

ISSN 1029-5151
ISSN 1029-5143 (online)



ХИМИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

2 • 2019

УДК 541.64:547.458.84.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ БИОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ И КОНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА В ОТНОШЕНИИ МИКОТОКСИНА ЗЕАРАЛЕНОНА

© А.П. Карманов^{1*}, А.В. Канарский², З.А. Канарская², Л.С. Кочева³, О.Ю. Деркачева⁴, Э.И. Семенов⁵, Н.И. Богданович⁶

¹Институт биологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 (Россия), e-mail: ark0948@yandex.ru

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия)

³Институт геологии Коми научного центра УрО РАН, ул. Первомайская, 54, Сыктывкар, 167982 (Россия)

⁴Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия)

⁵Федеральный центр токсикологической, радиационной и биологической безопасности, Научный городок, 2, Казань, 420075 (Россия)

⁶Северный (Арктический) федеральный университет, наб. Северной Двины, 17, Архангельск, 163002 (Россия)

Приведены данные о химической структуре и поверхностных свойствах полимеров, синтезированных методом ферментативной дегидрополимеризации феруловой кислоты, а также кониферилового спирта. Синтез полимеров в системе пероксидаза – пероксид водорода – мономер проведен при комнатной температуре в водных средах при различных расходах ферментативного комплекса. Установлено, что синтезированные полиферуловые кислоты имеют практически одинаковый элементный состав, но отличаются, согласно данным ИК- и ¹³C ЯМР-спектроскопии, по количественному содержанию фенольных и карбоксильных групп. Проведено исследование адсорбционной способности биосинтетических полимеров в отношении микотоксина зеараленона и установлены характеристики площади поверхности и капиллярно-пористой структуры, в том числе удельная площадь образцов по Брунауэру-Эммету-Теллеру. Рассмотрена взаимосвязь между показателями, характеризующими количество различных функциональных групп и показателями адсорбции–десорбции. Рассчитаны количественные характеристики тесноты корреляционной связи в рамках статистической гипотезы о линейной зависимости между различными переменными и установлены параметры уравнения регрессии, коэффициенты корреляции *R* и среднеквадратичные погрешности. Анализ полученных данных свидетельствует о ключевой роли механизмов хемосорбции, тогда как вклад физических явлений, связанных с поверхностными свойствами полимеров, не является существенным. Показано, что наиболее высокими показателями адсорбции характеризуется полимер, синтезированный из кониферилового спирта.

Ключевые слова: зеараленон, феруловая кислота, полиферуловые кислоты, кониферилловый спирт, адсорбционная способность.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ИБ Коми НЦ УрО РАН № ГР АААА-

Карманов Анатолий Петрович – ведущий научный сотрудник лаборатории миграции радионуклидов и радиохимии, e-mail: ark0948@yandex.ru

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

Окончание на С. 6.

A18-118011190102-7 «Механизмы биогенной миграции радионуклидов и закономерности возникновения отдаленных последствий индуцированных у растений и животных в условиях хронического радиационного и химического воздействия».

* Автор, с которым следует вести переписку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24129 мк и проекта 18-5-5-4 (Программа УрО РАН).

Введение

Как известно, зеараленон (F-2 токсин) – природное соединение, продуцируемое микроскопическими грибами рода *Fusarium*. Этот токсин характеризуется анаболическим, тератогенным и эстрогенным действием и может представлять серьезную опасность для репродуктивных систем млекопитающих, включая человека [1]. По своей химической структуре зеараленон является (рис. 1.) лактоном резорциловой кислоты (6-(10-гидрокси-6-оксо-транс-1-ундецил)-р-резорциловой кислоты лактон).

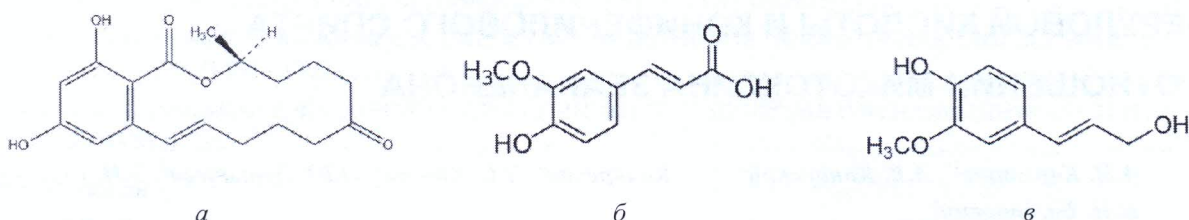


Рис. 1. Структурная формула микотоксина F-2 (6-(10-гидрокси-6-оксо-транс-1-ундецил)-р-резорциловой кислоты лактон) (а), феруловой кислоты (2Е)-3-(4-гидрокси-3-метокси)-2-фенилпропеновая кислота) (б) и кониферилового спирта (3-Метокси-4-оксикоричный спирт) (в)

Для защиты от интоксикации и для профилактики микотоксикозов, связанных с зеараленоном, предлагалось использовать ряд природных полимеров, в том числе хитозан, полисахариды клеточных оболочек различных дрожжей и бактерий [2–4]. К числу недостатков такого рода энтеросорбентов следует отнести вариabельность их состава и, соответственно, нестабильность показателей адсорбции. Как показывает анализ литературы, для профилактики и лечения микотоксикозов, кроме полимеров, предлагались и другие виды адсорбентов, такие как цеолиты, бентониты и активные угли. В результате исследований [5, 6] установлено, что активность сорбентов минерального происхождения, независимо от заявлений производителей, иногда очень невелика, иногда существенно варьирует в зависимости от вида микотоксинов, однако наиболее существенным недостатком указанных сорбентов является их неселективность. Как известно [7], неселективные сорбенты при их применении, особенно длительном, могут приводить к различным осложнениям, что обусловлено связыванием и удалением из желудочно-кишечного тракта (ЖКТ) многих полезных и необходимых для организма веществ; вполне ожидаемо, что при этом падает эффективность адсорбции собственно микотоксинов. В настоящее время вектор исследований в данной области направлен на разработку препаратов, обладающих наряду с адсорбционной способностью рядом дополнительных свойств, которые могут оказать благотворное влияние на организм в целом путем активации ферментов в химусе, активизации пристеночного пищеварения и активации микрофлоры кишечника. Поэтому сегодня продолжается поиск новых природных мономерных соединений, на основе которых возможен синтез биоразлагаемых полимеров для использования в ветеринарии и медицине [8]. Одним из наиболее перспективных соединений считается феруловая кислота (3-метокси-4-гидроксикоричная кислота). Установлено [9–12], что при биодegradации поли(феруловых) кислот возможно частичное высвобождение феруловой кислоты, что открывает большие перспективы для ее использования в медицине и фармакологии, поскольку это соединение обладает широким спектром полезных свойств, в частности, отмечено противовоспалительное, антиаллергическое, антиоксидантное, противовирусное, противоопухолевое и другие виды действия. Значительный объем исследований по полимеризации феруловой кислоты, а также кониферилового спирта был проведен в свое время Фрейденбергом с сотр. [13]. В результате этих работ было установлено, что строение и свойства биосинтетических полимеров на основе

Канарская Зося Альбертовна – доцент кафедры пищевой биотехнологии, кандидат технических наук,
e-mail: zosya_kanarskaya@mail.ru

Кочева Людмила Сергеевна – руководитель лаборатории химии минерального сырья, доктор химических наук,
e-mail: karko07@mail.ru

Деркачева Ольга Юрьевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики,
e-mail: derkachevaou@rambler.ru

Семенов Эдуард Ильясович – заведующий отделом токсикологии, кандидат биологических наук,
e-mail: semyonovci@bk.ru

Богданович Николай Иванович – профессор кафедры целлюлозно-бумажных и лесохимических производств, доктор технических наук, e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Установлено [9–12], что при биодegradации поли(феруловых) кислот возможно частичное высвобождение феруловой кислоты, что открывает большие перспективы для ее использования в медицине и фармакологии, поскольку это соединение обладает широким спектром полезных свойств, в частности, отмечено противовоспалительное, антиаллергическое, антиоксидантное, противовирусное, противоопухолевое и другие виды действия. Значительный объем исследований по полимеризации феруловой кислоты, а также кониферилового спирта был проведен в свое время Фрейденбергом с сотр. [13]. В результате этих работ было установлено, что строение и свойства биосинтетических полимеров на основе

производных коричных кислот и спиртов существенно зависят от условий полимеризации, что открывает хорошие перспективы для синтеза полимеров с нужными свойствами. Исследования полимеров на основе феруловой кислоты (ФК) и кониферилового спирта (КС) указывают на возможность их использования во многих областях биотехнологии, что связано с высоким содержанием активных функциональных групп, растворимостью в различных средах, включая при определенных условиях водные, экологической безопасностью, достаточно высокой устойчивостью к ультрафиолету и другим физическим факторам и вместе с тем – биodeградируемостью. Поэтому полимеры на основе феруловой кислоты (ПФК) представляют большой интерес с точки зрения создания нового класса биомедицинских препаратов полифункционального назначения, например, антиоксидантов, онко- и геропротекторов, а также энтеросорбентов.

Цель данной работы – физико-химическая характеристика новых биосинтетических полимеров на основе феруловой кислоты и кониферилового спирта, синтезированных при различных расходах ферментативного комплекса пероксидазы-пероксид водорода и установление взаимосвязи между структурно-химическими параметрами полимеров и показателями сорбции зеараленона.

Экспериментальная часть

В работе использовали препарат пероксидазы хрена «Reanal» (Венгрия) со спектральным показателем чистоты $RZ=0.6$ и активностью (по о-дианизидиновому методу) 400 ± 50 ед/мг, а также пероксид водорода марки ХЧ (ГОСТ 10929-76) ОАО «Реактив». Феруловую кислоту синтезировали по методу, основанному на реакции взаимодействия ванилина с малоновой кислотой [14].

Получение биосинтетических полимеров в системе феруловая кислота–пероксидаза–пероксид водорода. Синтез препарата ПФК-1. Феруловую кислоту ($C_{10}H_{10}O_4$) в количестве 1 г растворяли в 20 мл ацетона, к полученному раствору приливали смесь из 40 мл воды и 20 мл фосфатного буферного раствора ($pH = 7.0$) и добавляли 5.6 мг пероксидазы хрена. Затем в реакционный сосуд, содержащий мономер и пероксидазу, прибавляли при непрерывном перемешивании в течение 30 мин 0.5 М водный раствор пероксида водорода. Объем раствора пероксида рассчитывали из соотношения 0.38 г на 1 г феруловой кислоты. Данное количество пероксида водорода отвечало выбранному для эксперимента расходу ферментативного комплекса в единицах степени дегидрогенизации, равного 2. Точно по этой же методике синтезировали препарат ПКС с той лишь разницей, что вместо феруловой кислоты использовали конифериловый спирт. Синтез других препаратов ПФК проводили аналогичным образом, но для препарата ПФК-2 расход ферментативного комплекса составил 4 ед., для препарата ПФК-3 – 6 ед., ПФК-4 – 8 ед. Процесс проводили при комнатной температуре. Через 1 ч реакцию смесь подкисляли 0.01 н HCl. Выпавший осадок полимера промывали водой и подвергали лиофильной сушке. Далее препарат переосаждали из диоксана в диэтиловый эфир. Данный вариант полимеризации п-гидроксикоричных соединений известен под названием bulk-метод [13].

Синтез препарата ПФК-5. 10 г феруловой кислоты растворяли в 200 мл ацетона. Полученный раствор приливали к 7 л фосфатного буферного раствора. В реакционный сосуд с 4 л раствора, содержащего 10 мг пероксидазы хрена в фосфатном буфере, при непрерывном перемешивании в течение 100 ч подавали раствор феруловой кислоты со скоростью 15 мл/ч. Одновременно в реактор подавали водный раствор (0.11%) пероксида водорода со скоростью 42 мл/ч. Каждые 12 ч добавляли по 10 мг пероксидазы хрена, растворенной в 30 мл буферного раствора. Полимер осаждали 0.01 н соляной кислотой, промывали водой и подвергали лиофильной сушке. Далее препарат переосаждали из диоксана в диэтиловый эфир. Этот вариант синтеза полимера получил название end-wise-полимеризации [13].

Количественный анализ на содержание элементов (С, Н, О) проводили в экоаналитической лаборатории «Экоаналит» Института биологии Коми НЦ УрО РАН методом газовой хроматографии (Анализатор элементный EA 1110 (CHNS-O), Италия, CE Instruments).

ИК-спектры записаны на ИК-Фурье спектрометре IFS-25 (Bruker) с разрешением 2 см^{-1} и усреднением 150, используя прессованные таблетки порошка KBr и препарата полимера в соотношении 300 мг/1–2 мг. Базовая линия проводилась в виде прямых линий по точкам наименьшего поглощения при частотах 700 и 1850 см^{-1} . Спектры нормировались на интегральное поглощение в области частот 700–1850 см^{-1} , которое было равным 500.

Содержание метоксильных групп определяли с помощью метода ЯМР- ^{13}C по интегральной интенсивности сигнала в интервале химических сдвигов 57–59 м.д. Углеродные спектры регистрировали в импульс-

ном режиме (спектрометр Bruker AM-300) с рабочей частотой 75.5 Мгц. Ширина спектров 18000 Гц. Длительность импульса – 2 мкс. Интервал между импульсами 5–7 сек. Растворители ДМСО-d₆. Концентрация раствора 30%. Число сканов – 20000–50000. Количественные расчеты по спектрам ЯМР ¹³С проводили в соответствии с методиками, описанными в работе [15], при помощи программы «NUTS».

В основу изучения адсорбции зеараленона (6-(10-гидрокси-6-оксо-транс-1-ундецил)-р-резорциловой кислоты лактон) с чистотой не менее 99.8% («Fermentek Ltd.», Израиль) были положены описанные ранее методики [16, 17]. Сначала определяли показатель адсорбции данного микотоксина (Q) при pH=2.0 и температуре 37±0.2 °С и постоянном встряхивании в течение 30 мин. Значения pH и температура испытания взяты нами как имитация кислотности и температуры желудка; условия эксперимента имитировали перистальтику и время нахождения пищи в желудке. Для этого в пробирку вносили 5 мл 0.89% раствора хлорида натрия, предварительно подкисленного соляной кислотой (до значения pH=2.0), 10 мкл этилового спирта с растворенными в нем 5 мкг кристаллического зеараленона. Затем вносили 5 мг испытуемого образца адсорбента и инкубировали при температуре 37±0.2 °С с закрытой пробкой 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 зеараленона. Осадок использовали далее для определения значения десорбции. Десорбцию микотоксина (D) проводили при pH=8.0 и температуре 37±0.2 °С при постоянном встряхивании в течение 120 мин. Слабощелочное значение pH и температура испытания взяты нами как имитация кислотности и температуры кишечника; условия эксперимента имитировали перистальтику и время нахождения продуктов метаболизма пищи в 12-ти перстной и тощей кишке кишечника. В пробирку с осадком после центрифугирования вносили 5 мл 0.89% раствора хлорида натрия, предварительно подщелоченного гидроксидом натрия (до значения pH=8.0). Далее инкубировали при температуре 37±0.2 °С с закрытой пробкой при постоянном встряхивании в течение 120 мин, затем центрифугировали взвесь в течение 10 мин при 3000 об/мин. Надосадочную жидкость оставляли для определения в ней содержания зеараленона. В качестве контроля для оценки адсорбции и стабильности внесенного токсина использовали 2 варианта – с внесением в пробирку 0.89% раствора хлорида натрия и 10 мкл этилового спирта с микотоксином без внесения адсорбента при pH=2 и pH=8. Для количественного анализа микотоксина зеараленона использовали метод иммуноферментного анализа с применением специального набора Ridascreen FAST Zearealenon (производство «R-Biopharm»). Для определения величины ингибирования сигнала в системе ELISE использовали планшетный фотометр «Multiscan FC» при длине волны 450 нм. Эксперимент проводили в десяти повторностях. Величина Q представляет собой среднее значение показателя сорбции, которое выражено в процентах от общего количества микотоксина, взятого в эксперименте (5 мкг). Величина D представляет собой среднее значение показателя десорбции, которое выражено в процентах от общего количества адсорбированного микотоксина. Разность показателей адсорбированного и десорбированного микотоксина (мкг) определяли как количество прочно (необратимо) сорбированного микотоксина, выраженного в процентах (Q_F, %) от общего количества микотоксина, взятого в эксперименте.

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены экспериментальные данные по химическому составу и адсорбционным свойствам исследуемых полимеров из феруловой кислоты и кониферилового спирта.

Судя по этим данным, все образцы полимеров, за исключением образца ПКС, по элементному составу практически одинаковы, чего нельзя сказать о спектральных и сорбционных показателях.

Из образцов полиферуловых кислот наиболее высокой сорбционной способностью в отношении зеараленона обладает препарат ПФК-2, показатели адсорбции Q и Q_F которого равны 60.9 и 30.1% соответственно. Заметно более низкие показатели имеют образцы ПФК-3 и ПФК-4. Следует отметить, что при их синтезе расход ферментативного комплекса был наиболее высоким. Образец ПФК-5 характеризуется тем, что существенная часть микотоксина – 75% от первоначально адсорбированного связана с полимером достаточно слабо и способна десорбироваться. Значительно более высокие показатели Q и Q_F имеет образец ПКС.

Для сравнения, в таблице 1 приведены показатели сорбции одного из лучших сорбентов микотоксинов препарата на основе полисахаридов оболочек ячменя (ПС-ОЯ). Полученные данные свидетельствуют о том, что препарат ПС-ОЯ характеризуется значением показателя Q – 57,5%, что ниже, чем для большинства препаратов ПФК, т.е. синтезированные нами полимеры обладают существенно более высокой сорбци-

онной активностью в кислой среде при pH 2, которая соблюдается в химусе млекопитающих. Следует отметить, что адсорбенты «Зоокарб» (угольный адсорбент) и «Бентонит» адсорбируют в эти условиях лишь 21.2% и 40.2% зеараленона. Одними из наиболее распространенных адсорбентов микотоксинов в России являются: Микосорб (ООО «Alltech, USA»); Карбитокс (ООО «Агроакадемия», Белгородская область, г. Шебекино); Токсинил («Нутрии-Ад Интернэшнл Н.В.», Бельгия). По данным, приведенным в работе [18], показатель адсорбции зеараленона Q составляет: Микосорб – 68.1%, Карбитокс – 48%, Токсинил – 50%. Таким образом, ряд синтезированных нами препаратов, а именно ПФК-4, ПФК-5 и ПКС превосходят по сорбции зеараленона при pH 2 наиболее известные адсорбенты. Показатель Q_F , характеризующий величину адсорбции микотоксинов при pH 8 (уровень кислотности в нижних отделах ЖКТ) обычно не указывают. Это связано с тем, что именно от эффективности адсорбции в области желудка (pH 2) зависит главным образом эффективность лечения и профилактики микотоксикозов.

Как известно, показатели адсорбции могут быть обусловлены как поверхностно-капиллярными свойствами сорбентов, например, величиной удельной площади поверхности (УПП), так и структурно-химическими особенностями соединений, влияющими на хемосорбцию. В связи с этим были проанализированы данные, характеризующие химическое строение исследуемых полимеров ПФК и ПКС, а затем и их поверхностные характеристики.

Анализ данных ^{13}C ЯМР, ПМР- и ИК-Фурье спектроскопии показывает, что исследуемые полимеры ПФК имеют в своем составе метоксильные, карбоксильные- и гидроксильные группы. Количество метоксильных групп в препаратах ПФК составляет 0.9–0.91 ед./ФПЕ. Следует отметить присутствие С=О-групп, входящих как в карбоксилы, так и в сложноэфирные группировки, о чем свидетельствуют резонансные сигналы с химическими сдвигами в области 165–200 м.д. (^{13}C ЯМР-спектр) и полоса поглощения в области 1700–1750 cm^{-1} в ИК-спектрах (рис. 2).

Инфракрасное поглощение в области 3100–3700 cm^{-1} обусловлено присутствием гидроксильных групп трех типов. Сильнокислые гидроксилы, к которым относятся фенольные ОН-группы, дают полосу поглощения с максимумом при 3215 cm^{-1} . Алифатические гидроксилы склонны к образованию водородных Н-связей средней силы и обнаруживаются по поглощению в ИК-спектре при 3450 cm^{-1} . Сумма свободных ОН-групп и ОН-групп, включенных в слабые водородные связи, оценивается по интенсивности поглощения на частоте 3615 cm^{-1} (табл. 1).

Один из вероятных механизмов взаимодействия исследуемых полимеров с F-2 токсином связан с процессом образования межмолекулярных, в том числе водородных связей. Учитывая, что зеараленон содержит атомы кислорода, проявляющие достаточно сильные протоноакцепторные свойства, эффективность адсорбента будет определяться протонодонорными свойствами функциональных групп ПФК, к которым в нашем случае относятся гидроксильные и карбоксильные группы. Поэтому есть основания рассмотреть взаимосвязь между показателями, характеризующими количество указанных групп и показателями адсорбции (табл. 1), для чего был использован корреляционный анализ полученных данных.

В результате были рассчитаны количественные показатели тесноты корреляционной связи в рамках статистической гипотезы о линейной зависимости между различными «случайными» переменными, и установлены параметры уравнения регрессии, коэффициенты корреляции R и среднеквадратичные погрешности s (табл. 2).

Таблица 1. Химико-спектральная характеристика и адсорбционные свойства полимеров в отношении зеараленона

Образец	Q, %	D, %	Q_F , %	C*, %	H*, %	Ich**	Ион	I ₃₂₁₅	I ₃₄₅₀	I ₁₇₆₇	ОС Н ₃	N _{COOH(R)} * *
ПФК-1	59.8	55.7	26.5	60.0±1.6	5.8±0.5	15.0	193	0.100	0.276	0.324	0.90	0.58
ПФК-2	60.9	50.6	30.1	59.9±1.5	5.8±0.6	14.5	173	0.091	0.24	0.330	0.91	0.57
ПФК-3	49.9	60.3	19.8	59.5±1.7	5.7±0.7	15.1	158	0.082	0.219	0.278	0.92	0.53
ПФК-4	70.2	71.1	20.3	60.1±1.5	5.5±0.5	13.8	128	0.064	0.182	0.354	0.90	0.66
ПФК-5	80.0	75.0	21.9	60.5±1.4	4.9±0.6	15.5	203	0.108	0.285	0.406	0.90	0.73
ПКС	95.0	48.0	49.4	63.9±1.5	6.5±0.6	19.4	226	0.143	0.310	0.010	0.95	–
ПС-ОЯ***	57.5	7.5	53.2	–	–	–	–	–	–	–	–	–

* границы интервала абсолютной ошибки X (P=0.95); ** количество COOH(R)-групп по данным ЯМР ^{13}C ; *** сорбент на основе полисахаридов оболочек ячменя.

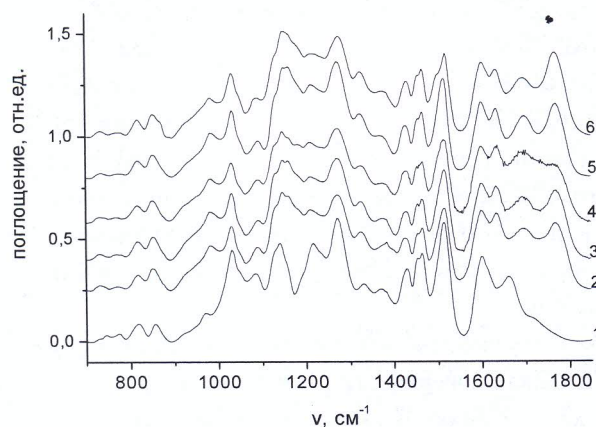


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры образцов биосинтетических полимеров: 1 – ПКС, 2 – ПФК-1, 3 – ПФК-2, 4 – ПФК-3, 5 – ПФК-4, 6 – ПФК-5

Таблица 2. Коэффициенты линейной корреляции и среднеквадратичная погрешность s для соотношений $y=a+bx$, связывающих адсорбционную способность Q и Q_F , химико-спектральные и поверхностные характеристики образцов ПФК и ПКС

Соотношение	a	b	R	s	Примечание
$I_{OH}-Q_F$	-13.5	0.23	0.71	8.8	I_{OH} – интегральная интенсивность полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп (3095.8–3702 cm^{-1})
$I_{OH}-Q$	17.3	0.29	0.62	14.2	То же
$I^*_{OH}-Q_F$	13.4	0.06	0.41	4.7	То же
$I^*_{CH}-Q_F$	27.0	-0.23	-0.03	5.1	I_{CH} – интегральная интенсивность полосы поглощения валентных колебаний СН-групп (2755–3045 cm^{-1})
УПП-БЭТ- Q_F	28.5	-0.01822	-0.05	12.3	
УПП-ММ- Q_F	28.4	-0.016	-0.04	12.4	
УПП-L- Q_F	29.0	-0.0082	-0.1	12.3	
УПП-БЭТ-D	63.4	-0.11	0.32	11.6	

* – расчет только по образцам ПФК.

Данные, приведенные на рисунке 3, свидетельствуют о тесной корреляции между количеством СООН-групп и адсорбционной способностью исследуемых образцов ПФК в отношении зеараленона, причем данные ИК-спектроскопии и ЯМР-спектроскопии хорошо согласуются.

Далее проясним роль и влияние ОН-групп различных типов на адсорбционные характеристики. Взаимосвязь между содержанием сильноокислых, т.е. фенольных ОН-групп (I_{3215}) и сорбционной способностью для исследованных препаратов, включая ПКС, выражается уравнением $y=355.8x-6.9$, где y – Q_F , x – I_{3215} , а коэффициент линейной корреляции R между этими показателем составляет 0.85, то есть корреляция велика и достоверна, поскольку $R>0.8$. Для пары показателей Q_F-I_{3450} значение коэффициента корреляции R также достаточно высокое и равняется 0.68, а вот корреляционная взаимосвязь между Q_F и количеством свободных алифатических ОН-групп (рис. 4) отсутствует ($R=0.02$).

Эти данные подтверждаются расчетами с применением интегральной интенсивности гидроксильных групп всех типов I_{OH} (интеграл полосы поглощения валентных колебаний ОН-групп в интервале 3095.8–3702 cm^{-1}). Как видно из данных таблицы 2, коэффициент линейной корреляции R между I_{OH} и Q_F составляет 0.71. Если в расчетах учитывать соответствующие показатели только для ПФК (исключая ПКС), то коэффициент R несколько снижается. Однако согласно шкале Чеддока взаимосвязь, безусловно, остается, и она характеризуется как умеренная или средняя. Таким образом, можно констатировать, что полярные гидроксильные группы, особенно фенольные, играют важную роль в формировании адсорбционных свойств исследуемых полимеров. В то же время неполярные группировки, в частности СН-группы, не оказывают существенного влияния на процесс адсорбции зеараленона, о чем свидетельствует значение $R = -0.03$ для пары показателей $I_{CH}-Q_F$ (табл. 2).

Принимая во внимание химическую структуру микотоксина F-2, есть основания предполагать, что сорбция его в водных средах происходит за счет взаимодействия активных функциональных групп адсорбата и адсорбента с образованием водородных связей.

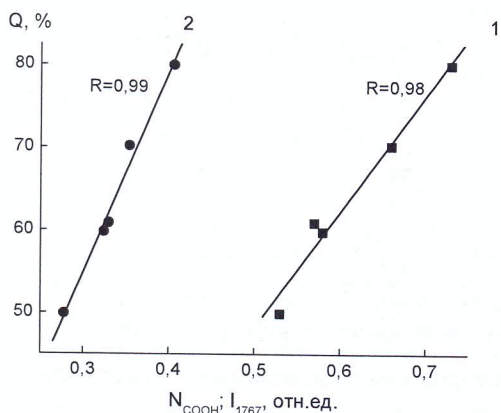


Рис. 3. Зависимость адсорбционной способности Q от количества карбоксильных групп N_{COOH} (1) и интенсивности полосы поглощения ИК-спектров при I_{1767} (2)

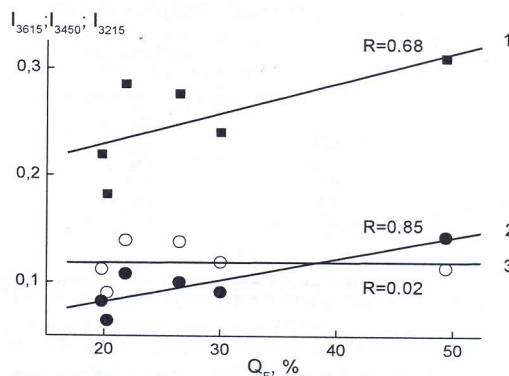


Рис. 4. Взаимосвязь между адсорбционной способностью Q_F и интенсивностью полос поглощения ИК-спектров при I_{3450} (1), I_{3215} (2) и I_{3615} (3)

Для характеристики поверхностных свойств и капиллярно-пористой структуры адсорбентов используются такие показатели, как удельная площадь поверхности (УПП), размеры и объем пор.

Наиболее высокие значения площади поверхности имеет препарат ПФК-2 (табл. 3). Величина УПП, рассчитанная по уравнению Лэнгмюра (УПП-Л), составила $374,3 \text{ м}^2/\text{г}$; расчеты по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (УПП-БЭТ) приводят к значению $90,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Как известно, суммарная удельная поверхность формируется в том числе за счет площади пор различного размера, поэтому вполне логично, что препарат ПФК-2 превосходит другие образцы и по удельной поверхности мезо- и макропор (УПП-ММ), мезопор (УПП-МЗ) и микропор (УПП-М). Однако как следует из таблицы 1, показатели адсорбционной способности Q и Q_F данного образца в отношении зеараленона заметно ниже, чем для всех других образцов ПФК. С другой стороны, минимальная удельная поверхность установлена для образца ПФК-5, хотя показатели его адсорбционной способности Q и Q_F даже несколько выше, чем показатели других образцов ПФК.

Анализ корреляционных зависимостей (табл. 2, рис. 5) показывает, что величина удельной поверхности исследуемых полимеров не оказывает положительного влияния на адсорбцию зеараленона. Так, коэффициент линейной корреляции для пары показателей УПП-БЭТ- Q_F и УПП-ММ- Q_F составили значения $R=-0,05$ и $-0,04$ соответственно.

Следует отметить, что явления десорбции характеризуются иными закономерностями. Полученные данные говорят о том, что показатель десорбции тем выше, чем больше общая площадь поверхности адсорбента и площадь макро- и мезопор. В частности, взаимосвязь УПП-ММ- D выражается уравнением $y=63,4-0,12x$, где $y - D$, $x -$ удельная площадь поверхности мезо- и макропор, $\text{м}^2/\text{г}$, а коэффициент линейной корреляции R между этими показателем составляет $-0,34$. Анализ этих данных свидетельствует о том, что определенная часть зеараленона присоединяется к поверхности исследуемых полимеров весьма слабыми физическими связями, которые способны разрываться при контакте с водносолевым раствором при $\text{pH}=8$.

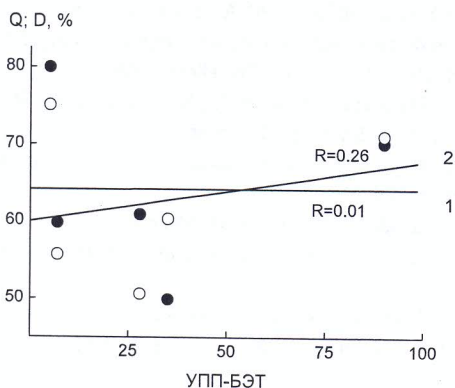


Рис. 5. Зависимость адсорбционной способности Q (1) и показателя десорбции D (2) от удельной площади поверхности по БЭТ (2)

Таблица 3. Характеристика поверхностных свойств образцов

Образец	УПП-БЭТ ¹ , м ² /г	УПП-Л ² , м ² /г	УПП-ММ ³ , м ² /г	УПП-МЗ ⁴ , м ² /г	УПП-М ⁵ , м ² /г	V _Σ -БЭТ ⁶ , см ³ /г
ПФК-1	7	22.9	6.52	4.94	0	0.0016
ПФК-2	90	374.3	81.60	61.90	9	0.4000
ПФК-3	28	156.0	23.30	38.60	4	0.0722
ПФК-4	35	155.2	31.40	22.20	4	0.2290
ПФК-5	5	7.2	2.49	2.05	2	0.0029
ПКС	12	44.7	9.93	6.52	2	0.0368

Примечание: ¹ – удельная площадь поверхности (УПП) по Брунауэру-Эмметту-Теллеру, ² – УПП по Лэнгмюру, ³ – УПП мезо- и макропор, ⁴ – УПП мезопор, ⁵ – УПП микропор, ⁶ – суммарный объем пор по Брунауэру-Эмметту-Теллеру.

Для оценки адсорбционных свойств пористых материалов можно использовать некоторые стандартные сорбаты, в частности метиленовый синий (МС), который был использован ранее для характеристики различных энтеросорбентов на основе лигнина. Оценка сорбционной способности в отношении МС по методу [19] показывает, что для ПФК-3 и ПКС показатель сорбции МС составляет соответственно 35.1 и 28.4 мг/г. Это достаточно невысокие показатели, что связано, очевидно, с низкими значениями удельной поверхности (табл. 3). По способности сорбировать МС исследуемые полимеры уступают многим сорбентам. В частности, для образца активированного угля (Пермь) величина показателя сорбции МС равняется 145.3 мг/г [20], Полисорба (Челябинск) 42.0 мг/г [19], Полифепана (ООО ЭкоСфера) 42.3 мг/г [21]. Данные о сорбции МС дают основания говорить о таком качестве исследуемых биополимеров как избирательность сорбции. Как уже указывалось выше, селективность и избирательность применительно к энтеросорбентам и лекарственным формам следует рассматривать как определенное преимущество. Кроме того, следует отметить, что в отличие от цеолитов, бентонитов, активных углей, а также сорбентов на основе полисахаридов, исследуемые полимеры ПФК и ПКС согласно предварительным данным обладают антиоксидантными и герпротекторными свойствами. Таким образом, можно предположить, что полимеры на основе феруловой кислоты и кониферилового спирта являются перспективными высокомолекулярными соединениями для создания новых полифункциональных адсорбентов.

Выводы

1. Впервые проведено исследование адсорбционной способности по отношению к зеараленону (микотоксину F-2) ряда препаратов полиферуловых кислот, а также поликониферилового спирта. Установлено, что адсорбция микотоксина предопределяется химическими показателями структуры, в первую очередь, количеством кислых функциональных групп COOH и OH.

2. Установление корреляционных соотношений между адсорбционной способностью и параметрами поверхностно-пористой структуры и химического строения различных образцов полимеров приводит к заключению о том, что ключевую роль для осуществления прочной адсорбции микотоксина зеараленона играют механизмы хемосорбции, тогда как вклад физических явлений не является существенным.

3. Показано, что наиболее высоким показателем прочной адсорбции зеараленона характеризуется препарат ПКС, синтезированный в системе пероксидаза–пероксид водорода–кониферилловый спирт.

Список литературы

1. Semenov E.I., Matrosova L.E., Tremasov M.Ya., Tarasova E.Yu., Kryuchkova M.A., Smolentsev S.Yu., Korosteleva V.P. Joint effect of the mycotoxins T-2 toxin, deoxynivalenol and zearalenone on the weaner pigs against a background of the infection load // Res. J. of Pharma., Bio. and Chem. Sci. 2016. Vol. 7. N1. Pp. 1860–1868.
2. Solís-Cruz B., Hernandez-Patlán D., Beyssac E., Latorre J.D., Hernandez-Velasco X., Merino-Guzman R., Tellez G., Lopez-Arellano R. Evaluation of chitosan and cellulosic polymers as binding adsorbent materials to prevent aflatoxin B1, fumonisin B1, ochratoxin, trichothecene, deoxynivalenol, and zearalenone mycotoxicoses through an in vitro gastrointestinal model for poultry // Polymers. 2017. Vol. 9. N10. P. 529.
3. Krol A., Pomastowski P., Rafinska K., Railean-Plugaru V., Walczak J., Buszewski B. Microbiology neutralization of zearalenone using *Lactococcus lactis* and *Bifidobacterium* sp. // Analytical and bioanalytical chemistry. 2018. Vol. 410. N3. Pp. 943–952.
4. Taher F.B., Fedhila K., Chaieb K., Kouidhi B., Bakhrouf A., Abrunhosa L. Adsorption of aflatoxin B1, zearalenone and ochratoxin A by microorganisms isolated from Kefir grains // International journal of food microbiology. 2017. Vol. 251. Pp. 1–7.
5. Kolosova A., Stroka J. Substances for reduction of the contamination of feed by mycotoxins: a review // World Mycotoxin Journal. 2011. Vol. 4. N3. Pp. 225–256.

6. Boudergue C., Burel C., Dragacci S. Review of mycotoxin-detoxifying agents used as feed additives: mode of action, efficacy and feed/food safety // EFSA Supporting Publications. 2009. Vol. 6. N9. 22E.
7. Энтеросорбция / под ред. Н.А. Белякова. Л., 1991. 336 с.
8. Llevot A., Grau E., Carlotti S., Grelier S., Cramail H. From Lignin – derived Aromatic Compounds to Novel Biobased Polymers // Macromolecular rapid communications. 2016. Vol. 37. N1. Pp. 9–28.
9. Ouimet M.A., Griffin J., Carbone-Howell A.L., Wu W.H., Stebbins N.D., Di R., Uhrich K.E. Biodegradable ferulic acid-containing poly (anhydride-ester): degradation products with controlled release and sustained antioxidant activity // Biomacromolecules. 2013. Vol. 14. N3. Pp. 854–861.
10. Ouimet M.A., Faig J.J., Yu W., Uhrich K.E. Ferulic acid-based polymers with glycol functionality as a versatile platform for topical applications // Biomacromolecules. 2015. Vol. 16. N9. Pp. 2911–2919.
11. Barbara I., Flourat A.L., Allais F. Renewable polymers derived from ferulic acid and biobased diols via ADMET // European Polymer Journal. 2015. Vol. 62. Pp. 236–243.
12. Reano A.F., Pion F., Domenek S., Ducrot P.H., Allais F. Chemo-enzymatic preparation and characterization of renewable oligomers with bisguaiacol moieties: promising sustainable antiradical/antioxidant additives // Green Chemistry. 2016. Vol. 18. N11. Pp. 3334–3345.
13. Freudenberg K. Lignin: its constitution and formation from p-hydroxycinnamyl alcohols // Science. 1965. Vol. 148. N3670. Pp. 595–600.
14. Ластовский Р.П. Методы получения химических реактивов и препаратов. М., 1974. Вып. 26. 351 с.
15. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М., 2000. 408 с.
16. Kanarskaya Z.A., Kanarskii A.V., Semenov E.I., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Bogdanovich N.I., Romanenko K.A. Structure and properties of lignin as an adsorbent for mycotoxin T-2 // Chemistry of natural compounds. 2016. Vol. 52. N6. Pp. 1073–1077.
17. Kanarskii A.V., Karmanov A.P., Kanarskaya Z.A., Kocheva L.S., Semenov E.I., Bogdanovich N.I., Romanenko K.A., Ivleva A.R. Chemical structure characteristics of lignins and their sorption capacity towards 4, 15-diacetoxy-8-(3-methylbutyryloxy)-12, 13-epoxytrichothecen-3-ol // Russian Chemical Bulletin. 2017. Vol. 66. N11. Pp. 2165–2172.
18. Коломиец С.Н., Мельников Н.В. Сравнение in vitro эффективности адсорбента микотоксинов «Сапсорб» с эффективностью наиболее популярных адсорбентов в России // Известия Международной академии аграрного образования. 2016. №30. С. 127–130.
19. Reshetnikov V.I. Evaluation of the adsorption capacity of enterosorbents and related medicinal preparations // Pharmaceutical Chemistry Journal. 2003. Vol. 37. N5. Pp. 246–251.
20. Veprikova E.V., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. Study of Enterosorption Activity of Carbon Sorbents Based on Organosolvent Lignin of Fir Wood // Journal of Siberian Federal University-Chemistry. 2018. Vol. 11. N2. Pp. 249–261.
21. Карманов А.П., Кочева Л.С., Борисенков М.Ф. Химический состав и сорбционные свойства энтеросорбентов на основе лигнина // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. №1. С. 76–84.

Поступила в редакцию 15 сентября 2018 г.

После переработки 18 октября 2018 г.

Принята к публикации 26 декабря 2018 г.

Для цитирования: Карманов А.П., Канарский А.В., Канарская З.А., Кочева Л.С., Деркачева О.Ю., Семенов Э.И., Богданович Н.И. Физико-химическая характеристика и сорбционная способность биосинтетических полимеров на основе феруловой кислоты и кониферилового спирта в отношении микотоксина зеараленона // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 5–14. DOI: 10.14258/jcprm.2019024392.

Karmanov A.P.^{1*}, Kanarskiy A.V.², Kanarskaya Z.A.², Kocheva L.S.³, Derkacheva O.Yu.⁴, Semenov E.I.⁵, Bogdanovich N.I.⁶ PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS AND SORPTION CAPACITY OF BIOSYNTHETIC POLYMERS ON THE BASIS OF FERULIC ACID AND CONIFERYL ALCOHOL RESPECT TO ZEARELENONE MYCOTOXIN

¹ Institute of Biology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Kommunisticheskaya, 28, Syktyvkar, 167982 (Russia), e-mail: apk0948@yandex.ru

² Kazan National Research Technological University, ul. Karla Marxa, 68, Kazan, 420015 (Russia)

³ Institute of Geology, Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Pervomayskaya, 54, Syktyvkar, 167982 (Russia)

⁴ St. Petersburg State University of Industrial Technology and Design, ul. Ivana Chernykh, 4, St. Petersburg, 198095 (Russia)

⁵ Federal Center for Toxicological, Radiation and Biological Safety, Scientific City, 2, Kazan, 420075 (Russia)

⁶ Northern (Arctic) Federal University, nab. Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002 (Russia)

The data about the chemical structure of the polymers, synthesized by the method of fermentative dehydropolymerization of ferulic acid, and also coniferyl alcohol, are presented. It is established that the polyferulic acids have practically identical element composition, but they differ, according to data of IR- and NMR-¹³C-spectroscopy, in the quantitative content of phenol and carboxyl groups. A study of their adsorptivity with respect to zearalenone mycotoxin is carried out, and the characteristics of specific surface area and capillary-porous structure are established. The calculations of the correlation relationships between the adsorptivity and the parameters of surface-porous structure and chemical structure of different models indicate to the key role of the mechanisms of chemical adsorption, whereas the contribution of physical phenomena is not essential. It is shown that the polymer, synthesized from the coniferyl alcohol, is characterized by the highest indices of adsorption.

Keywords: zearalenone, ferulic acid, polyferulic acid, coniferyl alcohol, adsorption capacity.

References

1. Semenov E.I., Matrosova L.E., Tremasov M.Ya., Tarasova E.Yu., Kryuchkova M.A., Smolentsev S.Yu., Korosteleva V.P. *Res. J. of Pharma., Bio. and Chem. Sci.*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 1860–1868.
2. Solís-Cruz B., Hernandez-Patlnan D., Beyssac E., Latorre J.D., Hernandez-Velasco X., Merino-Guzman R., Tellez G., Lopez-Arellano R. *Polymers*, 2017, vol. 9, no. 10, p. 529.
3. Krol A., Pomastowski P., Rafinska K., Railean-Plugaru V., Walczak J., Buszewski B. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2018, vol. 410, no. 3, pp. 943–952.
4. Taheur F.B., Fedhila K., Chaieb K., Kouidhi B., Bakhrouf A., Abrunhosa L. *International journal of food microbiology*, 2017, vol. 251, pp. 1–7.
5. Kolosova A., Stroka J. *World Mycotoxin Journal*, 2011, vol. 4, no. 3, pp. 225–256.
6. Boudergue C., Burel C., Dragacci S. *EFSA Supporting Publications*, 2009, vol. 6, no. 9, 22E.
7. *Enterosorbtsiya* [Enterosorption], ed. N.A. Belyakov. Leningrad, 1991, 336 p. (in Russ.).
8. Llevot A., Grau E., Carlotti S., Grelier S., Cramail H. *Macromolecular rapid communications*, 2016, vol. 37, no. 1, pp. 9–28.
9. Ouimet M.A., Griffin J., Carbone-Howell A.L., Wu W.H., Stebbins N.D., Di R., Uhrich K.E. *Biomacromolecules*, 2013, vol. 14, no. 3, pp. 854–861.
10. Ouimet M.A., Faig J.J., Yu W., Uhrich K.E. *Biomacromolecules*, 2015, vol. 16, no. 9, pp. 2911–2919.
11. Barbara I., Flourat A.L., Allais F. *European Polymer Journal*, 2015, vol. 62, pp. 236–243.
12. Reano A.F., Pion F., Domenek S., Ducrot P.H., Allais F. *Green Chemistry*, 2016, vol. 18, no. 11, pp. 3334–3345.
13. Freudenberg K. *Science*, 1965, vol. 148, no. 3670, pp. 595–600.
14. Lastovskiy R.P. *Metody polucheniya khimicheskikh reaktivov i preparatov*. [Methods of obtaining chemical reagents and preparations]. Moscow, 1974, vol. 26, 351 p. (in Russ.).
15. Kalabin G.A., Kanitskaya L.V., Kushnarev D.F. *Kolichestvennaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov yego pererabotki*. [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and products of its processing]. Moscow, 2000, 408 p. (in Russ.).
16. Kanarskaya Z.A., Kanarskiy A.V., Semenov E.I., Karmanov A.P., Kocheva L.S., Bogdanovich N.I., Romanenko K.A. *Chemistry of natural compounds*, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 1073–1077.
17. Kanarskiy A.V., Karmanov A.P., Kanarskaya Z.A., Kocheva L.S., Semenov E.I., Bogdanovich N.I., Romanenko K.A., Ivleva A.R. *Russian Chemical Bulletin*, 2017, vol. 66, no. 11, pp. 2165–2172.
18. Kolomiyets S.N., Mel'nikov N.V. *Izvestiya Mezhdunarodnoy akademii agrarnogo obrazovaniya*, 2016, no. 30, pp. 127–130. (in Russ.).
19. Reshetnikov V.I. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2003, vol. 37, no. 5, pp. 246–251.
20. Veprikova E.V., Ivanov I.P., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. *Journal of Siberian Federal University-Chemistry*, 2018, vol. 11, no. 2, pp. 249–261.
21. Karmanov A.P., Kocheva L.S., Borisenkov M.F. *Butlerovskiye soobshcheniya*, 2016, vol. 45, no. 1, pp. 76–84. (in Russ.).

Received September 15, 2018

Revised October 18, 2018

Accepted December 26, 2018

For citing: Karmanov A.P., Kanarskiy A.V., Kanarskaya Z.A., Kocheva L.S., Derkacheva O.Yu., Semenov E.I., Bogdanovich N.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 5–14. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019024392.

* Corresponding author.