

# Сорбенты графенового типа для элиминации микотоксина STE

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

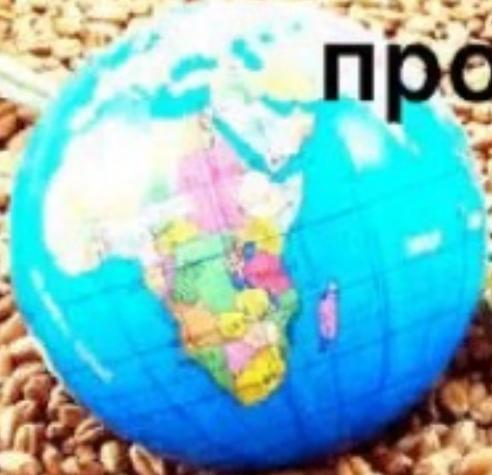
А.П. Карманов, Л.С. Кочева (Институт биологии УрО РАН, Сыктывкар)

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

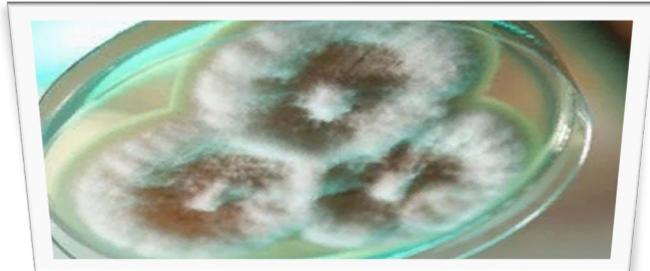
А.В. Канарский, Э.И. Семенов (ФГБНУ «ФЦТРБ-ВНИВИ», Казань)

# продовольственная

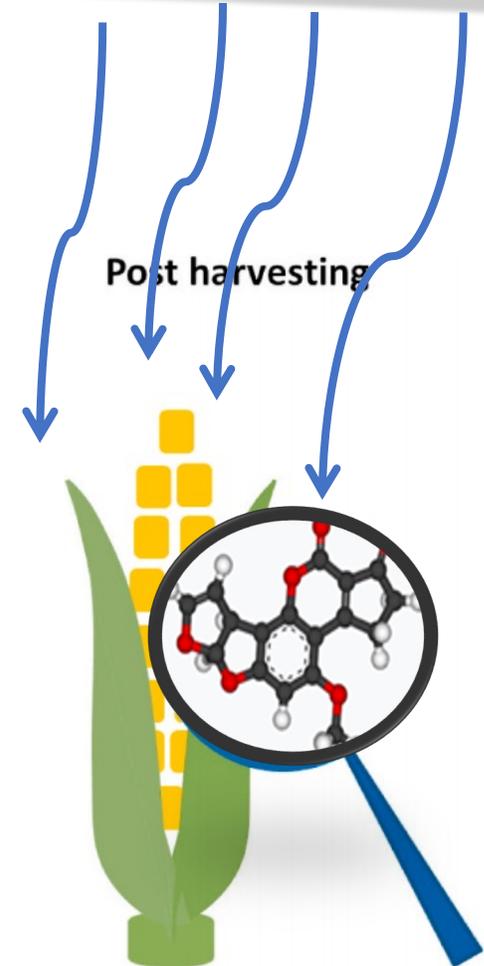
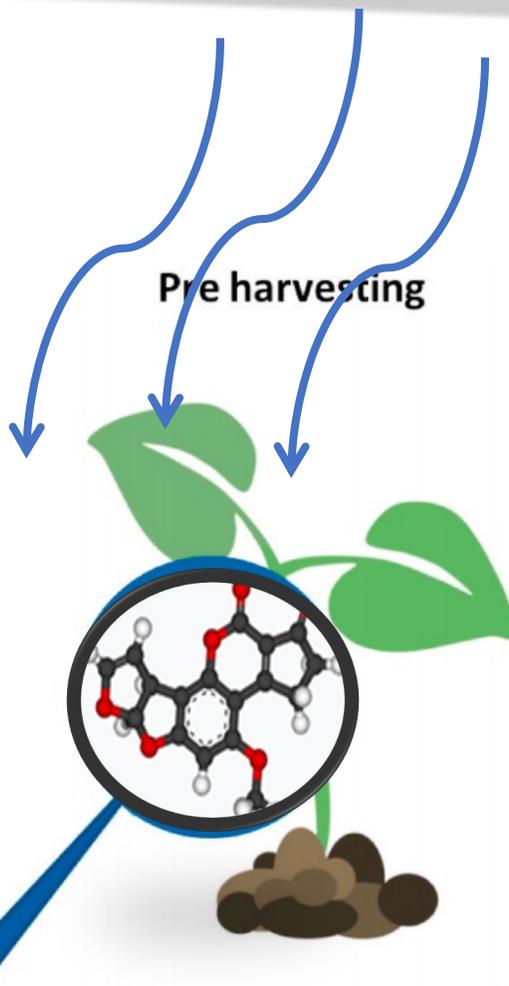
# проблема



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.

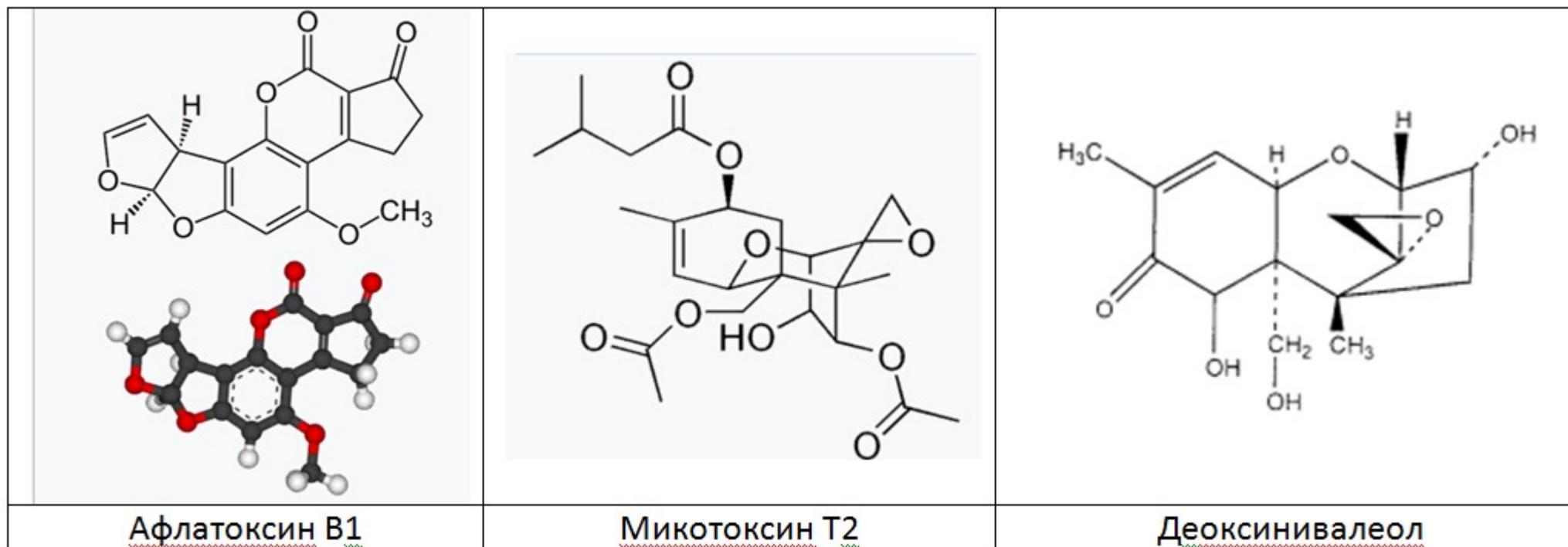
Заболевания, вызываемые воздействием микотоксинов, известны как микотоксикоз.

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

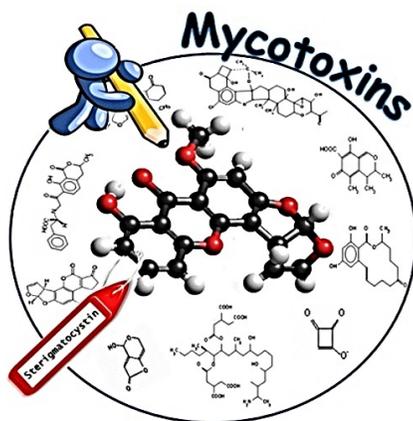
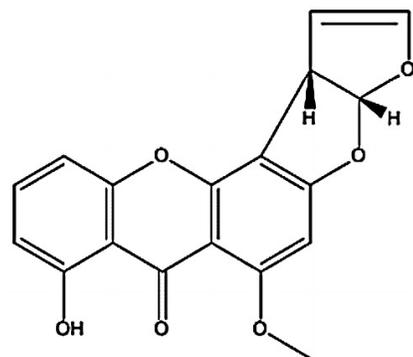
RIFM Managing Editor

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

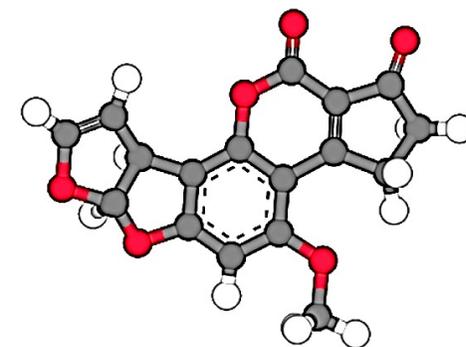
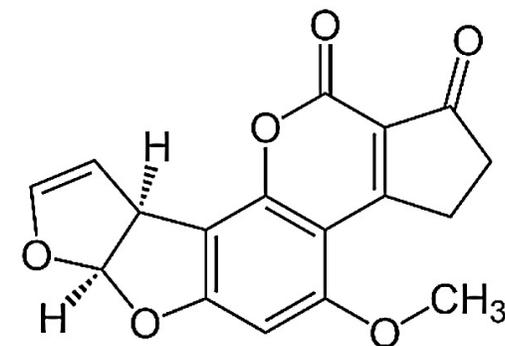


Стеригматоцистин (STE).

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)

Food Control 121 (2021) 107611  
Contents lists available at ScienceDirect  
Food Control  
journal homepage: [www.elsevier.com/locate/foodcont](http://www.elsevier.com/locate/foodcont)  
ELSEVIER  
Check for updates

Review  
**Graphene oxide as a novel tool for mycotoxin removal**  
Zuzana Bytesnikova<sup>a,b</sup>, Vojtech Adam<sup>a,b</sup>, Lukas Richtera<sup>a,b,\*</sup>  
<sup>a</sup> Department of Chemistry and Biochemistry, Mendel University in Brno, Zemedelska 1, 613 00, Brno, Czech Republic  
<sup>b</sup> Central European Institute of Technology, Brno University of Technology, Purkynova 656/123, 612 00, BRNO, Czech Republic  
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 60

## 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>

## 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<sup>1,2</sup>, J. Selamat<sup>3,4</sup>, S. Z. Iqbal<sup>1</sup>, H. Mirhosseini<sup>3</sup>, R. Abedi Karjiban<sup>4</sup> & F. Abu Bakar<sup>1</sup>

Received: 5 March 2016

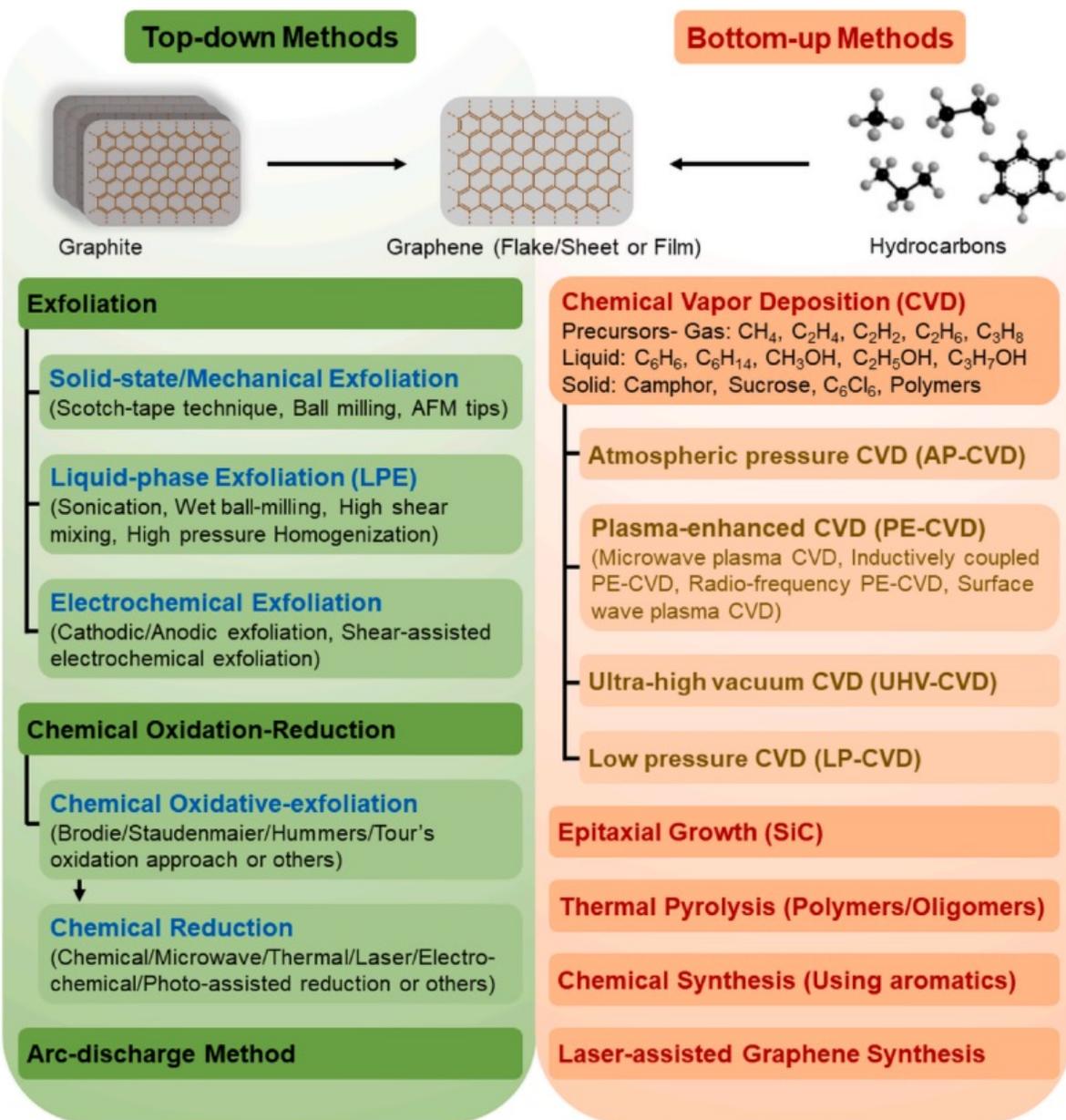
Accepted: 7 September 2017

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.

# Недостатки методик синтеза ГНС



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

## Задачи:

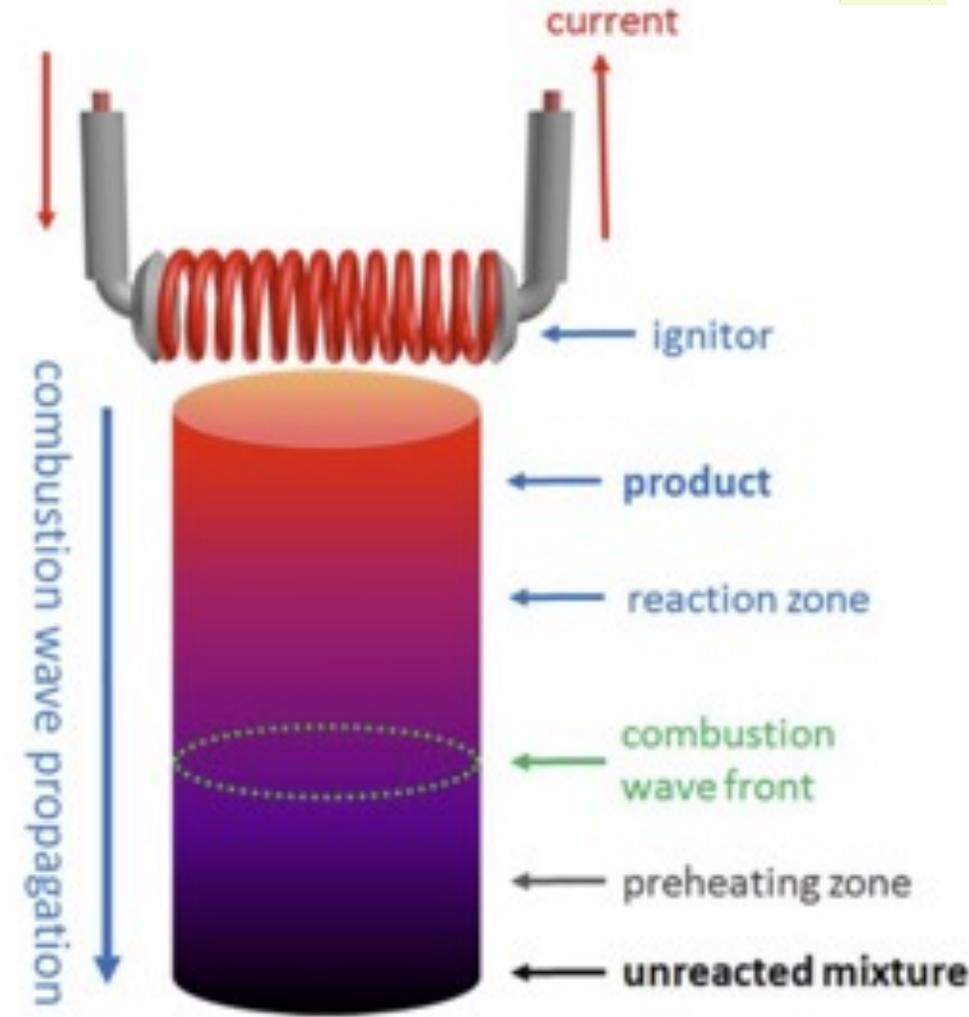
- 1) Необходима методика синтеза больших объемов графеновых структур высокого качества и низкой себестоимостью
- 2) Необходима простая и высокопроизводительная методика синтеза 2D графеновых структур на

# 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

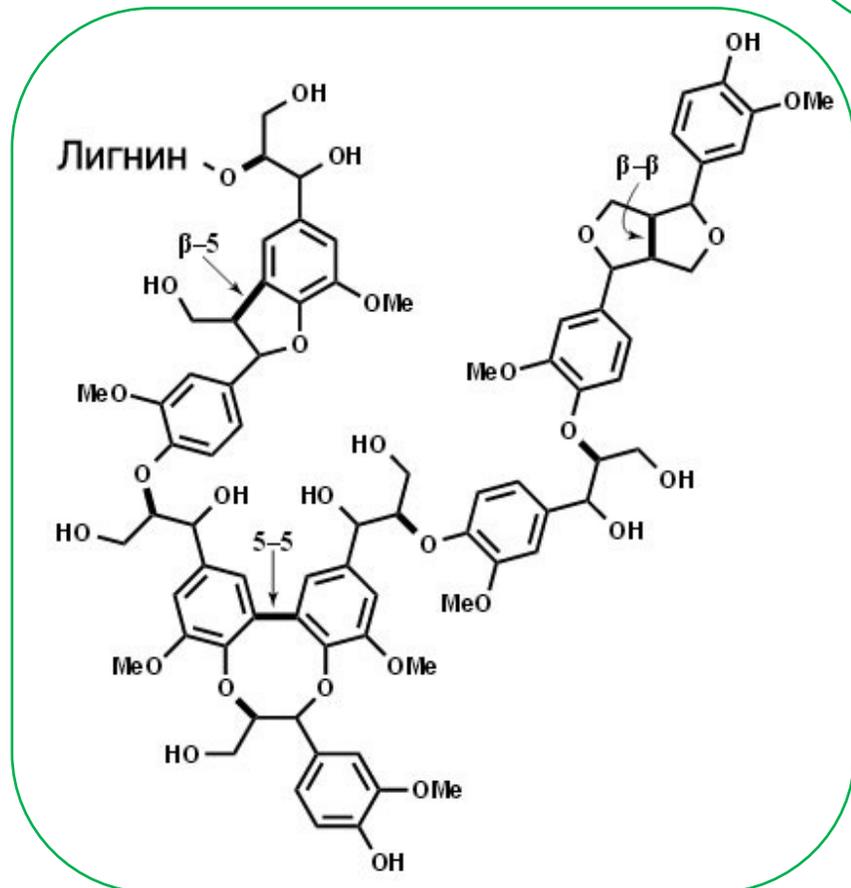
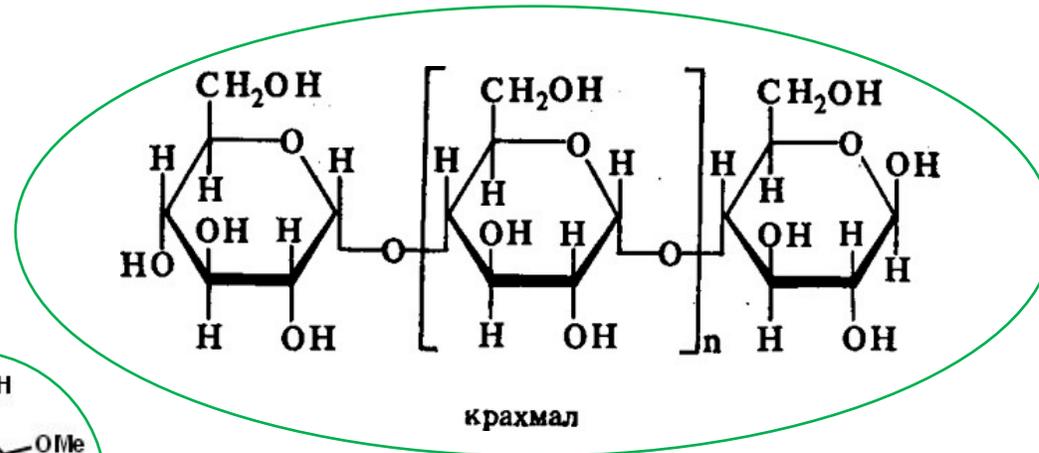
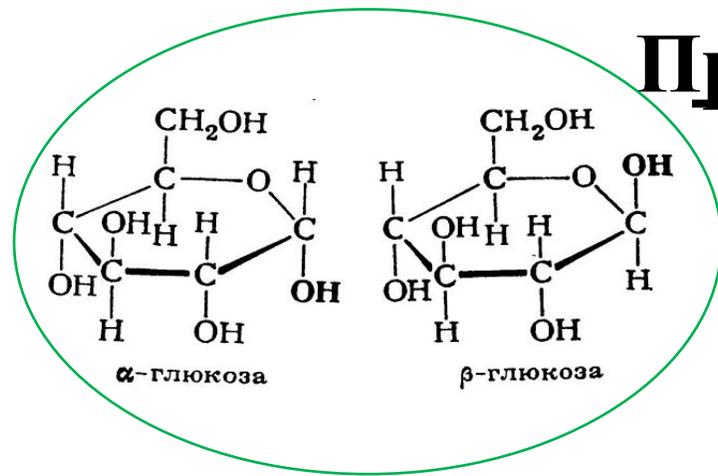


Экспериментальная реализация

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). |

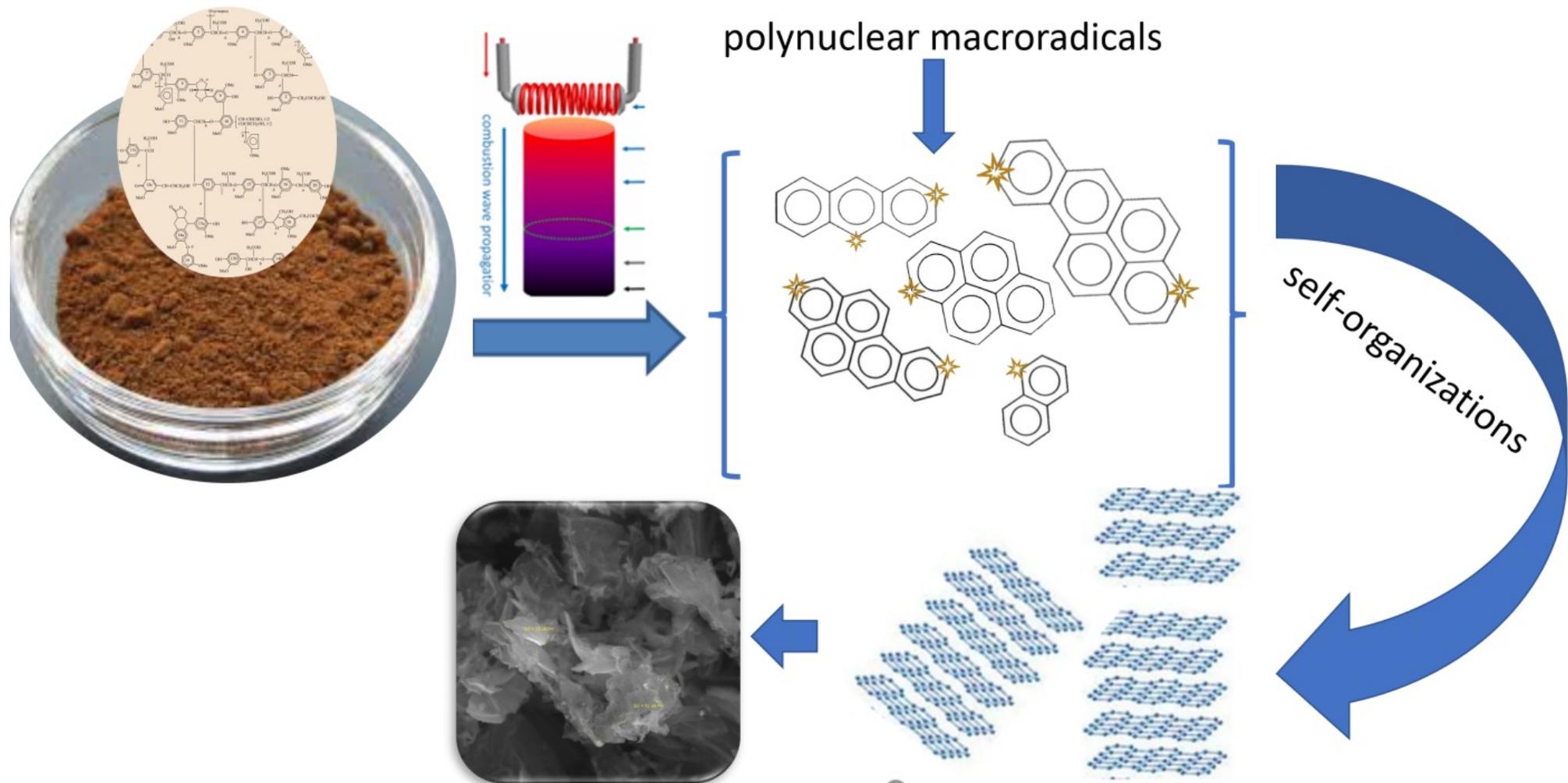
# Прекурсоры (исходные биополимеры)



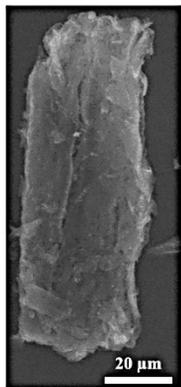
## Химический состав коры

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

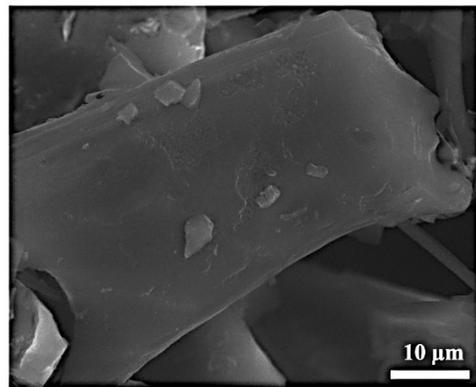
# Схема карбонизации биополимеров в условиях процесса СВС



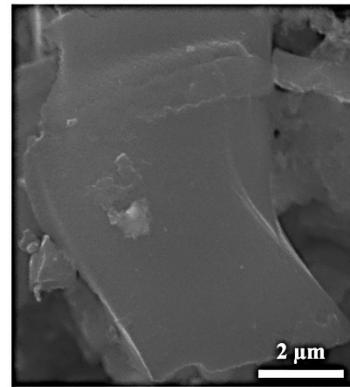
# Характеризация синтезированного FLG



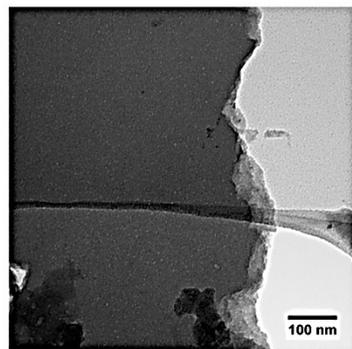
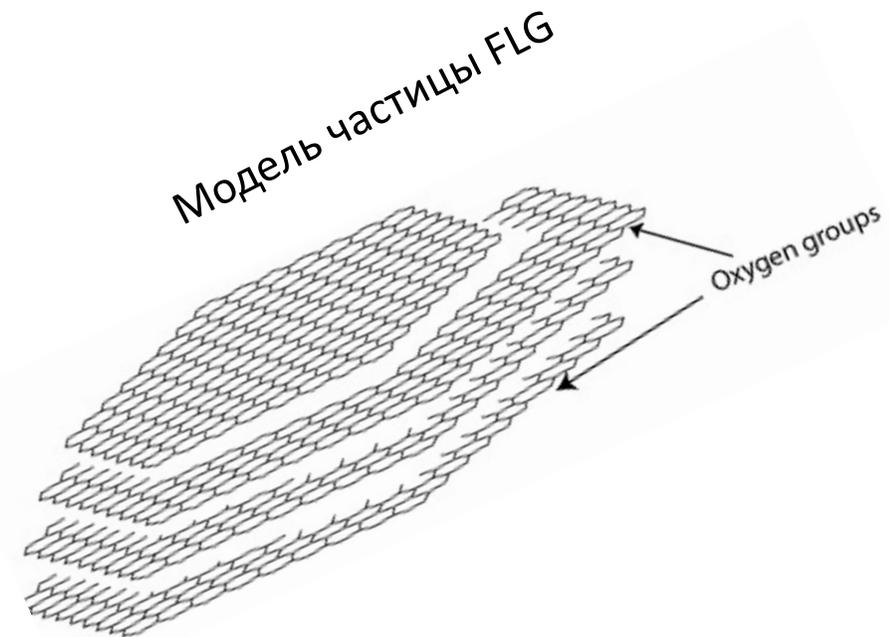
**a**



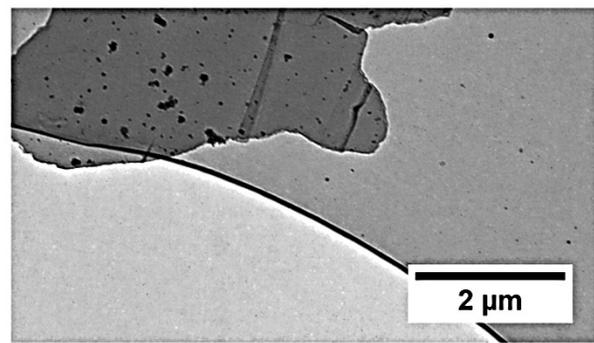
**b**



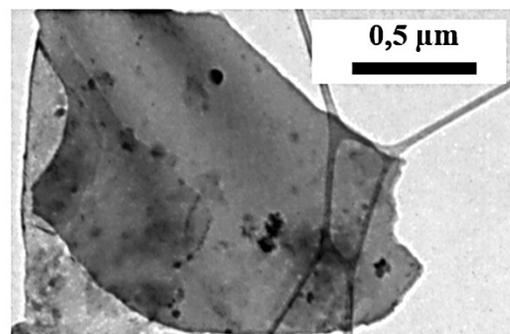
**c**



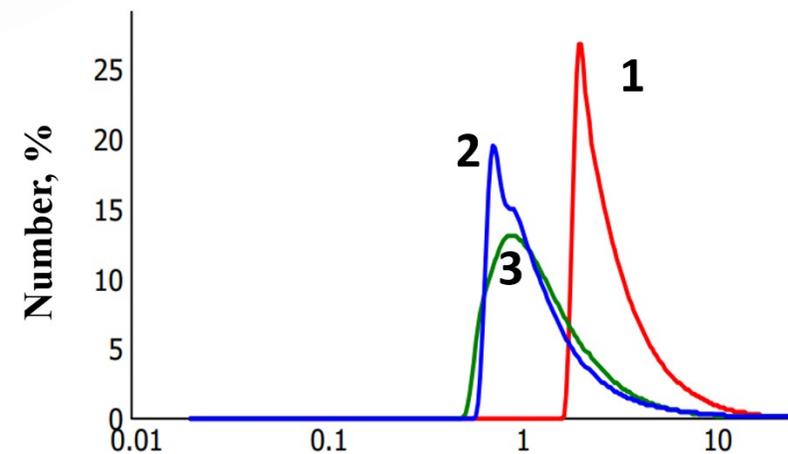
**d**



**e**



**f**



**a, d – ЛИГНИН**

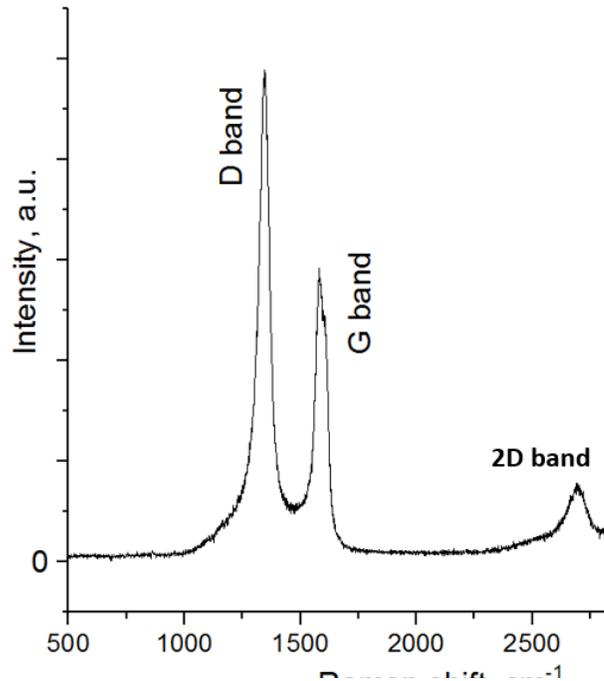
**b, e – ЦЕЛЛЮЛОЗА**

**c, f – КОРА СОСНЫ**

**Particle size, μm**

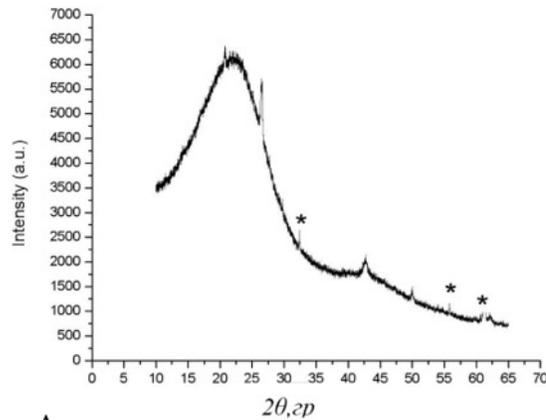
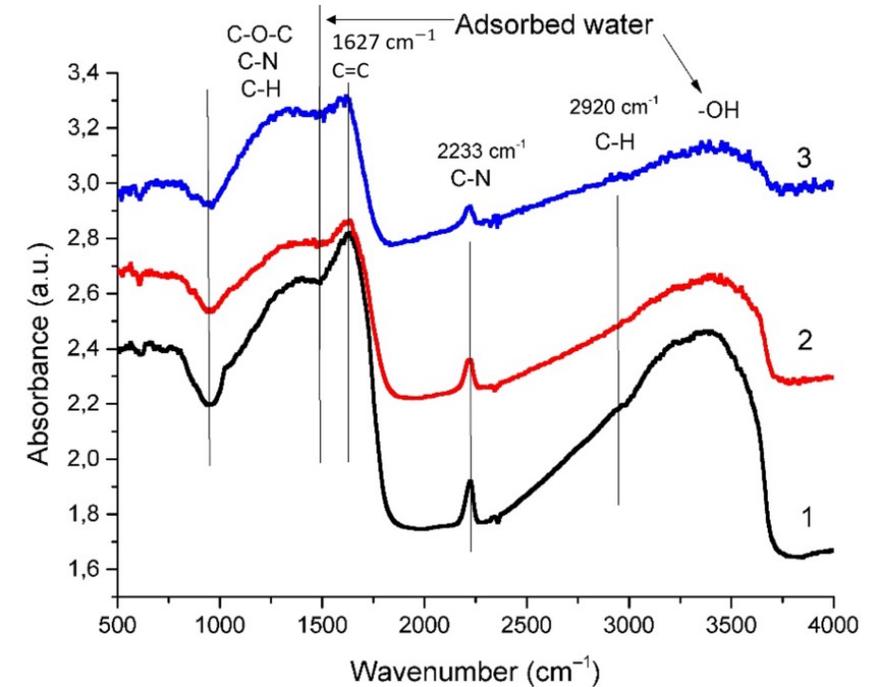
**Данные DLS**

# Характеризация синтезированного *FLG*

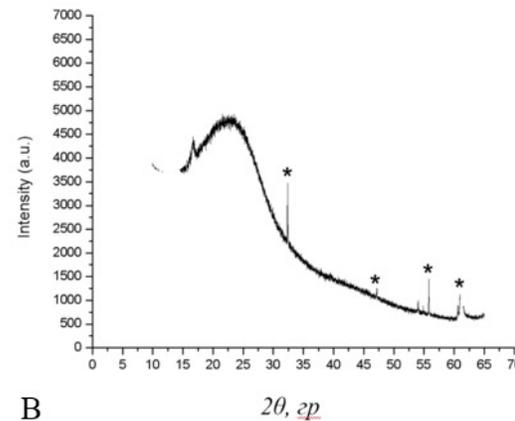


Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
Из лигнина	499
Из целлюлозы	672
Из коры сосны	554

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 нанокуглеродом – 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.*

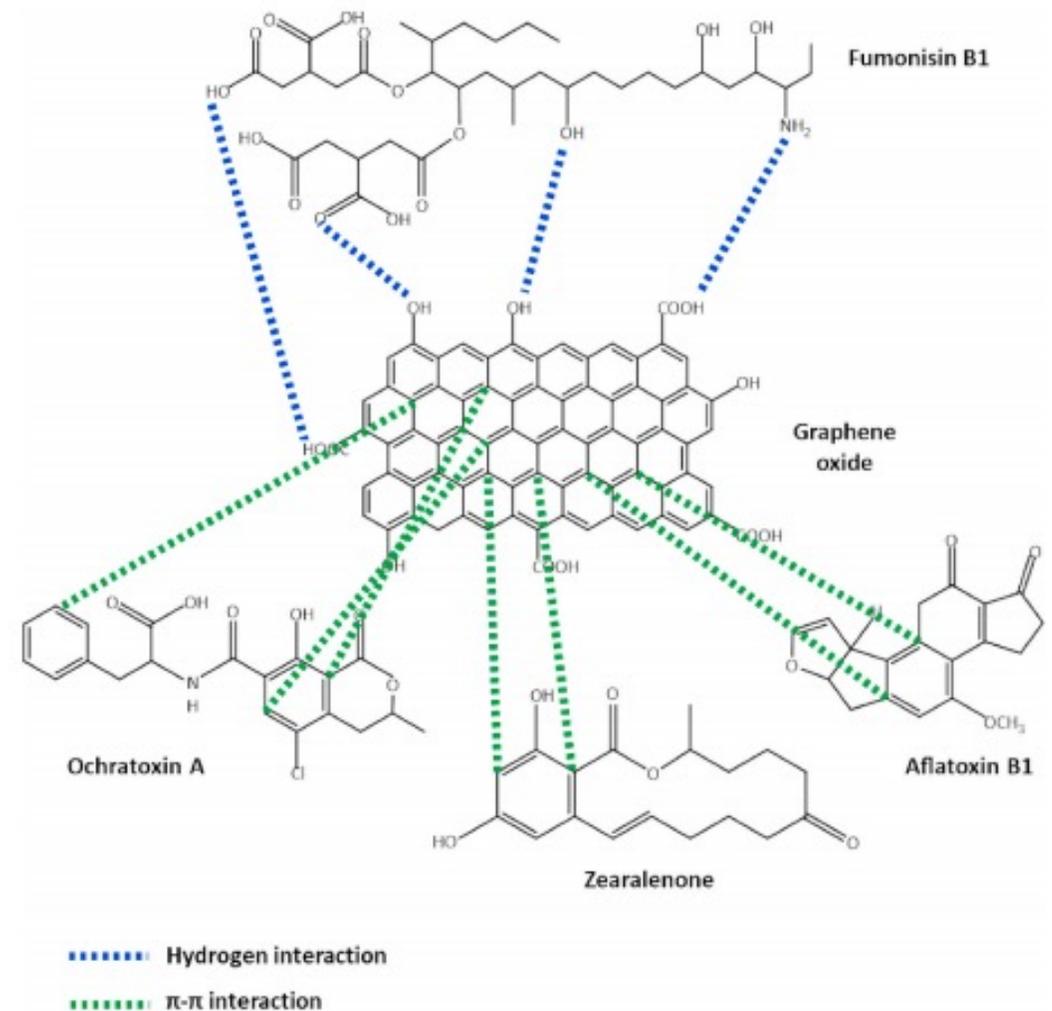
Рисунок 3. Дифрактограммы частиц карбонизированного лигнина (А) и частиц карбонизированной коры сосны (В)

# Почему именно 2D графеновые структуры

**Синергетический эффект действия водородных сил, дополненных  $\pi$ - $\pi$  взаимодействием при большой удельной поверхности**

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

Тип пор	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /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	<b>95,3±0,87</b>
Целлюлоза	>99,0	<0,1	<b>&gt;99,0</b>
Кора сосны	96,4±0,61	<0,1	<b>96,4±0,61</b>

# Исследование сорбционной эффективности FLG в отношении микотоксина STE

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

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

*Примечание:* <sup>1</sup> сульфатный лигнина (не карбонизирован), <sup>2</sup> из лигнина березы, <sup>3</sup> из целлюлозы, <sup>4</sup> 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.