG, полученных карбонизацией природных биополимеров, над некарбонизированным сорбентом на основе технического сульфатного лигнина по всем сорбционно-десорбционным показателям. Таким образом, несомненна перспективность дальнейшей разработки сорбентов микотоксинов, обладающих высоким биомедицинским потенциалом, в рамках направления карбонизации растительного сырья в условиях процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.*
- 4. Выбор в качестве прекурсоров биополимеров, являющихся отходами переработки лесной биомассы, - важный параметр улучшения экологии в местах их хранения.*



Лучше скажи мало, но хорошо. Спасибо за внимание.