

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПЕКТИНОВ ЛЬНЯНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ  
НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ ФИТОСОРБЕНТОВ  
И КИНЕТИКУ АБСОРБЦИИ АЛКАЛОИДОВ**

**INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF FLAX AND VEGETABLE PECTINS  
ON THE FORMATION OF HYBRID PHYTOSORBENTS  
AND ON THE KINETICS OF ALKALOID ABSORPTION**

*C.B. АЛЕЕВА<sup>1</sup>, С.А. КОКШАРОВ<sup>2</sup>, Н.Л. КОРНИЛОВА<sup>1</sup>, Е.Н. НИКИФОРОВА<sup>1</sup>*

*S.V. ALEEVA<sup>1</sup>, S.A. KOKSHAROV<sup>2</sup>, N.L. KORNILOVA<sup>1</sup>, E.N. NIKIFOROVA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Ивановский государственный политехнический университет,  
<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново)

<sup>1</sup>Ivanovo State Polytechnic University,  
<sup>2</sup>G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo)

E-mail: svetlana19750710@gmail.com

*Одним из трендов современного технологического развития является расширение использования биорефайнинга растительного сырья для получения ценных продуктов с высокой добавленной стоимостью. Пектиновые вещества способны обеспечить эффективную защиту от поражения микотоксинами азаетероциклической природы. Свойства коммерческих препаратов яблочного и цитрусового пектина сопоставлены с характеристиками пектиновых субстратов, выделенных из разных растительных тканей льняного стебля, из оболочки семян льна, биомассы ревеня и банановой кожуры. Химическое состояние полимера оценено с применением методов ИК-спектроскопии и вискозиметрии. Обсуждаются подходы к моделированию строения полимерной цепи и межмолекулярных ассоциатов в пектинах разной природы. Для оценки структурной организации пектин-монтмориллонитных композитов использован метод рентгеноструктурного анализа. Кинетику сорбции модельного соединения (теофиллин) исследовали методом абсорбционной спектроскопии. Анализ кинетических кривых проведен с применением комплекса взаимодополняющих диффузионных и кинетических моделей сорбции. Полученные характеристики позволяют сопоставить препараты по скорости массопереноса в гидратной оболочке сорбирующего зерна и в его объеме. Рассчитаны значения константы скорости хемосорбции и предельной сорбционной емкости препа-*

*ратов. Получены зависимости для описания влияния химического строения пектинов на удельное связывание алкалоидов при прохождении пищи в двенадцатиперстной кишке и оптимизации их дозировки для предотвращения интоксикации сельскохозяйственных животных и человека.*

*One of the trends of modern technological development is the expansion of the use of biorefining of plant raw materials to obtain valuable products with high added value. Pectins of plant raw materials are able to provide effective protection against the toxicity of azaheterocyclic mycotoxins. The properties of commercial preparations of apple and citrus pectin are compared with the characteristics of pectin substrates isolated from various plant tissues of the flax stem, from the shell of flax seeds, from the biomass of rhubarb and banana peel. The chemical state of the polymer was evaluated using IR spectroscopy and viscometry methods. Approaches to modeling the structure of the polymer chain and intermolecular associates in pectins of different nature are discussed. The method of X-ray diffraction analysis is used to assess the structural organization of pectin-montmorillonite composites. The sorption kinetics of the model compound (theophylline) was studied with absorption spectroscopy. The analysis of kinetic curves was carried out using a complex of complementary diffusion models and kinetic models of sorption. The obtained characteristics allow us to compare the preparations by the rate of mass transfer in the hydrate shell of the sorbing grain and in its volume. The values of the chemisorption rate constant and the maximum sorption capacity of the preparations are calculated. Dependences are obtained that allow describing the effect of the chemical structure of pectins and optimizing their dosage for the purpose of intoxication of farm animals and humans.*

**Ключевые слова:** пектины, состав галактуронатных звеньев, надмолекулярная структура, монтмориллонит, интеркаляция, кинетика абсорбции алкалоидов.

**Keywords:** pectins, composition of galacturonate units, supramolecular structure, montmorillonite, intercalation, kinetics of alkaloid absorption.

Технологии биорефайнинга направлены на углубленную конверсию растительного сырья и отходов его переработки для получения широкого круга востребованных в разных областях промышленности и медицины химических веществ и биополимеров, включая препараты наноцеллюлозы и нанолигнина [1...3]. Одним из ценных полимерных компонентов растительных материалов является пектин, для промышленного производства которого традиционно используются отходы переработки яблок и цитрусовых [4]. Поиск альтернативных источников пектина и направлений его применения находится в центре внимания ученых и технологов [5].

Актуальность настоящего исследования обусловлена стремительным ростом количества выявляемых микотоксинов (МТ),

опасных для здоровья человека и сельскохозяйственных животных. В начале тысячелетия к их числу относили 300 соединений [6], 5 лет назад – почти 400 [7], а в данный момент – более 500 [8]. Наиболее распространенной мерой инактивации МТ является использование адсорбентов, выбор которых осуществляется с учетом полярности нейтрализуемых соединений. Однако методы предварительного сорбционного связывания оказываются неэффективными в случае загрязнения продуктов широкой группой МТ, относящихся к классу алкалоидов. Строение некоторых соединений данной группы показано на рис. 1 (I – эрготамин; II – рокефортин; III – паксиллин; IV –  $\beta$ -афлатрем; V – терпендол С; VI – лингбиатоксин; VII – сакситоксин; VIII – анатоксин-а).

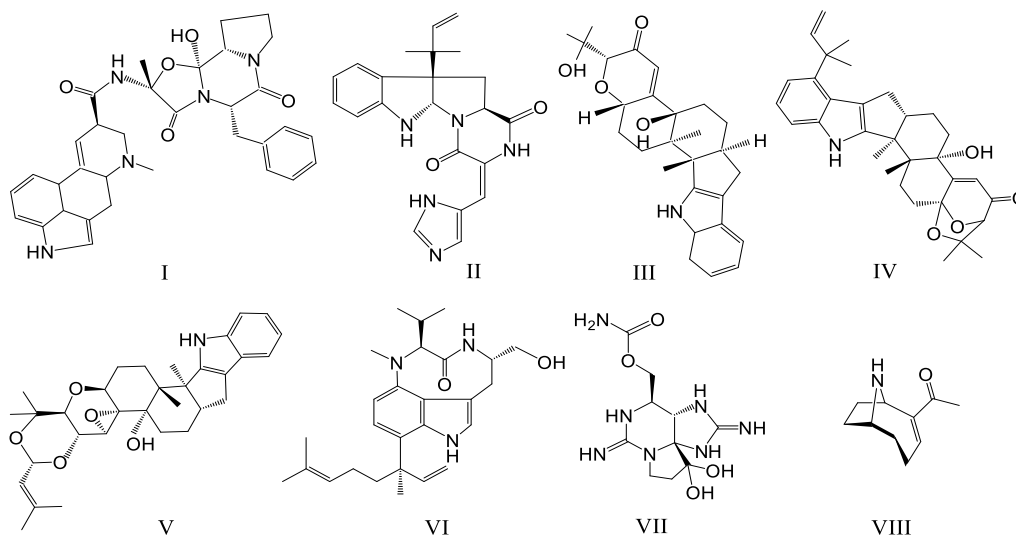


Рис. 1

Соединения I, II входят в число МТ, на содержание которых в кормах и продуктах питания в России введены нормативные ограничения [9]. Недавно выявлена большая группа производных индол-терпена (III–V) с разными формами треморгенного и нейротоксичного действия [10]. Широкий набор алкалоидов присутствует среди метаболитов токсигенных видов цианобактерий – сине-зеленых водорослей, вызывающих цветение водоемов [11]. Многие цианотоксины (VI–VIII) накапливаются в рыбе и моллюсках, представляя опасность в микро- и наномолярных концентрациях. Приведенные на рис. 1 формулы азагетероциклических соединений поясняют невозможность их предварительного сорбционного блокирования, поскольку при попадании в сильноокислую среду желудка они подвергаются реакции протонирования, обретают растворимость и без помех всасываются в стенки тонкого кишечника.

Эффективным средством связывания протонированных соединений являются пектинсодержащие растительные сорбенты [12, 13]. При разработке перспективных биодобавок для уменьшения негативного влияния МТ на работу внутренних органов животных и человека учитывается устойчивость пектиновых веществ к энзимолиту, что обуславливает их прохождение по пищеварительной системе транзитом [14, 15].

Основная сложность иммобилизации протонированных МТ заключается в том,

что пектины малоактивны в сильноокислой среде желудка (рН 1,5–2,5) в связи с подавлением диссоциации карбоксильных групп галактуронатного звена. Связывание алкалоидов необходимо провести за время прохождения пищи (кормовой массы) в дуоденальной зоне кишечника (двенадцатиперстная кишка) с благоприятным уровнем рН от 4,5 до 6,8 ед. Однако длина этого отдела кишечника у человека составляет всего 25–30 см, у коров – 120 см, а длительность сорбции не превышает 20 мин для человека и 30 мин для крупного рогатого скота.

Состояние пектиновых веществ в структуре растительных тканей можно охарактеризовать как трехмерную сетку, в которой соседние макромолекулы сшиты ионами  $Ca^{2+}$  в блоки, получившие образное наименование “egg-box” (яичный лоток) [16], а отходящие от них гибкие сегменты оплетают ортогонально ориентированные микрофибриллы целлюлозы с примыкающими к ним макромолекулами гелицеллюлоз. Размеры ячеек в надмолекулярной структуре пектинов определяются толщиной микрофибриллярных пучков, а плотность образования межмолекулярных сшивок обусловлена содержанием звеньев в кальций-пектатной форме.

При расщеплении клетчатки в ходе пищеварительного процесса пектин сохраняет нативную блочно-ячеистую структуру. Для ее изучения при выделении пектинов из растительного сырья мы использу-

ем метод энзимной деструкции их полимерного окружения и экстракцию дистиллированной водой с наложением ультразвуковой кавитации [17]. Идентификацию продуктов методом ИК-спектроскопии, сопоставление их химического строения и сорбционных свойств проводим в сравнении с коммерческими образцами яблочного и цитрусового пектина.

К числу широко применяемых средств блокирования МТ, принадлежащих к классу поликетидов, относятся алюмосиликатные сорбенты [18]. Для расширения спектра их применения актуален поиск методов повышения прочности сорбционных взаимодействий с токсинами в катионной форме. Перспективы данного направления могут быть реализованы за счет создания интеркалированных полимерсиликатных систем. Предпосылками для углубленного исследования этих процессов являются ранее установленные факты [19, 20] взаимного усиления действия компонентов пектин-монтмориллонитных комплексов в отношении неорганических и органических поллютантов.

В предыдущих исследованиях [21, 22] мы показали наличие взаимосвязи между химическим строением пектинов разной растительной природы и проявляемой ими сорбционной способностью в отношении катионных поллютантов. Цель настоящей работы состоит в систематизации данных о свойствах пектиновых веществ из нетрадиционного растительного сырья, в выявлении особенностей их сетчатой надмолекулярной структуры и ее влияния на формирование гибридных комплексов с монтмориллонитом, а также в экспериментальном и аналитическом исследовании закономерностей рН-регулируемого сорбционного связывания модельного алкалоида.

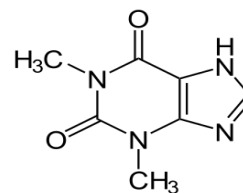
#### *Материалы и методы*

Исследования проведены с использованием восьми разновидностей пектиновых препаратов, в том числе коммерческих образцов яблочного (P<sub>A</sub>) и цитрусового (P<sub>C</sub>) пектина и полиуронидов, выделенных из альтернативного растительного сырья: P<sub>R</sub> – листья ревеня; P<sub>B</sub> – банановая кожура; P<sub>FF</sub> – льняное волокно; P<sub>FL</sub> – паренхима льна;

P<sub>FX</sub> – ксилема льна; P<sub>FS</sub> – оболочка семян льна (отруби). Условия выделения пектинов описаны в работах [17, 23...25].

Препарат монтмориллонита (Mt) приобретен у Sigma-Aldrich (США). Условия получения пектин-монтмориллонитных композитов описаны в работах [19, 25].

В качестве модельного азаетероциклического соединения использовали теофиллин в фармацевтической форме (производитель АО «Валента Фарм», Москва). Препарат имеет следующее строение:



(IX)

Количественное определение содержания в пектине галактуронатных звеньев в незамещенной (H), метоксилированной (M) и кальций-пектатной (K) формах осуществляли методом ИК-Фурье спектроскопии полимерных пленок в соответствии с ранее описанной методикой эксперимента [26].

Определение молекулярной массы пектинов осуществляли вискозиметрическим методом с использованием термостатируемого вискозиметра Уббелоде после предварительной декальцификации для разрушения межмолекулярных ассоциатов [17].

Исследование сорбционного связывания теофиллина проведено классическим методом сорбции из ограниченного объема в статических условиях при температуре 40 °С и регулируемых значениях рН 2,0 и 5,6 ед., моделирующих протекание процессов соответственно в желудке и дуоденальной зоне кишечника [23, 25]. Изменение концентрации теофиллина во время сорбционного эксперимента фиксировали на спектрофотометре при длине волны 270 нм.

Анализ кинетики сорбции теофиллина проведен с использованием диффузионных моделей Бойда, Морриса-Вебера и гелевой диффузии, а также кинетических моделей псевдо-первого порядка Лагергрена и псевдо-второго порядка Хо и Маккея, описание которых приведено в работе [27].

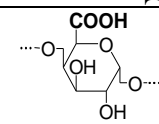
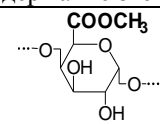
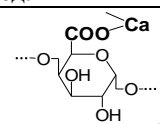
### Результаты и обсуждение

Основными показателями химического строения пектинов для моделирования их надмолекулярной структуры являются приведенные в табл. 1 данные соотношения незамещенной (Н), метоксилированной (М) и кальций-пектатной (К) форм звеньев, а также молекулярной массы (Мм) и степени полимеризации (СП).

Представленные данные демонстрируют, что состав звеньев в гомогалактуронатных доменах существенно различается в пектинах не только из разных ботанических источников, но и из разных растительных

тканей, например, в стебле льна-долгунца. Пониженный уровень Мм и СП для образца Р<sub>С</sub> отражает деструкцию полимера в условиях промышленных способов выделения пектина [17]. Аналогично различие в значениях показателей для образцов Р<sub>FR</sub> и Р<sub>FF</sub> связано с протеканием при луговом расстиле льносоломы расщепления пектинов в клетках паренхимы, окружающей лубоволокнистые пучки. Наибольший размер макромолекул зафиксирован для пектинов ксилемы – древесной части льняного стебля.

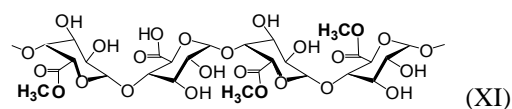
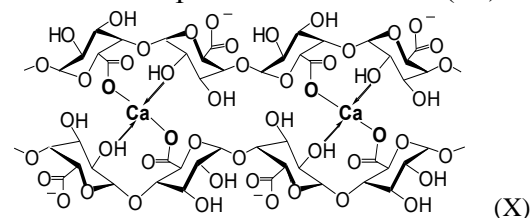
Таблица 1

Образец пектина	Долевое содержание звеньев, отн. ед.			Мм, кДа	СП
	 символы: H; ○	 символы: M; ⊖	 символы: K; ●		
Р <sub>A</sub>	0,31	0,50	0,19	36,9 ± 0,9	192 ± 5
Р <sub>С</sub>	0,15	0,65	0,20	13,0 ± 0,6	68 ± 3
Р <sub>B</sub>	0,16	0,61	0,23	64,2 ± 0,4	365 ± 2
Р <sub>R</sub>	0,28	0,53	0,19	23,3 ± 0,6	120 ± 3
Р <sub>FF</sub>	0,30	0,55	0,15	81,5 ± 3,4	425 ± 17
Р <sub>FP</sub>	0,22	0,58	0,20	29,1 ± 0,5	150 ± 3
Р <sub>FX</sub>	0,27	0,37	0,36	151,6 ± 1,9	790 ± 10
Р <sub>FS</sub>	0,56	0,34	0,10	21,1 ± 0,4	110 ± 2

В пищевой индустрии основное внимание уделяется содержанию *M*-звеньев с подразделением пектинов на низко- и высокометоксилированные, когда доля *M*-формы соответственно меньше или больше половины. Мы акцентируем внимание на важной роли *K*-звеньев, которые обуславливают структуру зерен ассоциированного полимера, образующихся как при экстракционном выделении препаратов пектина, так и естественным путем в процессе пищеварения.

Специфика формирования межмолекулярных ассоциатов в тканях растений и их разрушения при выделении пектинов детально рассмотрена ранее [17, 23]. В основе моделирования блочно-ячеистой структуры ассоциатов лежат следующие исходные постулаты. Звено в *K*-форме не может находиться индивидуально в составе гибкого сегмента ячейки, поскольку ион Ca<sup>2+</sup> взаимодействует одновременно с двумя

карбоксильными группами в соседних макромолекулах. Одинарная сшивка цепей неустойчива, и стабильное конформационное образование “egg-box” возникает только при наличии нескольких мостиков в соседних звеньях [16]. В формировании блока участвуют как минимум четыре звена (по два в каждой цепи), создающие пару в *K*- и *H*-формах (X). Единичное (непаренное) *H*-звено может присутствовать в составе гибких ответвлений только в окружении метоксилированных остатков (XI):



Наиболее вероятную компоновку звеньев в ассоциатах прокомментируем на примере образца  $P_R$  [25]. При СП = 120 (табл. 1) макромолекула имеет совокупный состав звеньев  $K_{24}H_{32}M_{64}$  при следующем их распределении  $[(K_3H_2)(M_8H_2)]_8$ . То есть каждая цепочка проходит через 8 блоков, которые состоят из трех  $K$ -звеньев и двух встроенных между ними  $H$ -звеньев. Блоки разделены ответвлениями из восьми  $M$ -звеньев с двумя встроенными  $H$ -звеньями.

В табл. 1 звеньям в  $K$ -,  $H$ -, и  $M$ -формах присвоены графические символы, используемые на рис. 2 для визуализации наиболее вероятного формирования сшивающих блоков и ответвлений в сетчатой структуре  $P_R$  (а) и  $P_C$  (б).

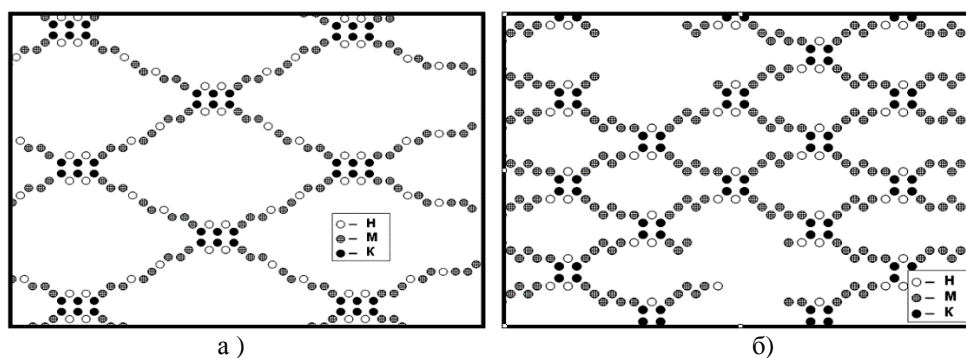
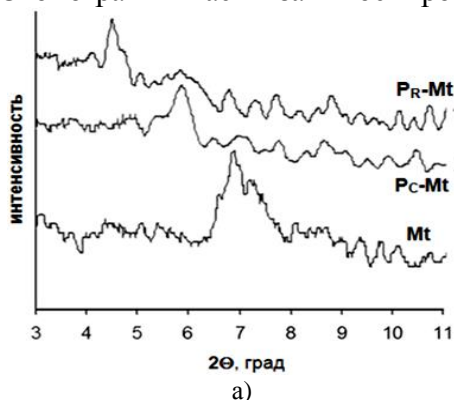


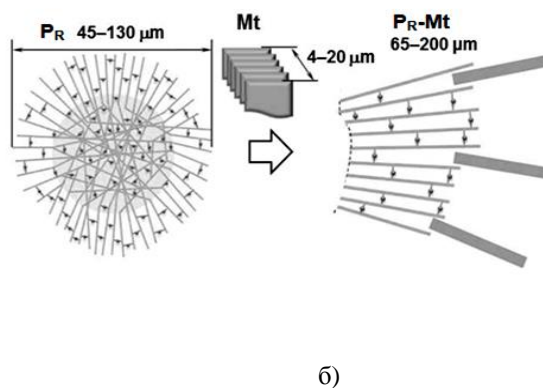
Рис. 2

При получении комплексов пектина с монтмориллонитом ( $P_R$ -Mt) проводили предварительное насыщение минерала водой [19, 25], что обеспечило подвижность его слоистой структуры. При введении в кашу Mt сухого пектина происходит перераспределение влаги, но ее количества недостаточно для полной гидратации фазы пектина. Это ограничивает взаимное про-



а)

никновение фаз и сохраняет активное состояние внутреннего объема межслоевых пространств Mt. Возможность интеркаляции в бикомпонентных системах подтверждают результаты рентгеноструктурных исследований исходного Mt и образцов  $P_C$ -Mt и  $P_R$ -Mt в соотношении 90:10 (рис.3, а).



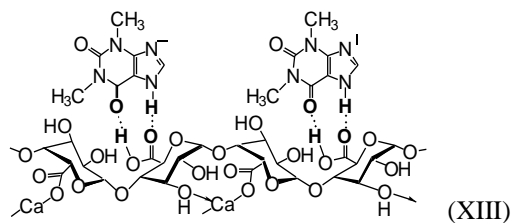
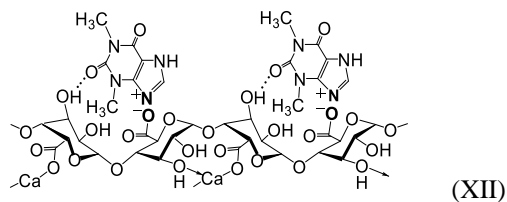
б)

Рис. 3

Смещение пика базального рефлекса в сторону меньших углов дифракции  $2\Theta$  в присутствии  $P_R$  отражает увеличение межплоскостного расстояния между кремний-кислородными слоями  $Mt$  с 1,28 до 1,96 нм, т. е. толщина межслоевых пространств возрастает с 0,32 нм до 1,0 нм. Смещение максимума дифракции  $2\Theta \rightarrow 5,9$  град на рентгенограмме образца  $P_C$ - $Mt$  характеризует увеличение толщины галереи до 0,6 нм.

Различия в эффекте интеркаляции согласуются со спецификой структуры полимеров. Наличие  $H$ -звеньев с диссоциирующим карбоксилем в гибких сегментах  $P_R$  (рис. 2, а) обуславливает проявление сил электростатического отталкивания между этими участками макромолекул. Интеркаляция напряженных концевых фрагментов в структуру набухшего  $Mt$  (рис. 3, б) обеспечивает после удаления влаги фиксацию слоистого минерала в более раздвинутом состоянии, чем при введении малонапряженных периферийных участков в макромолекулах  $P_C$ .

При исследовании кинетики иммобилизации  $MT$  учитываем, что в гранулах пектина и в частицах гибридных композитов для взаимодействия с теофиллином доступны все  $H$ -звенья, в т. ч. в составе сшивающих блоков. В умеренно кислой среде в дополнение к ионным взаимодействиям положение сорбата фиксируется водородной связью с гидроксилом соседнего галактуронатного звена (XII). В сильнокислой среде сорбция проходит за счет образования водородных связей с недиссоциированной  $-COOH$  группой (XIII).



На рис. 4 продемонстрировано различие проявляемой сорбционной активности препаратов на примере образцов  $P_C$  и  $P_R$  пектинов и их композитов с содержанием  $Mt$  10 мас. %.

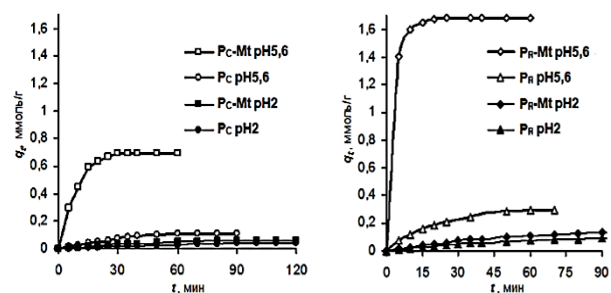


Рис. 4

При анализе кинетики сорбции важно учитывать, что растворы пектинов представляют собой коллоидные системы, в которых массоперенос подразделяется на стадии внешней диффузии к поверхности частиц и внутренней диффузии в структуре набухшего зерна. Описание сорбционных кривых в рамках диффузионных моделей Бойда, Морриса-Вебера и гелевой диффузии позволяет провести количественное сравнение препаратов пектина по показателям длительности  $t_1$  и степени достижения равновесия  $F_1$  на стадии внешедиффузионного лимитирования, констант скорости диффузии  $k_{D1}$  и  $k_{D2}$  на 1-й и 2-й стадиях массопереноса, эффективного коэффициента диффузии  $D$  в структуре набухшего зерна. В табл. 2 сопоставлены диффузионные параметры сорбции теофиллина образцами пектина (40 °C, pH 5,6).

Таблица 2

Пек-тин	Модель внешней диффузии Бойда		Модель Морриса-Вебера (ммоль г <sup>-1</sup> мин <sup>-0,5</sup> )		Модель гелевой диффузии $D \cdot 10^{11}$ , м <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>
	$t_1$ , мин	$F_1 = q_e/q_t$	$k_{D1} \cdot 10^2$	$k_{D2} \cdot 10^2$	
$P_A$	25	0,42	3,22	2,73	1,07
$P_C$	25	0,48	1,55	1,29	1,15
$P_{Rh}$	15	0,54	4,96	3,87	5,11
$P_{FF}$	15	0,66	5,11	4,06	4,50
$P_{FP}$	10	0,42	3,22	2,61	1,02
$P_{FX}$	15	0,33	2,67	2,17	0,27
$P_{FS}$	20	0,86	11,19	5,37	7,25

Диффузионное торможение сорбции, характерное для базовых образцов  $P_A$  и  $P_C$ ,

может быть существенно снижено при использовании препаратов с более рыхлой надмолекулярной структурой. Наилучшие результаты получены для  $P_R$ ,  $P_{FF}$  и  $P_{FS}$ . Значения параметра  $t_1$  свидетельствуют, что более половины и даже 86 % от уровня равновесной сорбционной емкости  $q_e$  может быть реализовано за время прохождения дуоденальной зоны кишечника. Сопоставление значений констант  $k_{D1}$  и  $k_{D2}$  отражает синхронное ускорение стадий внешней и внутренней диффузии, а величина коэффициента  $D$  демонстрирует повышение диффузионной проницаемости набухших частиц в препаратах  $P_R$ ,  $P_{FF}$  и  $P_{FS}$  в 4–6,5 раза относительно базовых образцов.

Установлено, что кинетику сорбционного взаимодействия при pH 2 адекватно описывает модель псевдо-первого порядка (ППП), а при pH 4,5–6,5 – модель псевдо-второго порядка (ПВП). Анализ позволяет определить величину предельной сорбционной емкости субстрата  $q_e^*$  и констант скорости сорбции  $k_1$  и  $k_2$ , которые приведены в табл. 3 для полимерных и гибридных сорбентов.

Т а б л и ц а 3

Сорбент	Модель ППП pH 2 $k_1 \cdot 10^3$ , мин <sup>-1</sup>	Модель ПВП pH 5,6	
		$k_2$ , г·ммоль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$q_e^*$ , ммоль·г <sup>-1</sup>
$P_C$	6,0	0,07	0,12
$P_A$	6,1	0,13	0,21
$P_{FX}$	0,4	0,05	0,13
$P_B$	2,1	0,09	0,14
$P_{FP}$	4,8	0,13	0,27
$P_{FF}$	6,4	0,13	0,37
$P_R$	19,0	0,17	0,31
$P_{FS}$	1,7	0,20	0,68
$P_C$ -Mt 90:10	9,0	0,14 (0,24)	0,70
$P_{FP}$ -Mt 80:20	11,0	0,37	1,44
$P_R$ -Mt 90:10	36,0	0,48 (0,97)	1,69
$P_{FF}$ -Mt 80:20	18,0	0,54	1,85

Коммерческие препараты  $P_C$  и  $P_A$  не отличаются высокой сорбционной емкостью в отношении модельного алкалоида. Данные для  $P_B$  и  $P_{FX}$  демонстрируют сложность улучшения результатов. Вместе с тем на примере других пектиновых субстратов показана возможность превышения уровня базовых препаратов. Хорошие перспективы

для создания специализированных энтеросорбентов демонстрирует пектин ревеня – огородной культуры, произрастающей на территории центральных регионов России и относящейся к группе съедобных растений, а также пектин льняных отрубей, являющихся крупнотоннажными отходами при производстве льняного масла.

Для совокупности исследуемых пектиновых субстратов выявлена корреляционная зависимость уровня предельной сорбционной емкости от соотношения форм галактуронатных звеньев:

$$q_e^* = 0,00887 + 1,1289H - 0,1022K - 0,1417Mg = 0,9365 \cdot (1)$$

В структуре гибридных сорбентов частицы интеркалированного Mt являются своеобразным концентратом, повышающим содержание сорбата во внешней среде для пектинового ядра, что в 2–4 раза интенсифицирует связывание теofilлина на адсорбционных центрах пектина, обеспечивая прирост  $q_e^*$  в 5–6 раз.

В табл. 3 в скобках приведены значения  $k_2$  для эксперимента, моделирующего предварительное прохождение желудка (pH 2, 120 мин) с последующим анализом кинетики сорбции при pH 5,6. В этих условиях величина сорбционной емкости не меняется, но 2-кратное ускорение сорбционного процесса подтверждает значимость предварительного концентрирования алкалоида в межслоевых пространствах интеркалированного алюмосиликата до перехода в дуоденальную зону кишечника.

Результаты исследования обладают практической ценностью. Представленные в табл. 3 сорбционные характеристики позволяют рассчитать величину удельного связывания алкалоидов  $q_\tau$  с учетом времени прохождения пищи (кормовой массы) на участке двенадцатиперстной кишки в организме человека или сельскохозяйственных животных ( $\tau$ , мин):

$$q_\tau = \tau / \left( \frac{1}{k_2 q_e^{*2}} + \frac{\tau}{q_e^*} \right). \quad (2)$$

Уравнение (2) применимо для обоснования дозировки имеющихся видов пек-



тинсодержащих энтеросорбентов и фитопрепаратов для профилактики неблагоприятного воздействия азаетероциклических МТ.

## ВЫВОДЫ

Сформированы методологические основы для оценки технологической пригодности растительного сырья, включая отходы льнопереработки, при создании пектинсодержащих энтеросорбентов и кормовых добавок, обеспечивающих эффективную защиту от поражения азаетероциклическими МТ. Исходными характеристиками пектиновых веществ являются данные о соотношении форм галактуронатных звеньев и степени полимеризации индивидуальных макромолекул.

Критериями оценки эффективности действия препаратов в сравнении с коммерческими образцами яблочного и цитрусового пектина являются параметры диффузионных моделей Бойда, Морриса-Вебера и гелевой диффузии, а также значения константы скорости сорбции и предельной сорбционной емкости, рассчитываемые с применением адекватных кинетических моделей.

По результатам сопоставления выявлена низкая сорбционная активность пектинов банановой кожуры и ксилемы льна, а также перспективность создания полимерных и пектин-монтмориллонитных энтеросорбентов на основе пектинов лубяной части льняного стебля, оболочки семян льна и биомассы ревеня.

Получено корреляционное соотношение для прогнозирования уровня предельной сорбционной емкости пектинов, исходя из соотношения галактуронатных звеньев в незамещенной, метоксилированной и кальций-пектатной формах. Предложена зависимость для расчета удельного связывания алкалоидов при прохождении пищи в двенадцатиперстной кишке человека и сельскохозяйственных животных.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Postek M.T., Poster D.L. Update on bio-refining and nanocellulose composite materials manu-

facturing // Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. – 2017, 10354, 103540H. – <https://doi.org/10.1117/12.2275237>

2. Miltner M., Beisl S., Miltner A. et al. Application of membrane separation for cleaning and concentration of nanolignin suspensions in a biorefinery environment // Chem. Eng. Tran. 2019, 76. 133...138. – <https://doi.org/10.3303/CET1976023>

3. Аким Э.Л. Биорефайнинг древесины // Химические волокна. 2016. №3. С. 14...18. – <https://doi.org/10.1007/s10692-016-9765-7>

4. Ciriminna R., Fidalgo A.M.A., Scurria A. et al. Pectin: New science and forthcoming applications of the most valued hydrocolloid // Food Hydrocoll. 2022, 127, 107483. – <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107483>.

5. Freitas C.M.P., Coimbra J.S.R., Souza V.G.L. et al. Structure and applications of pectin in food, biomedical, and pharmaceutical industry: A review // Coatings. 2021, 11, 8. 922. – <https://doi.org/10.3390/coatings11080922>

6. Ахмадышин Р.А., Канарский А.В., Канарская З.А. Микотоксины – контаминанты кормов // Вестник Казанского технол. ун-та. 2007. № 2. С. 88...103.

7. Gruber-Dorminger C., Novak B., Nagl V. et al. Emerging mycotoxins: beyond traditionally determined food contaminants // J. Agric. Food Chem. 2017, 65, 33. 7052...7070. – <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03413>

8. Chatterjee S., Dhole A., Krishnan A.A. et al. Mycotoxin monitoring, regulation and analysis in India: A success story // Foods. 2023, 12, 4. 705. – <https://doi.org/10.3390/foods12040705>

9. Tutelyan V. Deoxynivalenol in cereals in Russia // Toxicol. Lett. 2004, 153. 173...179. – <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2004.04.042>

10. Kozak L., Szilágyi Z., Tóth L. et al. Tremorgenic and neurotoxic paspaline-derived indole-diterpenes: biosynthetic diversity, threats and applications // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2019, 103. 1599...1616. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-09594-x>

11. Сухаревич В.И., Поляк Ю.М. Глобальное распространение цианобактерий: Причины и последствия (обзор) // Биология внутренних вод. 2020. №6. С. 562...572. – <https://doi.org/10.31857/S0320965220060170>

12. Tomczak E., Tosik P. Sorption equilibrium of azo dyes direct orange 26 and reactive blue 81 onto a cheap plant sorbent // Ecol. Chem. Eng. S. 2014, 21. 435...445. – <https://doi.org/10.2478/eces-2014-0032>

13. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Bimodification of flax fibrous materials for increase of sorption to organic compounds // Intern. J. Chem. Eng. 2019, 4137593. – <https://doi.org/10.1155/2019/4137593>

14. Adumhatcharaphon S., Petchkongkaew A., Greco D. et al. The effectiveness of durian peel as a multi-mycotoxin adsorbent // Toxins. 2020, 12, 108. – <https://doi.org/10.3390/toxins12020108>

15. Shanab O., Abdeen A., Abdelkader A. Arabic gum could alleviate the aflatoxin B1- provoked hepatic injury in rat: The involvement of oxidative stress, in-

flammatory, and apoptotic pathways // *Toxins*. 2022, 14, 605. – <https://doi.org/10.3390/toxins14090605>

16. *Morris E.R., Powell D.A., Gidley M.J. et al.* Conformations and interactions of pectins: Polymorphism between gel and solid states of calcium polygalacturonate // *J. Mol. Biol.* 1982, 155, 517...531. – [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(82\)90484-3](https://doi.org/10.1016/0022-2836(82)90484-3)

17. *Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. et al.* Supramolecular structure of banana peel pectin and its transformations during extraction by acidic methods // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 242, 2. 124616. – <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124616>

18. *Wang M., Hearon S., Phillips T.D.* A high capacity bentonite clay for the sorption of aflatoxins // *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*. 2019, 37, 1662493. – <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1662493>

19. *Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокишаров С.А.* Роль пектиновых веществ в структурной организации гибридного сорбента льноволокно-монтмориллонит // *ЖПХ*. 2018, 91, 1. 98...103. – <https://doi.org/10.1134/S1070427218010147>

20. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* Preparation of hybrid polymer-inorganic chelators based on pectin and montmorillonite // *Key Eng. Mat.* 2019, 816. 333...338. – <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.816.333>

21. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* Description of adsorption interactions of lead ions with functional groups of pectin-containing substances // *J. Mol. Liq.* 2019, 283. 606...616. – <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.109>

22. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокишаров С.А.* Выявление закономерностей сорбционного поглощения ионов кадмия пектиновыми веществами из водных растворов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021, 57, 1. 41...49. – <https://doi.org/10.31857/S0044185621010034>

23. *Кокишаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В.* Влияние строения пектиновых веществ льняных кормовых добавок на абсорбционное связывание азаетероциклических микотоксинов // *Рос. хим. журнал*. – 2021, 65, 1. 12...35. – <https://doi.org/10.6060/rcj.2021651.2>

24. *Кокишаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В.* Кинетика сорбции теофиллина в гидрогелях пектинов с различающимися структурными свойствами // *ЖФХ*. 2022, 96, 4. 562...569. – <https://doi.org/10.31857/S0044453722040161>

25. *Kornilova N., Koksharov S., Aleeva S. et al.* Enterosorbents based on rhubarb biomass with a hybrid polymer-inorganic coating for the inhibition of azaheterocyclic mycotoxins // *Coatings*. 2023, 13, 4, 684. – <https://doi.org/10.3390/coatings13040684>

26. *Алеева С.В., Чистякова Г.В., Лепилова О.В. и др.* Влияние состояния карбоксильных групп пектина на сорбционное связывание ионов меди // *ЖФХ*. 2018, 92, 8. 1308...1315. – <https://doi.org/10.7868/S0044453718080162>

27. *Кокишаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. и др.* Влияние гидродинамических условий синтеза гидроколлоидов альгината натрия и папаина на сорбционные свойства биокомпозита // *Коллоидный журнал*. 2023, 85, 4. 511...525. – <https://doi.org/10.31857/S0023291223600244>

## REFERENCES

1. *Postek M.T., Poster D.L.* Update on Bio-Refining and Nanocellulose Composite Materials Manufacturing // *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 2017, 10354. 103540H. – <https://doi.org/10.1117/12.2275237>

2. *Miltner M., Beisl S., Miltner A. et al.* Application of membrane separation for cleaning and concentration of nanolignin suspensions in a biorefinery environment // *Chem. Eng. Tran.* – 2019, 76. 133...138. – <https://doi.org/10.3303/CET1976023>

3. *Akim E.L.* Biorefining of wood // *Fibre Chemistry*. – 2016, 3. 14...18. – <http://doi.org/10.1007/s10692-016-9765-7>

4. *Ciriminna R., Fidalgo A.M.A., Scurria A. et al.* Pectin: New science and forthcoming applications of the most valued hydrocolloid // *Food Hydrocoll.* 2022, 127, 107483. – <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.107483>

5. *Freitas C.M.P., Coimbra J.S.R., Souza V.G.L. et al.* Structure and applications of pectin in food, biomedical, and pharmaceutical industry: A review // *Coatings*. 2021, 11, 8. 922. – <https://doi.org/10.3390/coatings11080922>

6. *Akhmadyshin R.A., Kanarsky A.V., Kanarskaya Z.A.* Mycotoxins – feed contaminants // *Bulletin of Kazan Technological University*. 2007, 2. 88...103.

7. *Gruber-Dorninger C., Novak B., Nagl V. et al.* Emerging mycotoxins: beyond traditionally determined food contaminants // *J. Agric. Food Chem.* 2017, 65, 33. 7052...7070. – <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03413>

8. *Chatterjee S., Dhole A., Krishnan A.A. et al.* Mycotoxin monitoring, regulation and analysis in India: A success story // *Foods*. 2023, 12, 4. 705. – <https://doi.org/10.3390/foods12040705>

9. *Tutelyan V.* Deoxynivalenol in cereals in Russia // *Toxicol. Lett.* 2004, 153. 173...179. – <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2004.04.042>

10. *Kozak L., Szilágyi Z., Tóth L. et al.* Tremorgenic and neurotoxic paspaline-derived indole-diterpenes: biosynthetic diversity, threats and applications // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2019, 103. 1599...1616. – <https://doi.org/10.1007/s00253-018-09594-x>

11. *Sukharevich V.I., Polyak Y.M.* Global occurrence of cyanobacteria: causes and effects (Review) // *Inland Water Biology*. 2020, 6. 562...572. – <https://doi.org/10.31857/S0320965220060170>

12. *Tomczak E., Tosik P.* Sorption equilibrium of azo dyes direct orange 26 and reactive blue 81 onto a cheap plant sorbent // *Ecol. Chem. Eng. S.* 2014, 21. 435...445. – <https://doi.org/10.2478/eces-2014-0032>

13. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova, O.V.* Biomodification of flax fibrous materials for increase of sorption to organic compounds // *Intern. J. Chem. Eng.* 2019, 4137593. – <https://doi.org/10.1155/2019/4137593>

14. *Adunphatcharaphon S., Petchkongkaew A., Greco D. et al.* The effectiveness of durian peel as a multi-mycotoxin adsorbent // *Toxins*. 2020, 12, 108. – <https://doi.org/10.3390/toxins12020108>
15. *Shanab O., Abdeen A., Abdelkader A.* Arabic gum could alleviate the aflatoxin B1- provoked hepatic injury in rat: The involvement of oxidative stress, inflammatory, and apoptotic pathways // *Toxins*. 2022, 14, 605. – <https://doi.org/10.3390/toxins14090605>
16. *Morris E.R., Powell D.A., Gidley M.J. et al.* Conformations and interactions of pectins: Polymorphism between gel and solid states of calcium polygalacturonate // *J. Mol. Biol.* 1982, 155, 517...531. – [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(82\)90484-3](https://doi.org/10.1016/0022-2836(82)90484-3)
17. *Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. et al.* Supramolecular structure of banana peel pectin and its transformations during extraction by acidic methods // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023, 242, 2. 124616. – <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124616>
18. *Wang M., Hearon S., Phillips T.D.* A high capacity bentonite clay for the sorption of aflatoxins // *Food Additives and Contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*. 2019, 37, 1662493. – <https://doi.org/10.1080/19440049.2019.1662493>
19. *Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A.* Role of pectin substances in the structural organization of the flax fiber-montmorillonite hybrid sorbent // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018, 91, 1. 90...95. – <https://doi.org/10.1134/S1070427218010147>
20. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* Preparation of hybrid polymer-inorganic chelators based on pectin and montmorillonite // *Key Eng. Mat.* 2019, 816. 333...338. – <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.816.333>
21. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* Description of adsorption interactions of lead ions with functional groups of pectin-containing substances // *J. Mol. Liq.* 2019, 283. 606...616. – <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.03.109>
22. *Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A.* Revealing the regularities of sorption binding of cadmium ions by pectin substances from aqueous solutions // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021, 57, 1. 37...44. – <https://doi.org/10.1134/S2070205121010032>
23. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* The influence of the structure of pectin substances of flax fodder supplements on absorption binding of azaheterocyclic mycotoxins // *Russ. J. Gen. Chem.* 2021, 91, S1. S60...S83. – <https://doi.org/10.1134/S1070363221130399>
24. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* Kinetics of the sorption of theophylline in pectin hydrogels with different structural properties // *Russ. J. Phys. Chem.* 2022, 96, 4. 773...780. – <https://doi.org/10.1134/S003602442204015X>
25. *Kornilova N., Koksharov S., Aleeva S. et al.* Enterosorbents based on rhubarb biomass with a hybrid polymer-inorganic coating for the Inhibition of azaheterocyclic mycotoxins // *Coatings*. 2023, 13, 4, 684. – <https://doi.org/10.3390/coatings13040684>
26. *Aleeva S.V., Chistyakova G.V., Lepilova O.V. et al.* Effect of the state of carboxyl groups of pectin on the sorption binding of copper ions // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018, 92, 8. 1583...1589. – <https://doi.org/10.1134/S0036024418080022>
27. *Koksharov S.A., Lepilova O.V., Aleeva S.V. et al.* Effect of the hydrodynamic conditions for sodium alginate-papain colloidal system synthesis on the sorption properties of the biocomposite // *Colloid Journal*. 2023, 85, 4. 590...604. – <https://doi.org/10.1134/S1061933X23600409>

Рекомендована кафедрой материаловедения, товароведения, стандартизации и метрологии ИВГПУ. Поступила 04.10.23.